

Université de Montréal

Modification de nanoparticules d'argent par jet de plasma à la pression atmosphérique

Par

Julien Trahan

Département de Physique

Faculté des Arts et Sciences

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de

Maître ès sciences (M.Sc.)

en Physique

Mai 2022

© Julien Trahan, 2022

Université de Montréal
Faculté des Arts et Sciences

Ce mémoire intitulé

Modification de nanoparticules d'argent par jet de plasma à la pression atmosphérique

Présenté par

Julien Trahan

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes

Ahmad Hamdan

Président-rapporteur

Luc Stafford

Directeur de recherche

François Schiettekatte

Membre du jury

Résumé

Grace à leurs propriétés électriques, antimicrobiennes et plasmoniques tout à fait exceptionnelles, les nanoparticules d'argent présentent un vif intérêt pour plusieurs secteurs technologiques. Selon l'application envisagée, il peut néanmoins être souhaitable d'ajuster certaines de ces caractéristiques. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de maîtrise est d'explorer la possibilité de modifier des films de nanoparticules d'argent en balayant la surface avec un jet de plasma hors équilibre thermodynamique dans l'argon à la pression atmosphérique. En ayant recours à un champ électrique de haute fréquence (2450 MHz) pour la production du plasma d'argon ouvert à l'air ambiant, les températures des espèces neutres obtenues par spectroscopie optique d'émission peuvent atteindre 1500-2000 K selon les conditions opératoires, permettant ainsi de coupler l'interaction plasma-surface à des apports d'énergie thermique significatifs. Pour des nanoparticules d'argent de quelques dizaines de nm encapsulées dans une matrice carbonée et une distance entre le jet de plasma et la surface de 10 mm, le traitement fait apparaître des microparticules polygonales munies d'arrêtes bien définies et réparties sur un lit de nanoparticules frittées. À titre de comparaison, des recuits thermiques à 1000-1300 K conduisent uniquement à des microparticules sphériques. Dans les deux cas (plasma et recuit), des analyses chimiques révèlent une oxydation de la surface des micro et nanostructures. Cependant, en ayant recours à des mesures par imagerie Raman hyperspectrale, seules les nanoparticules d'argent traitées par jet de plasma présentent une augmentation significative de l'intensité des pics de l'oxyde métallique. À plus fortes distances entre le jet de plasma et la surface, les modifications deviennent beaucoup plus rapides et font apparaître des structures plus complexes. Il est démontré que le retrait de la coquille carbonée joue un rôle important sur l'évolution morphologique et les signatures optiques.

Mots-clés : Nanoparticules, Argent, Jet de plasma, Interaction plasma-surface, Propriétés optiques des nanoparticules, Effets plasmoniques.

Abstract

Due to their unique electrical, antimicrobial and plasmonic properties, silver nanoparticles present a considerable interest for many applications. Depending on the foreseen use, it may be judicious to finely tune these characteristics. In this context, the objective of this master's work is to explore the possibility of modifying silver nanoparticles by scanning the surface with an out-of-thermodynamic equilibrium plasma jet operated in argon at atmospheric pressure. For open-to-ambient-air argon plasmas sustained by high-frequency electric field (2450MHz), the neutral gas temperature obtained by optical emission spectroscopy can reach 1500-2000 K depending on the operating conditions. Hence, the plasma-surface interaction can rely on significant thermal energy input. For few tens of nm silver nanoparticles encapsulated in a carbonic matrix and a 10 mm distance between the plasma jet and the surface, polygonal microstructures with sharp edges on a bed of sintered nanoparticles is formed. As a comparison, thermal annealing at 1000-1300 K yields to spherical microparticles. In both cases (thermal annealing and plasma treatment), chemical analysis reveals oxidation of the micro and nanostructures. However, based on hyperspectral Raman imaging, only the silver nanoparticles exposed to the plasma jet exhibit a significant rise in the Raman signal of oxidized silver. At higher plasma-jet-to-surface distance, plasma-induced modifications occur faster and produce even more complex structures. It is exposed that the removal of the carbonic shell plays an important role on the morphological evolution and the optical signatures.

Keywords : Nanoparticles, Silver, Plasma Jet, Plasma-Surface Interaction, Nanoparticles optical properties, Plasmonic effects.

Table des matières

Résumé.....	3
Abstract	4
Table des matières	5
Liste des figures.....	7
Liste des sigles et abréviations.....	12
Remerciements	13
Introduction.....	14
Chapitre 1 – Revue de la littérature.....	19
Introduction.....	19
1.1 Conductivité électrique.....	19
1.1.1 Traitements par recuit.....	19
1.1.2 Traitements par plasma à pression réduite	22
1.1.3 Traitements par plasma à pression atmosphérique	28
1.1.4 Précisions sur les mécanismes de surface	31
1.2 Émission et absorption optique	33
1.2.1 Effets plasmoniques	33
1.2.2 Effet SERS	37
1.3 Rôle de l’oxydation.....	40
Chapitre 2 – Physique et diagnostics des jets de plasmas froids à la pression atmosphérique....	43
Introduction.....	43
2.1 Survol des sources à plasma à la pression atmosphérique.....	43
2.2 Méthodes de caractérisation des jets de plasma	47

Chapitre 3 – Résultats et Discussions.....	52
Introduction.....	52
3.1 Optical response of plasmonic silver nanoparticles after treatment by a warm microwave plasma jet	53
3.1.1 Introduction.....	54
3.1.2 Experimental set-up and diagnostics	56
3.1.3 Experimental results and discussion	60
3.1.4 Conclusion	74
3.1.5 Acknowledgments.....	74
3.2 Influence de la distance entre le jet de plasma et la surface sur la modification des nanoparticules d’argent	75
3.2.1 Analyses morphologiques	76
3.2.2 Analyses optiques.....	79
3.2.3 Analyses chimiques	84
3.3 Analyse des émissions optiques du jet de plasma	86
3.4 Discussions et conclusions	91
Conclusion	95
Références bibliographiques.....	99
Annexe.....	116

Liste des figures

- Figure 1 : Images par microscopie électronique à balayage de nanoparticules d'argent sur substrat de verre après un recuit de 30 minutes à différentes températures : simple couche (a1-d1), double couche (a2-d2) et coupe transversale (a3-d3). Tiré de [19]. 20
- Figure 2 : Évolution de la résistivité d'une couche de nanoparticules d'argent sur papier selon la température de recuit pour des traitements de 10 minutes. Tiré de [28]. 21
- Figure 3 : Microscopie électronique à balayage de la modification de nanoparticules d'argent selon le temps de traitement et la puissance incidente. Tiré de [21]. 23
- Figure 4 : Images MEB de la couche modifiée par plasma-microonde selon le temps d'irradiation (a) 30s, (b) 60s, (c) 90s et (d) 120s . Tiré de [21]. 24
- Figure 5 : (a) Variation de la température du substrat au cours d'un traitement par plasma à pression réduite et (b) reproduction de ces profils de températures avec un substrat chauffant. Tiré de [21]. 25
- Figure 6 : Évolution de la résistivité de la couche mince selon le temps de traitement pour différentes puissances incidentes . Tiré de [21]. 26
- Figure 7 : (a) Résistance de la couche de nanoparticules d'argent modifiée par recuit thermique à basse pression d'argon (b) ratio de la résistance de la couche du traitement par recuit sur celle du traitement par plasma . Tiré de [21]. 27
- Figure 8 : Évolution de la résistivité électrique pour le traitement par plasma à pression atmosphérique de trois différentes encres . Tiré de [4]. 29
- Figure 9 : Images MEB des traitements de nanoparticules d'argent à pression atmosphérique pour 3 différentes encres selon le nombre de passages. Tiré de [4]. 29
- Figure 10 : Évolution de la résistivité selon un traitement par (a) plasma froid à pression atmosphérique et chauffage et (b) plasma tiède à pression atmosphérique. Tiré de [22]. 31
- Figure 11 : Schématisation du phénomène de Mûrissement d'Ostwald . Tiré de [61]. 32

Figure 12 : Évolution de la taille moyenne des particules selon le temps de traitement par plasma à basse pression pour des dépôts de nanoparticules de 2 et 4 minutes. Tiré de [61].	33
Figure 13 : Schéma de la dépendance des fréquences de plasmon par rapport aux densités de porteurs de charge libres ou dopés pour les métaux et semiconducteurs. Tiré de [158].	34
Figure 14 : Calcul des spectres d'extinction (noir), d'absorption (rouge) et de diffusion (bleu) pour différentes formes de nanoparticules d'argent . Tiré de [13].	35
Figure 15 : Absorbance de couches minces (a) traitée par plasma, (b) recuit à 250°C, (c) recuit à 400°C, (d) décalage vers le bleu de (a-c) suite aux traitements. Tiré de [23].	37
Figure 16 : Réponse SERS de la R6G sur un substrat de Si avec une couche de nanoparticules d'argent non traitées et traitées par plasma. L'encadré montre le coefficient d'accroissement du R6G selon le temps de traitement. Tiré de [23].	39
Figure 17 : Spectre SERS (excitation à 532 nm) des nanoparticules d'argent traitées par plasma. Tiré de [23].	40
Figure 18 : Évolution du coefficient d'accroissement (EF) SERS pour des nanoparticules d'argent selon l'épaisseur de la couche d'oxyde Ag ₂ O. Tiré de [34].	41
Figure 19 : Spectres Raman de l'argent pour diverses températures du substrat dans des environnements d'O ₂ et de vapeurs d'eau. Tiré de [74].	42
Figure 20: Schéma des géométries fréquemment utilisées pour les APPJ. Tiré de [80].	45
Figure 21 : Émission spectrale typique d'un plasma micro-ondes d'argon à pression atmosphérique. Tiré de [25].	48
Figure 22 : Exemple de lissage de raies d'émission d'argon pour la détermination de T _g . Tiré de [25].	49
Figure 23 : Détermination des différentes températures (rotationnelle, vibrationnelle, excitation et gaz) par spectroscopie optique. Tiré de [155].	51
Figure 24 (a) Schematic representation of the microwave plasma jet open to ambient air. (b) Picture of the plasma jet interacting with the substrate holder at a distance of 10 mm between the tube outlet and the top surface. The red square indicates the position of the thermocouple (3 mm below the topmost surface) for surface temperature measurements.	57

Figure 25: High resolution emission spectrum of the Ar 2p₃-1s₂ transition at 840.821 nm and the Ar 2p₈-1s₄ transition at 842.465 nm. Voigt, Gaussian and Lorentzian broadenings for each line are also presented. 59

Figure 26 : (a) SEM analysis of silver nanoparticles deposited on SiO₂/Si substrate by spin-coating. (b) Particle size distribution of the spin-coated silver nanoparticles obtained from multiple SEM and AFM images. 61

Figure 27: (a) SEM analysis of silver nanoparticles at different magnifications after treatment to the scanning microwave argon plasma jet for (a,b) 10 passes and for (c-f) 100 passes . 62

Figure 28: Particle size distribution of the spin-coated silver nanoparticles after plasma treatment obtained from multiple SEM images. The results are shown for 10 and 100 passes but also for thermal annealing (ramp 3, see details below). 63

Figure 29: Surface temperature recorded with a thermocouple placed underneath the substrate holder as a function of the total plasma-on time. Here, each oscillation represents a single two-dimensional scan of the substrate holder. 65

Figure 30: (a) Schematic of the three-ramps temperature profile used during annealing treatments. (b-d) SEM analysis of silver nanoparticles after each ramp: (b) ramp 1, (c) ramp 2, and (d) ramp 3. 66

Figure 31: Ag MNN spectrum of the spin-coated silver nanoparticles after plasma treatment. The results are shown for 10 and 100 passes but also for thermal annealing (ramp 3). 67

Figure 32: EDS analysis of spin-coated silver nanoparticles after 100 passes to the microwave argon plasma jet. The results are shown for oxygen, silicon, and silver. 68

Figure 33 : Reflection spectrum at normal incidence of the spin-coated silver nanoparticles after plasma treatment. The results are shown for 10 and 100 passes but also for thermal annealing (ramp 3). 69

Figure 34: RIMA spectrum of the spin-coated silver nanoparticles after plasma treatment. The results are shown for 10 and 100 passes but also for thermal annealing (ramp 3). The Raman spectrum of the SiO₂/Si substrate is also presented for comparison purposes. 71

Figure 35: Deconvolution of spatially-resolved RIMA measurements with multivariate curve resolution by log-likelihood maximization. Here, 3 components were obtained: S₀, S₁, and S₂.

Mappings of the relative contribution C of each component are shown for the substrate, the untreated sample, the plasma-processed sample, and the thermally-annealed sample. Optical images recorded over the same domain are also shown for comparison. 72

Figure 36 : (a)Schéma du montage expérimental utilisé; (b) Interaction du plasma avec le substrat à 10mm (gauche) et à 35mm (droite). 75

Figure 37 : Analyse MEB des nanoparticules d'argent (a) non traitées; (b) traitées par le jet de plasma à 10 mm pour 100 passages. 76

Figure 38 : Analyse MEB des nanoparticules d'argent traitées par le jet de plasma à 35mm après (a) 10 passages; (b) 30 passages; (c) 60 passages; (d) 100 passages. 77

Figure 39 : Analyse EDS (signal d'argent seulement) des nanoparticules d'argent à une distance de traitement de 35mm après (a) 10, (b) 30, (c) 60 et (d) 100 passages. 78

Figure 40 : (a) Analyse MEB des nanoparticules d'argent traitées par le jet de plasma à 35mm après 100 passages ; (b) grossissement du carré pointillé ; (c) grossissement d'une structure externe aux microstructures florales; (d) grossissement de la partie supérieure d'une des structures. 79

Figure 41 : Influence du nombre de passages sur le spectre Raman (RIMA) de nanoparticules d'argent (excitation à 532 nm). Le signal a été moyenné sur $58 \times 58 \mu\text{m}^2$. 80

Figure 42 : Microscopie optique et cartographie Raman (RIMA) des traitements à 35mm. Le signal Raman est décomposé en trois signatures spectrales S0, S1 et S2. 81

Figure 43: Spectre Raman (Renishaw, excitation à 532 nm) de nanoparticules d'argent à deux positions sur le substrat. Les résultats sont montrés pour 10 mm, 100 passages (A)(p1 : Zone particules typique, p2 :Imperfection sur la surface) , mais aussi pour 35 mm, 10 (B) (p1 :Zone peu modifiée , p2 : Flocon) et 100 passages(C) (p1 : Substrat , p2 :Particule Florale). 83

Figure 44: Spectre Ag MNN des nanoparticules d'argent après un traitement à 35 mm. Les résultats sont montrés pour 10 30,60 et 100 passages. 84

Figure 45: Spectre de diffraction de rayons X des nanoparticules d'argent après un traitement à 35mm. Les résultats sont montrés pour 10 ,30 et 100 passages. 85

Figure 46 : Spectre d'émission optique du jet de plasma micro-onde d'argon à 3mm du tube de silice fondue pour les deux distances jet-substrat utilisées pour les traitements. 87

Figure 47 : Évolution des intensités d'émission de l'Ar et N_2^+ de la poste décharge du plasma micro-onde d'argon selon la distance par rapport au tube de silice. 88

Figure 48 : Évolution de la température du gaz dans le jet de plasma micro-onde d'argon obtenue par analyse des raies spectrales d'argon (826.45nm et 840.82nm) selon la distance à partir de l'ouverture du tube dans l'air ambiant pour les deux conditions de distances de traitement. 89

Figure 49 : Évolution de la température du substrat obtenue par un thermocouple selon la distance à partir de l'ouverture du tube dans l'air ambiant pour les deux conditions de distances. 90

Figure 50 : Toile La Jeune Fille à la perde de Johannes Vermeer (Haut). Tiré de [156] montrant des signes de craquement de couche , îlots de glaces dans l'eau (Bas-Gauche) (Tiré de Instagram :66North) et Craquements de couche de terre . (Bas- droite) Tiré de [157] 97

Figure 51 : (A) Schématisation du parcours (flèche noire) de la plaque d'aluminium avec le substrat (carré bleu) dans le réacteur vers le plasma lors de chaque passage. (B) Grossissement du parcours de la plaque sous le jet de plasma. Ici le parcours relatif du plasma (rose) au-dessus la plaque passant sur l'échantillon est représenté.. 116

Liste des sigles et abréviations

APPJ : Plasma jet à pression atmosphérique (Atmospheric Pressure Plasma Jet)

NIR : Proche Infrarouge (Near Infrared)

MEB : Microscopie Électronique à Balayage (SEM : Scanning Electron Microscopy)

EDS : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)

XRD : Diffraction Rayons X (X-ray Diffraction)

AFM : Microscope à force atomique (Atomic force microscopy)

SPR : Résonance plasmon de surface (Surface Plasmon Resonance)

LSPR : Résonance plasmon de surface localisée (Localized Surface Plasmon Resonance)

SERS: Surface-enhanced Raman spectroscopy

Ag: Argent

NPs: Nanoparticules

RIMA: Imagerie Raman Hyperspectrale (Hyperspectral Raman IMAGING)

T_g: Température du gaz

T_e : Température des électrons

R6G: Rhodamine 6G

SiO₂/Si: Couche de Silice sur Silicium

LSW : Lifshitz, Slyozov et Wagner

EF : Coefficient d'accroissement (Enhancement Factor)

DBD : Décharge à Barrière Diélectrique

UV : Ultra-Violet

Ar: Argon

Remerciements

En tout premier lieu, je me dois de remercier ma famille pour l'accomplissement de ce mémoire. Sans le désir de s'instruire que mes parents nous ont inculqué dès notre plus jeune âge, jamais je n'aurais pu accomplir ce travail de recherche. Merci à mes parents qui m'ont aussi soutenu, et enduré, durant mes soirées de travail où la majorité du temps était passé à me morfondre. Merci à mes frères et ma sœur qui m'ont toujours poussé à me dépasser et qui m'ont épaulé dans les hauts comme les bas. Merci à mon parrain, ma marraine et mes grands-parents qui n'ont jamais douté de moi. Merci aussi à tous ceux que j'ai la chance d'appeler ma famille.

Ensuite, ce travail n'aurait pas pu être complet sans le soutien scientifique de mon groupe de recherche. Merci à Luc Stafford d'avoir fait preuve de patience et de m'avoir encadré lors du développement de ma démarche scientifique. J'ai grandement appris et j'ai acquis des outils qui perdureront sans aucun doute dans mes travaux futurs. Des remerciements particuliers à Pierre Vinchon, Jacopo Profili, Germain Robert-Bigras, Antoine Durocher-Jean, Sara Babaei et Xavier Glad qui ont supervisé ma recherche ou qui ont été des mentors scientifiques pour moi. À tout le reste du groupe, qui a rendu ces années de labeurs très agréables par les nombreux cafés qui s'éternisent, les chocolatinnes aux amandes, les rires, les discussions et les parties de Baseball (à venir), un gros merci ! Je dois aussi mentionner les Patates Quantiques et les Productions 15 rotations qui m'ont permis de me rendre à la maîtrise. Ces nombreuses heures de travail en votre compagnie m'ont forgé et je vous en serai toujours reconnaissant.

Finalement, merci à mes amis et ma copine qui m'ont toujours soutenu! Vous avez su me changer les idées par de glorieux bols de Phô, par des diners sous les pommiers, par de magnifiques aventures et par des soirées formidables. Merci à mes colocos qui m'ont tant entendu râler sur ma motivation et qui m'ont poussé à me surpasser. Merci spécial à Alexandra Elbakyan pour SciHub et l'accessibilité à la recherche qu'elle procure. Grâce à vous tous, j'ai accompli ce travail.

Introduction

Nul ne peut nier, les forts liens tissés au cours du temps entre la science fondamentale et le développement technologique ont conduit à plusieurs révolutions de nos habitudes de vie. L'un des exemples modernes les plus percutants est sans aucun doute l'évolution des technologies de l'information et des communications : au cours des dernières décennies, les systèmes se sont grandement diversifiés de sorte que les possibilités au niveau des applications pour les usagers se sont fortement multipliées. De toute évidence, notre compréhension des propriétés physiques et chimiques des matériaux et des systèmes pertinents pour ces technologies plurisectorielles est grandissante et joue un rôle crucial dans le développement des nouveaux dispositifs électroniques, optiques et photoniques. À titre d'illustration, lorsque les matériaux sont utilisés à l'échelle du nanomètre, par exemple avec des nanoparticules, des nanofils, des nanorubans, des nanotubes et des nanofilms, plusieurs nouvelles possibilités s'ouvrent pour les utilisateurs. En plus d'une augmentation significative du rapport entre la surface et le volume par rapport aux matériaux massifs, de nouveaux comportements peuvent également apparaître. Ainsi, à ces échelles dimensionnelles, plusieurs propriétés fondamentales des matériaux telles que le point de fusion, la conductivité électrique, la perméabilité magnétique, l'émission et l'absorption optique, la fluorescence et la réactivité chimique sont susceptibles de changer en fonction de la taille des nanostructures.

De manière générale, les nanoparticules peuvent être utilisées sous la forme de suspensions dans des liquides ou encore sous la forme de couches minces après dépôt sur un substrat. Parmi l'ensemble des méthodes de dépôt répertoriées dans la littérature scientifique, on peut citer l'impression par jet d'encre [1] ou encore le dépôt par rotation (*spin coating*) [2]. Il est aussi possible de produire des nanoparticules en voie sèche, par exemple par le bombardement de cibles solides avec des faisceaux d'ions ou des plasmas [3].

Grâce à leur polyvalence, les nanoparticules d'argent obtenues par voies humides ou sèches présentent un vif intérêt pour plusieurs domaines d'applications. Pour l'électronique, ce nanomatériau se distingue par une forte conductivité électrique. De plus, lorsque déposées sous la forme d'une couche mince, les liens entre les particules permettant la conduction électrique peuvent être conservés malgré de possibles déformations du substrat [4]. Contrairement à l'organisation plus rigide des matériaux massifs, il devient donc possible de produire des circuits électroniques sur des substrats flexibles [4], [5]. L'argent est aussi reconnu pour ses caractéristiques antimicrobiennes [6]–[8]. Sous la forme de nanoparticules, la grande surface spécifique amplifie cette propriété, menant ainsi à plusieurs applications concrètes, par exemple en médecine [9], dans le traitement des eaux [7] et dans la protection des surfaces [10], [11]. Grâce à leurs fortes densités électroniques et leurs faibles pertes optiques dans le visible et le proche infrarouge, les nanoparticules d'argent sont aussi des candidats idéaux pour observer les interactions entre les photons et les électrons libres. Lorsque mise en contact avec des surfaces ou des interfaces, une excitation lumineuse des nanoparticules peut mener à des oscillations cohérentes d'électrons délocalisés ; on parle alors de plasmons de surface [12]. Ce type de phénomène est fortement influencé par la taille et la morphologie des nanostructures : en particulier, plusieurs auteurs ont démontré des amplifications significatives de l'interaction lumière-matière en présence d'interfaces abruptes [13]–[15]. Ces effets impliquant les électrons, mais aussi les phonons peuvent être utilisés dans une grande variété de secteurs, allant de la conversion de l'énergie solaire jusqu'aux capteurs biomédicaux [13], [16]–[18].

Selon l'application envisagée, il est toutefois souvent nécessaire d'ajuster les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules d'argent obtenues après le dépôt. Par exemple, pour des applications électroniques, un recuit thermique entre 150-300°C est typiquement utilisé pour promouvoir la formation de liaisons interparticulaires [19], [20]. Ici, le recours à de basses températures de recuit s'avère primordial pour assurer une bonne compatibilité thermique avec les substrats sensibles à la chaleur comme les polymères. Plusieurs auteurs ont également proposé de recourir à des plasmas hors équilibre thermodynamique (c'est-à-dire des plasmas faiblement ionisés dans lesquels la température des électrons est beaucoup plus grande que

celles des ions et des neutres) à pression réduite pour le frittage des nanoparticules d'argent [21], [22]. En effet, le plasma étant formé d'une grande variété d'espèces actives (par exemple des ions positifs, des électrons, des espèces excitées, des photons, des radicaux, etc.), il offre une très grande souplesse au niveau des traitements envisageables et donc au niveau des propriétés pouvant être atteintes après ces traitements. Dans la majorité des cas, la surface exposée au plasma demeure près de la température ambiante. Cependant, certains auteurs ont également eu recours à des températures de substrat un peu plus élevées afin de coupler l'interaction plasma-surface à des apports d'énergie thermique [22]. Plus récemment, il a aussi été montré que des jets de plasmas froids à la pression atmosphérique produits par des champs électriques de basse fréquence (1-10 kHz) pouvaient être utilisés pour ajuster les propriétés plasmoniques des nanoparticules d'argent [23]. Les avantages de tels plasmas froids sont nombreux et répondent à plusieurs préoccupations du milieu industriel : absence de système de pompage, cadences et volumes de production élevés, faibles températures d'opération, excellente conformité avec les aspects de sécurité et d'environnement, etc. [24].

Dans ce contexte, inspirés par la littérature récente, l'objectif de ce travail de maîtrise est d'explorer la possibilité de modifier des films de nanoparticules d'argent obtenues par *spin-coating* en balayant la surface avec un jet de plasma hors équilibre thermodynamique dans l'argon à la pression atmosphérique. En ayant recours à un champ électrique de haute fréquence (2450 MHz) pour la production du plasma d'argon ouvert à l'air ambiant, il est possible d'obtenir des températures des espèces neutres un peu plus élevées que celles des jets de plasmas froids produits par des champs de plus basse fréquence [25]. À notre avis, ces hautes températures couplées à la présence des espèces actives du plasma et des réactifs liés à l'air ambiant [26] ouvrent la voie à des modifications plus difficiles, voire impossibles à obtenir avec les approches physiques et chimiques habituelles. Plus précisément, nos travaux visent deux sous-objectifs : (i) réaliser des traitements de nanoparticules d'argent avec des jets de plasma produit par un champ électrique de haute fréquence et (ii) établir des liens entre les propriétés fondamentales du plasma et les caractéristiques des nanoparticules d'argent après traitement.

En lien avec ces objectifs spécifiques, le premier chapitre de ce mémoire viendra jeter les bases des méthodes de traitement des nanoparticules d'argent répertoriées dans la littérature. Nous exposerons les travaux associés à deux domaines d'application : l'électronique et l'optique. Dans certains cas, nous présenterons également l'état des connaissances des divers mécanismes de surface mis en jeu, par exemple le frittage, la coalescence et le mûrissement d'Ostwald. Par la suite, nous exposerons au chapitre 2 un survol des propriétés fondamentales des jets de plasmas à la pression atmosphérique avec un accent particulier sur l'effet de la fréquence d'excitation du champ électrique du kHz jusqu'au GHz. Nous discuterons aussi des complications attribuables à l'interaction du jet de plasma avec l'air ambiant. Le troisième chapitre viendra exposer nos principales contributions à la recherche dans ce domaine, notamment l'accroissement significatif de l'intensité des pics de l'oxyde métallique en imagerie Raman hyperspectrale après des traitements par plasma (un effet pouvant être corrélé aux modifications morphologiques des nanoparticules d'argent). Enfin, nous allons conclure.

Chapitre 1 – Revue de la littérature

Introduction

Afin de mieux comprendre la modification des propriétés physiques et chimiques des nanoparticules d'argent déposées par *spin-coating* après traitements par jets de plasmas à la pression atmosphérique produits par des champs électriques de haute fréquence, il est primordial de d'abord décrire l'état des connaissances des traitements plus habituels. Ceci inclut les recuits mais aussi des traitements par plasmas (pression réduite et pression atmosphérique). À ce sujet, les recherches se sont principalement concentrées sur l'amélioration de deux caractéristiques des nanoparticules d'argent : la conductivité électrique [4], [19]–[22], [27], [28] et l'émission et l'absorption optique [13], [18], [23], [29]–[35].

1.1 Conductivité électrique

1.1.1 Traitements par recuit

En modifiant les caractéristiques morphologiques de nanoparticules disposées sur un substrat sous la forme d'une couche mince, il y a forcément un ajustement de certaines de ses propriétés, notamment sa résistivité électrique. En effet, plusieurs études montrent qu'en permettant aux nanoparticules de se lier, il est possible de diminuer la résistivité de la couche afin de s'approcher de celle du matériau massif [21]. L'approche la plus simple consiste à réaliser un recuit sous atmosphère contrôlée [27], [28], [36], [37]. Par exemple, la Figure 1 présente l'évolution de la morphologie des nanoparticules d'argent après des recuits à des températures de 100-250°C pendant 1-60 minutes. On note la formation de structures de plus grandes dimensions ; cet effet s'accroît avec l'augmentation du temps et de la température des recuits [27]. Plus spécifiquement, les nanoparticules situées à proximité tenteront de diminuer leur énergie de surface en s'associant localement. Puis, ces structures pourront continuer à croître et/ou à se réorganiser via divers mécanismes de transport de matière comme la diffusion [38]. Ce

concept dit de frittage [39] ou encore de coalescence est observé depuis longtemps, par exemple dans la fabrication de poteries. Deux catégories de variables doivent être prises en compte dans ce type de procédés : il faudra ainsi distinguer les variables liées aux matériaux comme la distribution en taille, la forme des particules et l'espace entre les particules de celles liées aux traitements comme le temps de recuit, la température (incluant les profils de montée et de descente) et l'atmosphère.

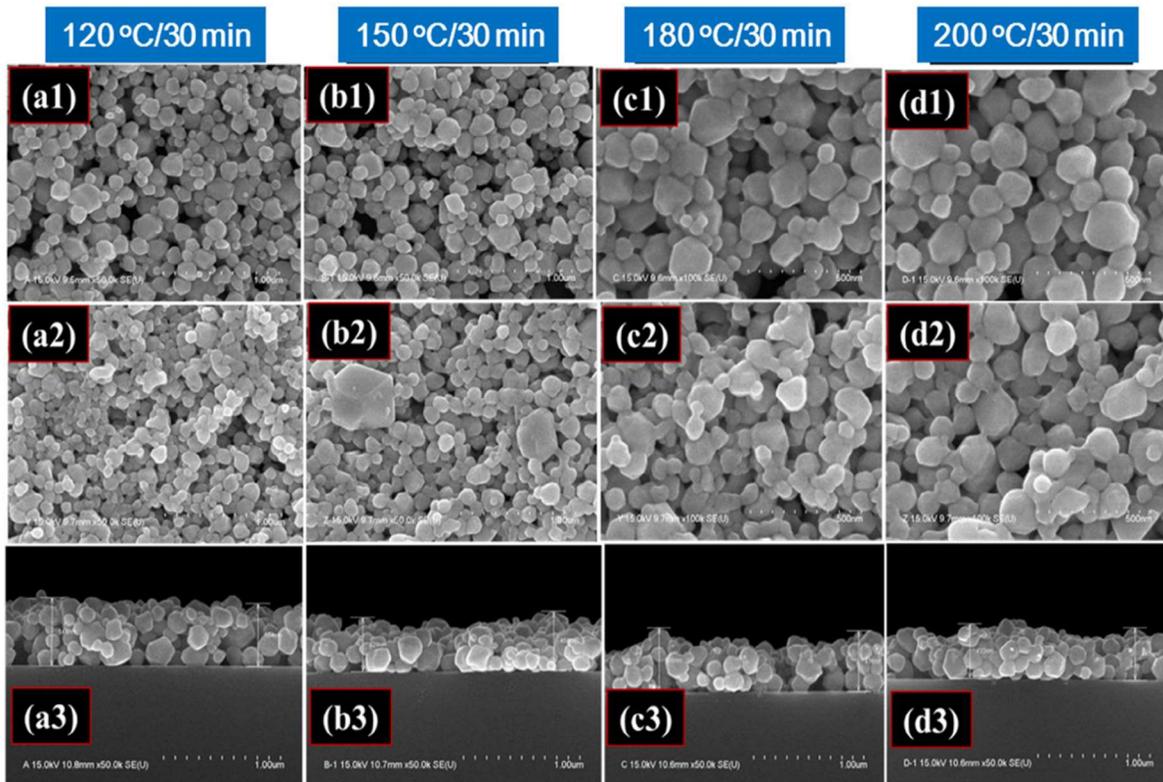


Figure 1 : Images par microscopie électronique à balayage de nanoparticules d'argent sur substrat de verre après un recuit de 30 minutes à différentes températures : simple couche (a1-d1), double couche (a2-d2) et coupe transversale (a3-d3). Tiré de [19].

La température de fusion de l'argent massif est de 961.8°C. Toutefois, comme le montre la Figure 1, il est possible d'observer des modifications à plus basses températures pour des nanoparticules. En effet, la surface spécifique des nanoparticules augmente la proportion d'interfaces atomiques, ce qui diminue la température nécessaire pour induire le frittage. Pour

les nanoparticules d'argent, celle-ci est évaluée à 150 - 200°C [25] et dépend du diamètre des nanoparticules selon l'effet Gibbs-Thomson [27]. Cette diminution majeure des températures caractéristiques peut être bénéfique pour diminuer la résistivité électrique [19], [21], [22], [27], [40], [41]. Un exemple est présenté à la Figure 2 [28]. Dans ces conditions, il est facile d'imaginer comment la création de "ponts" entre les nanoparticules par frittage permet cette diminution de la résistivité avec l'augmentation de la température de recuit [27]. À ce sujet, il est intéressant de noter qu'une résistivité dix fois plus grande que celle du matériau massif (résistivité : $1.59 \mu\Omega \text{ cm}$ [42] ; conductivité : $6.3 \times 10^7 \text{ S/cm}$) est souvent considérée « appropriée » pour les applications [20]. Pour les conditions de la Figure 2 obtenues sur un substrat de papier, la résistivité n'est que trois fois celle du matériau massif [28]. Pour des traitements de 1h à 220°C, une étude comparable montre une valeur de résistivité plus faible, près du double de celle de l'argent massif [20].

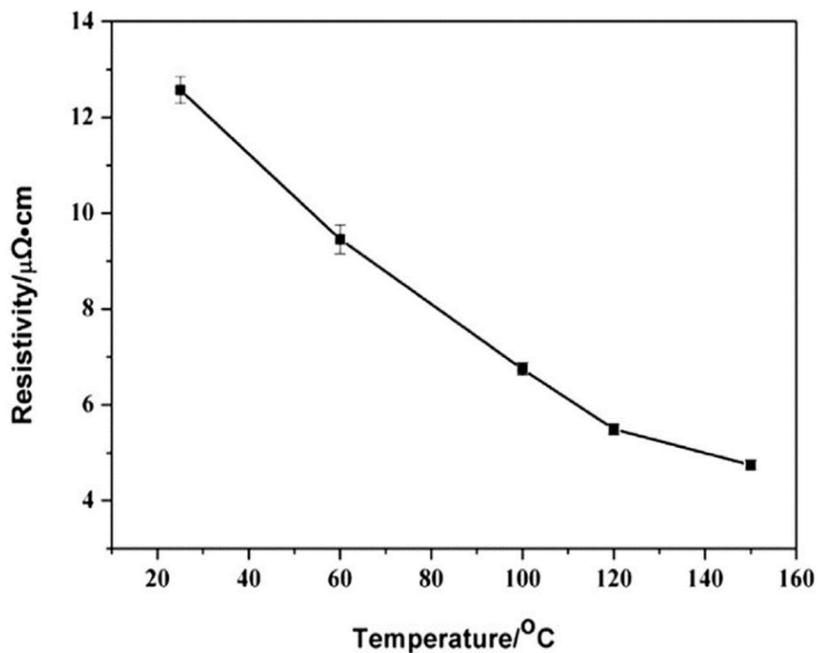


Figure 2 : Évolution de la résistivité d'une couche de nanoparticules d'argent sur papier selon la température de recuit pour des traitements de 10 minutes. Tiré de [28].

1.1.2 Traitements par plasma à pression réduite

Afin d'obtenir une plus vaste gamme de modifications, il est possible de recourir à d'autres méthodes que les recuits, par exemple l'irradiation par des microondes [43] et des lasers de haute puissance [20] ou encore l'exposition à des plasmas [4], [19], [21], [22], [43]–[45]. À ce sujet, plusieurs auteurs ont indiqué que le plasma représente une forte valeur ajoutée pour la diminution de la résistivité électrique des nanoparticules d'argent par rapport au frittage plus habituel par recuit [21]. Comme d'autres auteurs stipulent le contraire (le plasma ne représente pas réellement une valeur ajoutée) [4], [41], on en déduit que les conditions spécifiques de traitement jouent des rôles significatifs dans l'exercice de comparaison.

À titre d'exemple, *Ma et al.* ont eu recours à une décharge capacitive dans l'argon à pression réduite (dizaine de Pascals) pour traiter des nanoparticules d'argent de 23 nm et de 77 nm (épaisseur du film constante) [21]. L'évolution de la morphologie des couches minces en fonction de la puissance injectée dans le plasma et le temps de traitement sont présentés à la Figure 3. De manière générale, on observe qu'une couche « uniforme » vient prendre la place des nanoparticules « ponctuelles » de départ après traitement par plasma. De plus, en augmentant la puissance injectée dans le plasma, le temps de traitement nécessaire à cette modification diminue. Des phénomènes similaires ont été observés pour les substrats de nanoparticules d'argent illustrés à la Figure 1 (après recuit seulement) après traitement dans des plasmas microondes dans l'argon à basse pression [19]. Comme le montre la Figure 4, le frittage se poursuit au cours du traitement par plasma, donnant lieu à un fort niveau d'interconnexions et une forte densification de la couche [44].

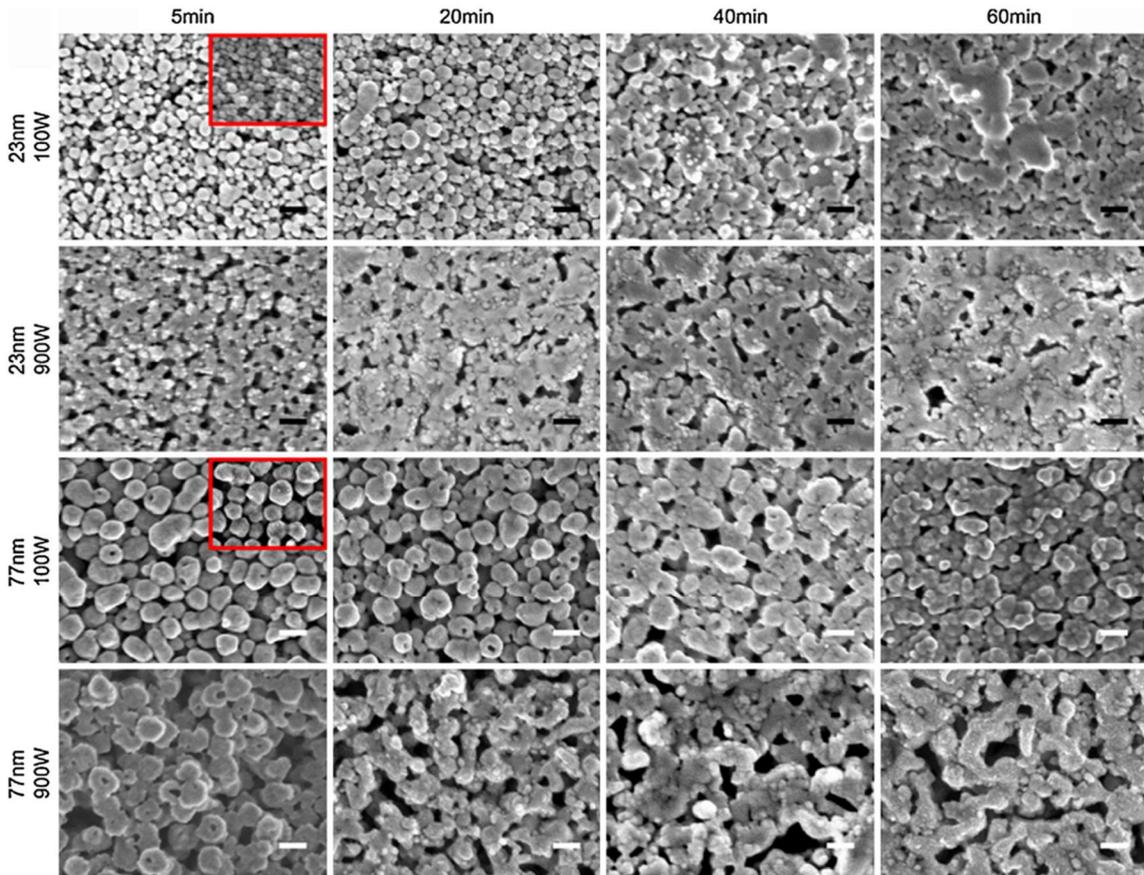


Figure 3 : Microscopie électronique à balayage de la modification de nanoparticules d'argent selon le temps de traitement et la puissance incidente. Tiré de [21].

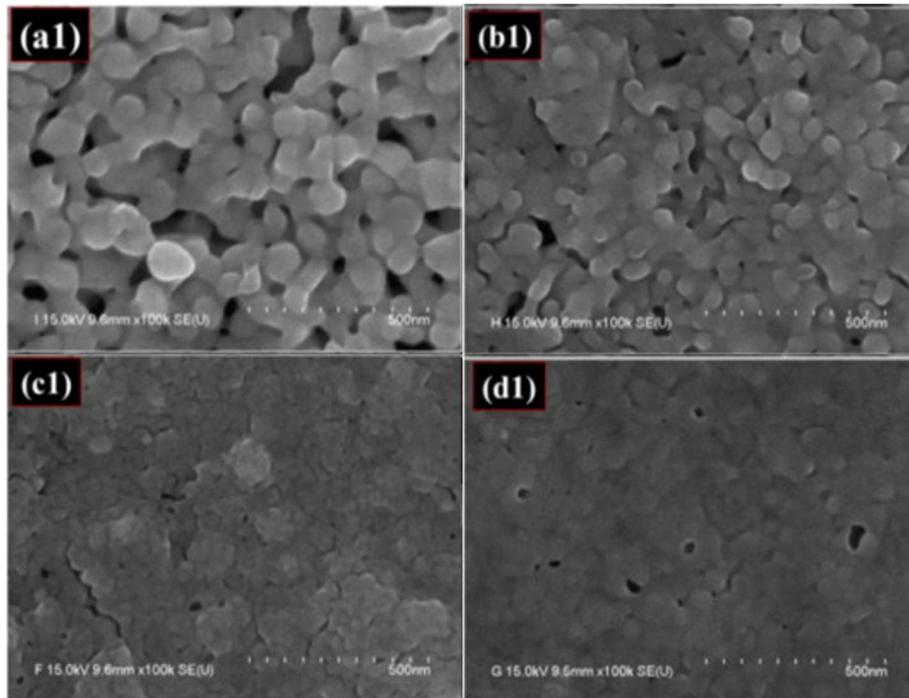


Figure 4 : Images MEB de la couche modifiée par plasma-microonde selon le temps d'irradiation (a) 30s, (b) 60s, (c) 90s et (d) 120s. Tiré de [21].

Dans les traitements par plasmas d'argon à pression réduite, l'interaction avec les nanoparticules d'argent repose principalement sur le bombardement de la surface par des ions de faible énergie accélérés dans une gaine ionique [21]. Il est toutefois important de préciser que l'interaction plasma-surface ne s'effectue pas forcément à température ambiante. En effet, le substrat exposé au plasma peut être porté à une température plus basse ou plus élevée par un système de refroidissement ou de chauffage externe. Le substrat peut aussi être chauffé par des phénomènes de bombardement par des espèces de hautes énergies du plasma. À titre d'exemple, la Figure 5 présente la variation de la température du substrat au cours du temps pour deux valeurs de puissance injectée dans un plasma à couplage capacitif dans l'argon à pression réduite. Ici, les valeurs ont été déterminées à l'aide d'autocollants indicateurs de la température. Comme attendu, la température du substrat augmente avec le temps de traitement pour atteindre un plateau. De plus, les variations sont plus importantes à plus hautes puissances dues à de plus fortes densités de particules chargées.

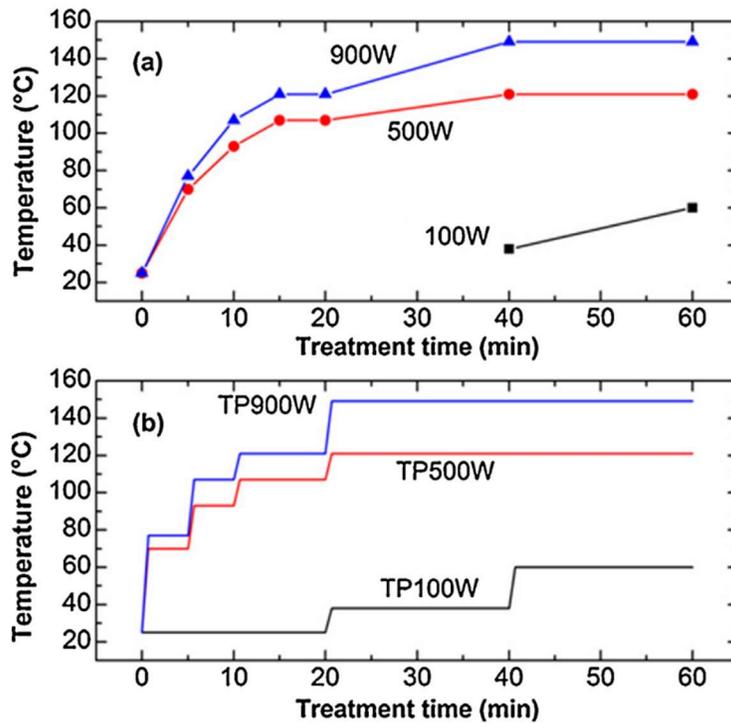


Figure 5 : (a) Variation de la température du substrat au cours d'un traitement par plasma à pression réduite et (b) reproduction de ces profils de températures avec un substrat chauffant. Tiré de [21].

Inspirés de ces résultats, *Ma et al.* ont tenté de discriminer les effets liés au bombardement ionique de ceux liés au chauffage du substrat [21]. Pour y arriver, ils ont reproduit les profils de température de la Figure 5a obtenus dans un plasma avec un substrat chauffant (Figure 5b). Les valeurs de résistivité électrique obtenues dans les deux conditions sont comparées à la Figure 6 (traitement par plasma) et à la Figure 7 (traitement thermique). De toute évidence, les valeurs de résistivité électrique chutent drastiquement avec les temps de traitement par plasma (Figure 6). De plus, les diminutions sont plus marquées à hautes qu'à basses puissances, ce qui est cohérent avec les phénomènes de frittage discutés précédemment (Figure 3). De manière similaire, les valeurs de résistivité baissent également avec les temps de recuit correspondant aux conditions du plasma de 500 et de 900 W (Figure 7). Cependant, malgré des valeurs de températures similaires, les baisses de résistivité électrique sont systématiquement plus marquées pour le traitement par plasma que pour le traitement thermique seulement. On

en conclut donc que l'interaction plasma-surface est beaucoup plus efficace pour le frittage qu'un simple traitement thermique [19]. Il est intéressant de noter que *Reinhold et al.* ont rapporté de plus faibles valeurs de résistivités après recuit qu'après traitement par plasma : cependant, dans ces conditions, les températures de surface n'étaient pas directement comparables [41].

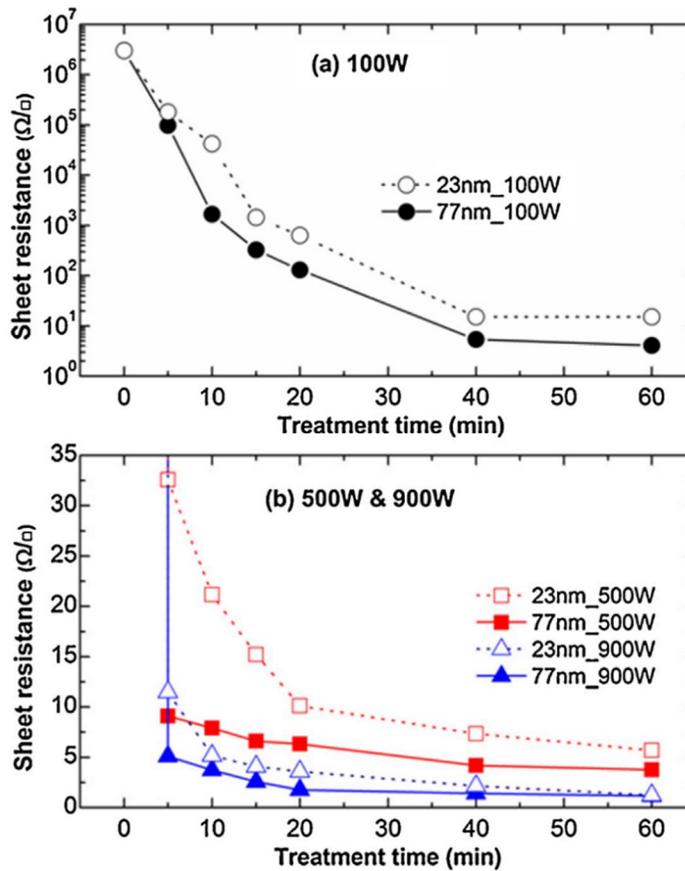


Figure 6 : Évolution de la résistivité de la couche mince selon le temps de traitement pour différentes puissances incidentes. Tiré de [21].

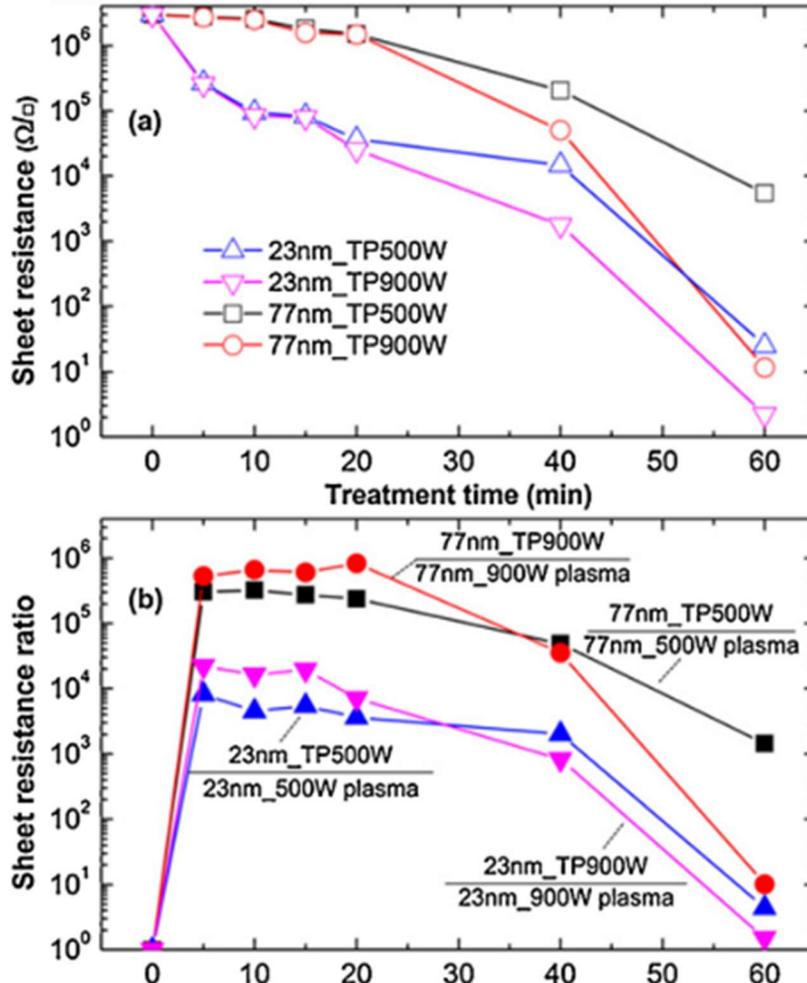


Figure 7 : (a) Résistance de la couche de nanoparticules d'argent modifiée par recuit thermique à basse pression d'argon (b) ratio de la résistance de la couche du traitement par recuit sur celle du traitement par plasma. Tiré de [21].

À partir des données de la Figure 7, il est aussi intéressant de noter que les films formés de plus petites nanoparticules conduisent systématiquement à de plus faibles valeurs de résistivité électrique, ce qui est cohérent avec les résultats d'autres auteurs [46]–[49]. Ceci s'explique par la plus forte énergie de surface des nanoparticules de 23 versus 77 nm, ce qui favorise les phénomènes de frittage. De la Figure 6, on note également que la diminution de la résistivité électrique après traitement par plasma survient principalement dans les premiers instants, les variations subséquentes étant beaucoup plus lentes. Selon les auteurs [21], ceci est associé à une « disparition » de la matrice organique entourant les nanoparticules d'argent après dépôt de la suspension (par exemple via l'impression par jet d'encre [1] ou encore via le dépôt

par rotation (*spin coating*) [2]). Dans les recuits, on peut imaginer que cette « disparition » résulte principalement d'un phénomène d'évaporation, alors que dans les plasmas d'argon à pression réduite elle devient accélérée par les effets de bombardement ionique.

1.1.3 Traitements par plasma à pression atmosphérique

À la suite de la démonstration de l'intérêt des plasmas à pression réduite pour le frittage des nanoparticules d'argent et l'obtention de couches minces plus conductrices, plusieurs auteurs ont proposé de recourir à des plasmas à la pression atmosphérique. Ceci inclut les décharges à barrière diélectrique en configuration plan-plan mais aussi les jets de plasma produits selon une vaste gamme de méthodes. L'avantage principal des décharges à barrière diélectrique est le traitement en continu plutôt que par lots, ce qui est fort adapté pour les applications industrielles. Quant aux jets de plasma, ils offrent en plus la possibilité de réaliser des traitements localisés dans l'espace [50]. À titre d'exemple, *Wünscher et al.* [4] ont eu recours à un *Plasma Pencil* produit dans l'argon à la pression atmosphérique par un champ électrique de basse fréquence (1.1 MHz). Le plasma est créé dans un tube puis le système est ouvert à l'air ambiant à la sortie. Ainsi, dans ces conditions, en plus de l'effet du plasma comme tel, des modifications supplémentaires peuvent également être induites par l'air ambiant (par exemple l'oxydation, voir Section 1.3). Selon les auteurs, la température des espèces neutres dans le plasma est inférieure à 60 °C. Dans ces conditions, la Figure 8 montre qu'il est à nouveau possible de réduire de manière considérable la résistivité électrique de nanoparticules d'argent déposées par jets d'encre. À partir de résultats obtenus pour trois types d'encre et les images de microscopie électronique à balayage de la Figure 8, les auteurs séparent la cinétique de traitement en fonction du nombre de passages en trois régimes distincts. Le premier correspond à celui lié à la dégradation de la matrice organique permettant d'initier le phénomène de frittage (voir Figure 9, $n=5$). Quant au second, il est associé au frittage dans tout le volume et donc au développement de la conductivité électrique (voir Figure 9, $n=40$). Enfin, le troisième représente la possibilité de produire des dommages affectant la conductivité électrique à plus longs temps de traitements, par exemple via des phénomènes de gravure [4] (voir Figure 9, $n=150$) ou encore d'oxydation (voir Section 1.3).

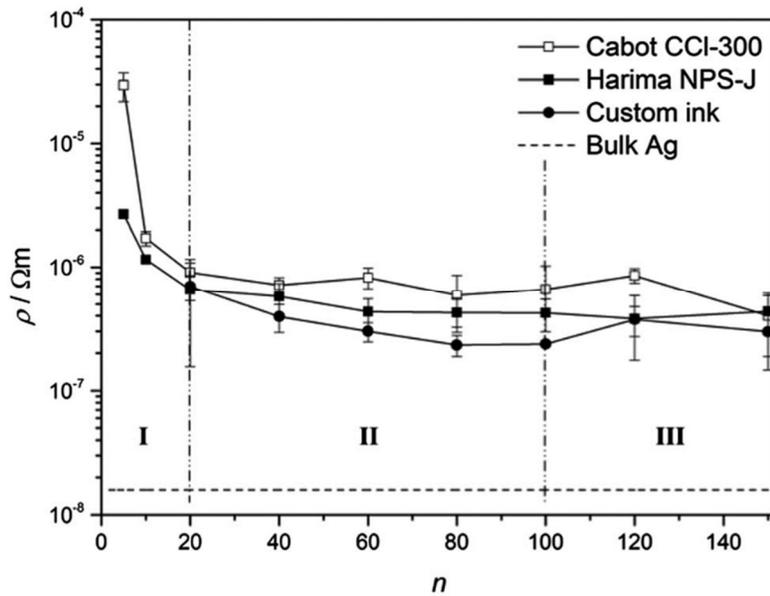


Figure 8 : Évolution de la résistivité électrique pour le traitement par plasma à pression atmosphérique de trois différentes encres. Tiré de [4].

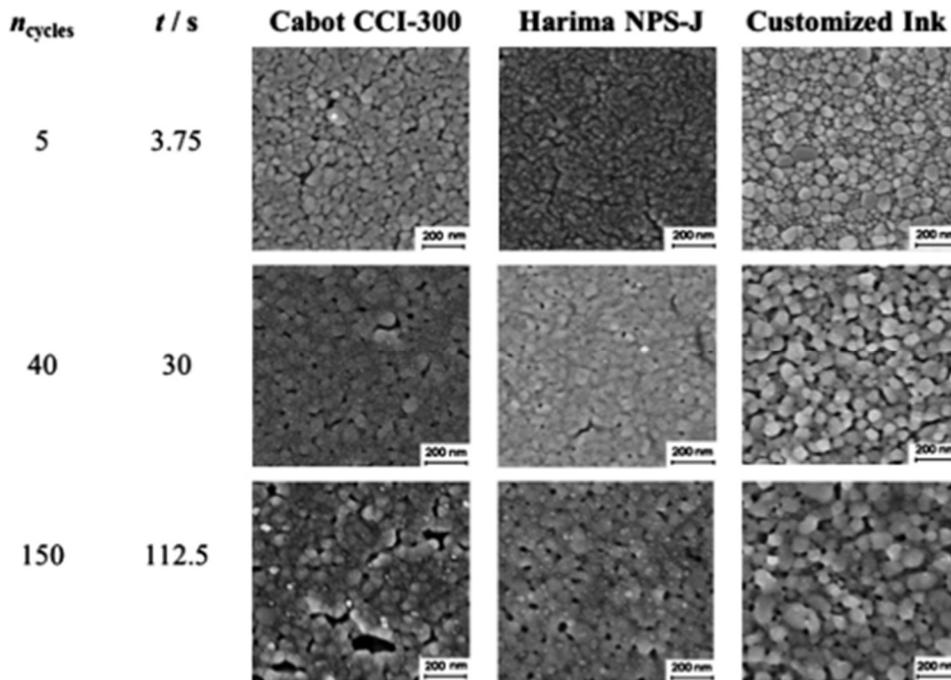


Figure 9 : Images MEB des traitements de nanoparticules d'argent à pression atmosphérique pour 3 différentes encres selon le nombre de passages. Tiré de [4].

Comme le traitement par jet de plasma est « progressif », c'est-à-dire que les effets sur la conductivité électrique s'accroissent avec le nombre de passages, certains auteurs ont proposé de coupler les jets de plasma à un chauffage de la surface pour obtenir les mêmes résultats dans un simple passage [22]. En ayant recours au *Plasma Pencil* caractérisé par des températures des espèces neutres inférieures à 60 °C, la Figure 10a montre que des conductivités électriques de l'ordre de 16% de celle du matériau massif peuvent être obtenues après seulement 1 passage si la surface est portée à au moins 110 °C. Ici, il est bon de noter que la basse température n'est pas suffisante pour obtenir les modifications souhaitées : c'est l'effet combiné avec les espèces actives du plasma qui le permet [22]. De ceci, il est possible d'imaginer qu'un plasma plus « chaud » pourrait donner lieu à des caractéristiques électriques similaires. Par exemple, en ayant recours à un *Plasma Blaster MEF* caractérisé par des températures d'environ 200 °C, la Figure 10b confirme que les valeurs de résistivité diminuent significativement après un seul passage, contrairement aux traitements à plus basses températures [22]. Toutefois, dans ces conditions dites de hautes températures, on observe maintenant une augmentation de la résistivité électrique entre 1 et 5 passages, un effet pouvant être lié à la formation de dommages. Ces derniers peuvent être physiques (par exemple un enlèvement de matière par gravure) ou encore chimiques (par exemple une oxydation de la surface, voir Section 1.3).

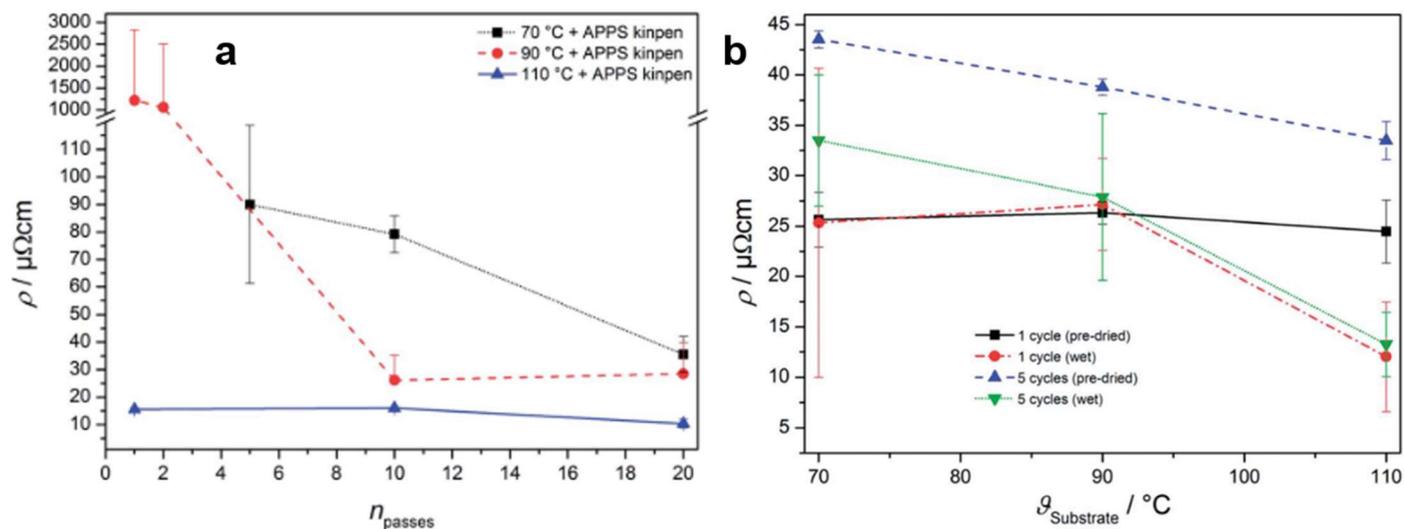


Figure 10 : Évolution de la résistivité selon un traitement par (a) plasma froid à pression atmosphérique et chauffage et (b) plasma tiède à pression atmosphérique. Tiré de [22].

1.1.4 Précisions sur les mécanismes de surface

À partir des résultats obtenus après recuits et traitements par plasma (pression réduite et pression atmosphérique), il est possible de conclure que les apports d'énergie externe jouent un rôle prépondérant dans l'évolution des propriétés électriques des nanoparticules d'argent. En plus du phénomène de frittage (ou de coalescence) dans lequel les nanoparticules se soudent entre elles sous l'effet de la « chaleur » après l'enlèvement de leur recouvrement organique [51], [52], le mûrissement d'Ostwald peut aussi être impliqué [53]–[56]. Un bon moyen d'estimer l'importance de ce dernier mécanisme est d'observer la distribution en taille des nanoparticules en fonction du temps de traitement [57].

Plus particulièrement, une augmentation de l'apport d'énergie sur les nanoparticules peut mener à des phénomènes de coalescence dans l'optique de diminuer l'énergie de surface. Ce phénomène est aussi appelé la coagulation de Smoluchowski [57]. Quant au mûrissement

d'Ostwald (Ostwald Ripening), aussi appelé la théorie de Lifshitz, Slyozov et Wagner (LSW) [58], il repose sur le transport de matière des plus petites particules pour en faire croître de plus grosses. Ainsi, il se manifeste par une diminution de la population des petites nanoparticules et par une augmentation de celle des plus grosses [57]. Selon l'apport d'énergie au système, le transport de matière peut se faire par diffusion des atomes en surfaces ou encore via la phase gazeuse ; ces aspects sont illustrés à la Figure 11. Pour les nanoparticules d'argent, on note que la diffusion de surface peut être considérée comme la principale force motrice du processus d'évolution des morphologies des particules jusqu'à au moins 850 K [59].

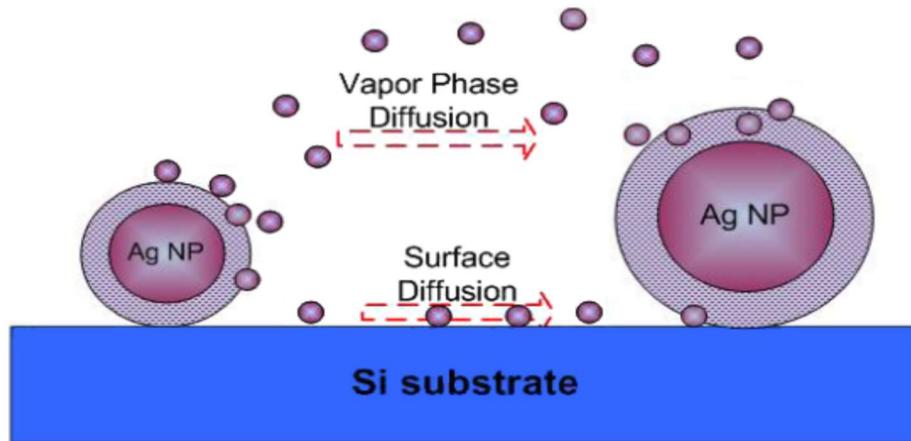


Figure 11 : Schématisation du phénomène de Mûrissement d'Ostwald . Tiré de [61].

D'un point de vue physique, le mûrissement d'Ostwald comporte deux étapes [54]. La première est liée au transport de masses entre les différents îlots tandis que la seconde est associée à l'attachement et au détachement des atomes sur les îlots. Pour les métaux, l'étape limitante résulte de la diffusion de sorte que le phénomène évolue avec le temps avec une dépendance en $t^{1/3}$ [54], [58], [60], [61]. À titre d'exemple, la Figure 12 montre l'influence d'un traitement par plasma d'argon à pression réduite sur le diamètre moyen des nanoparticules d'argent obtenu par microscopie électronique à balayage. Pour les deux épaisseurs de films étudiées par les auteurs, le processus de croissance évolue en $t^{1/3}$, ce qui est cohérent avec les prédictions du mûrissement d'Ostwald. Cependant, il faut noter que ce phénomène repose sur une physique d'un milieu en équilibre thermodynamique, alors que dans les plasmas, la surface peut grandement dévier de ces conditions d'équilibre.

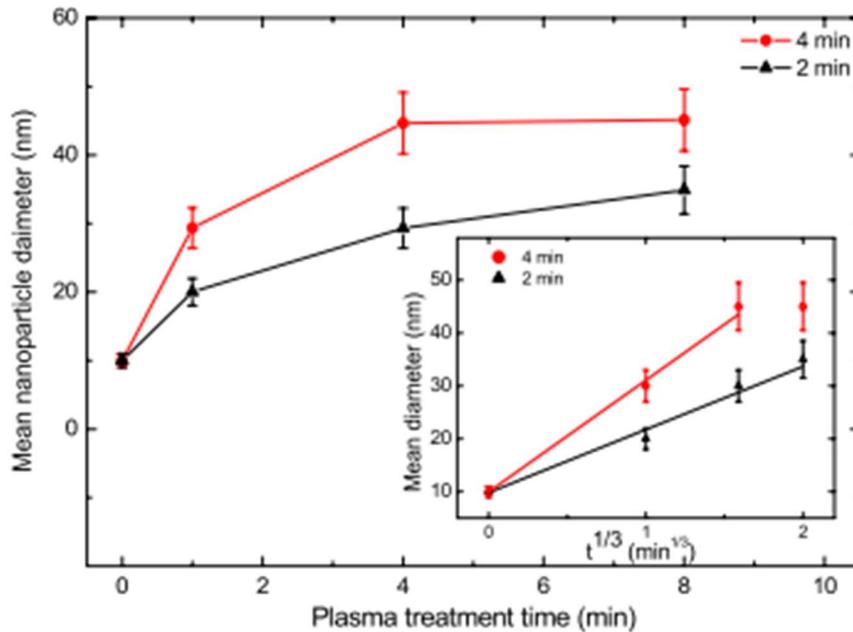


Figure 12 : Évolution de la taille moyenne des particules selon le temps de traitement par plasma à basse pression pour des dépôts de nanoparticules de 2 et 4 minutes. Tiré de [61].

1.2 Émission et absorption optique

1.2.1 Effets plasmoniques

Grâce à leurs fortes densités électroniques et leurs faibles pertes optiques dans le visible et le proche infrarouge [13], les nanoparticules d'argent sont aussi des candidats idéaux pour observer les interactions entre les photons et les électrons libres. En particulier, les plasmons de surface sont décrits comme une oscillation cohérente et collective d'électrons libres à l'interface d'un diélectrique et d'un métal après une excitation lumineuse [12]. La fréquence de ces oscillations dépend d'un grand nombre de facteurs, dont la densité de particules chargées et les propriétés diélectriques des interfaces [13]. Par exemple, les densités électroniques des métaux sont d'environ 10^{22} - 10^{23} cm^{-3} et donnent des résonances plasmoniques dans le visible et le proche infrarouge. Comme le montre la Figure 13, les valeurs de densité d'électrons pour les

semiconducteurs dopés sont de 10^{17} - 10^{22} cm^{-3} et donc des résonances plasmoniques dans des gammes de fréquences plus faibles [13].

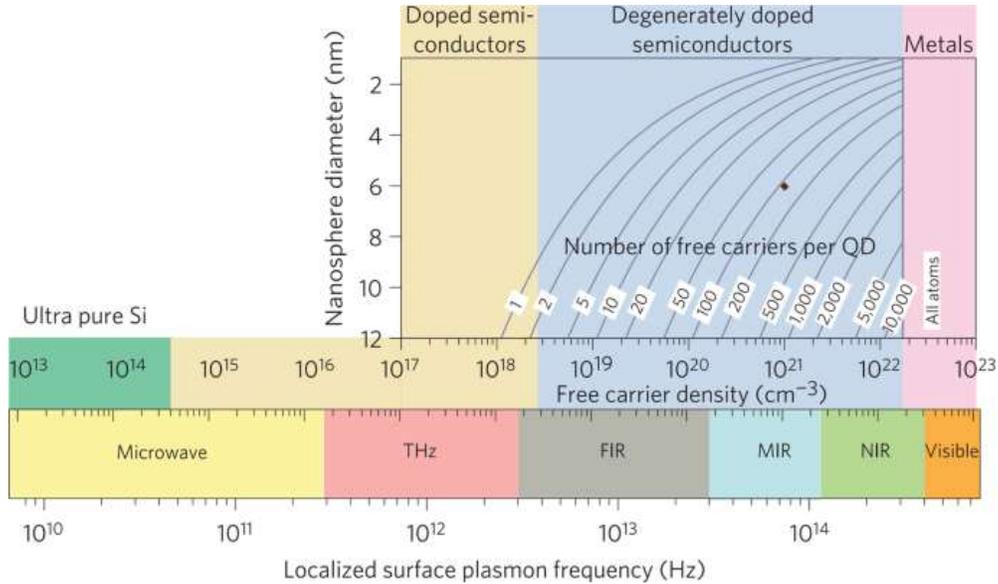


Figure 13 : Schéma de la dépendance des fréquences de plasmon par rapport aux densités de porteurs de charge libres ou dopés pour les métaux et semiconducteurs. Tiré de [158].

De manière générale, la morphologie et la topologie des nanostructures peuvent influencer l'effet plasmonique. Par exemple, en augmentant localement l'amplitude du champ électrique au niveau d'arrêtes, de pointes ou autres [13]–[15], [62], [63], il est possible d'augmenter et/ou d'ajuster l'interaction lumière-matière pour une grande variété d'applications, allant de la conversion de l'énergie solaire jusqu'aux capteurs biomédicaux [13], [16]. Pour illustrer ce phénomène, la Figure 14 présente les spectres d'extinction optique des nanoparticules d'argent dispersées dans l'eau pour diverses formes géométriques. Ici, l'extinction optique comprend l'absorption optique, mais aussi une autre contribution liée à la diffusion de la lumière sur les nanoparticules [15], [64]. À la Figure 14, on observe que la forme de la nanoparticule modifie considérablement l'interaction lumière-matière. Pour des nanoparticules d'argent sphériques avec un diamètre de 40 nm, le spectre d'extinction est assez étroit et centré autour de 425 nm. Pour des cubes de même dimension, on observe plutôt une structure à deux pics liés aux deux modes de symétrie de cette géométrie ; le pic principal présente également un décalage vers le rouge associé aux arrêtes, point d'accumulation de charges [32]. Les effets

d'arêtes et de faces sont d'autant plus perceptibles en regardant les tétraèdres et octaèdres. Comme le montre la Figure 14, le tétraèdre présente un plus grand décalage étant donné les coins les plus marqués.

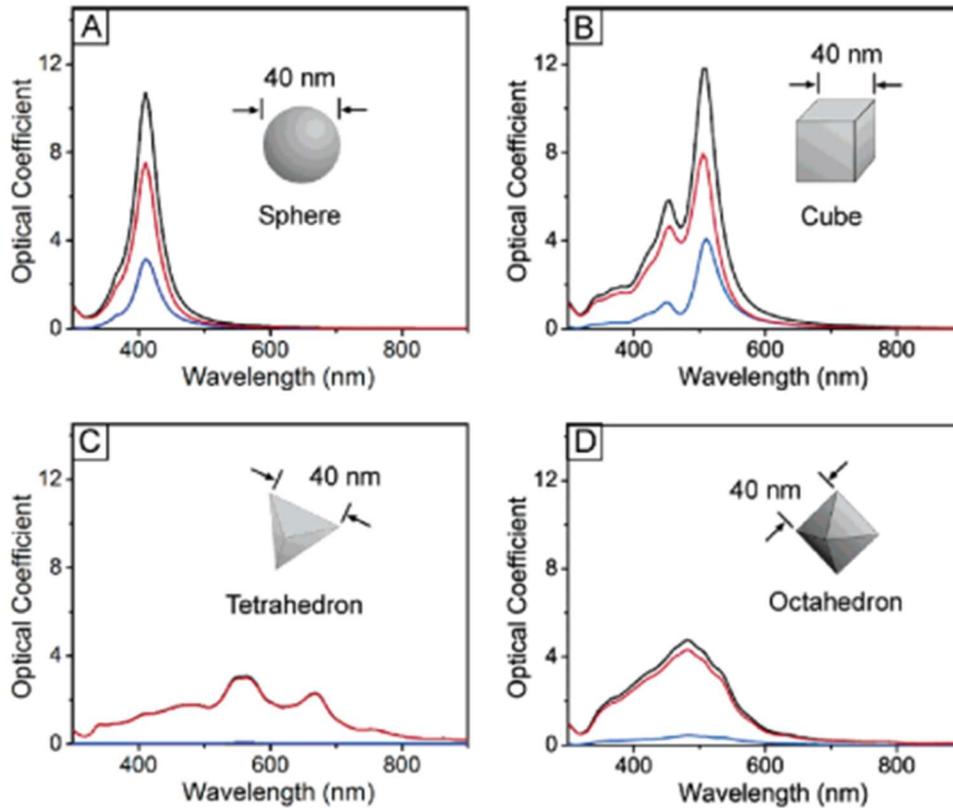


Figure 14 : Calcul des spectres d'extinction (noir), d'absorption (rouge) et de diffusion (bleu) pour différentes formes de nanoparticules d'argent. Tiré de [13].

D'un point de vue théorique, au moins deux conclusions peuvent être tirées des résultats de la Figure 14. Premièrement, le nombre de fréquences de résonance plasmonique est lié au nombre de manière que la structure peut être polarisée : plus de symétrie mène à moins de fréquences. De plus, le décalage vers le rouge est associé au nombre de coins et à l'anisotropie. Outre la forme de la particule, sa taille joue aussi un rôle important. Par exemple, l'étude de *Stamplecoskie et al.* montre que pour des nanoparticules sphériques, le pic de résonance se décale vers le rouge d'environ 30 nm pour une variation de taille de 50 nm [30].

D'un point de vue expérimental, les propriétés plasmoniques des nanoparticules d'argent sont donc étroitement liées à la croissance. Ainsi, plusieurs méthodes de dépôts peuvent être utilisées pour obtenir des surfaces munies de nanoparticules de tailles et de morphologies définies. Par exemple, les nanotiges de Langmuir-Blodgett pouvant être à différents angles, les nanosphères, agrégats, polyèdres et autres ont été étudiés pour leur réponse plasmonique [31]. L'effet plasmonique peut également être ajusté en ayant recours à un recuit thermique ou encore à un traitement par plasma. Par exemple, la Figure 15 compare les spectres d'absorption optique de nanoparticules d'argent après exposition à des recuits à 250 et 450°C, mais aussi à un plasma [23]. Ici, il s'agit d'un jet de plasma d'argon ouvert à l'air ambiant produit par un champ électrique de basse fréquence (1 kHz). Dans ce cas, les auteurs notent un décalage vers le bleu, un effet pouvant être lié à une diminution de la taille des nanostructures due à l'érosion de la coquille organique. De plus, les décalages semblent plus marqués après le traitement par plasma qu'après de simples recuits. Les résultats demeurent néanmoins fractionnaires de sorte qu'il est difficile de réellement conclure sur l'effet du traitement par plasma pour ce type d'applications.

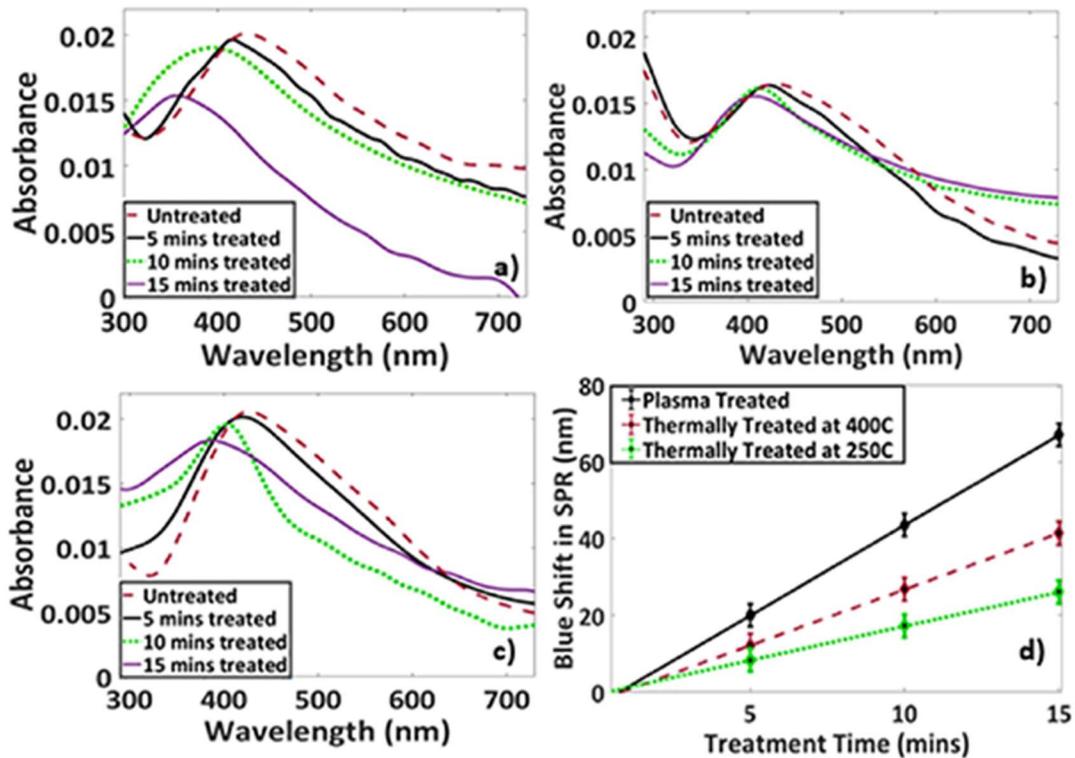


Figure 15 : Absorbance de couches minces (a) traitée par plasma, (b) recuit à 250°C, (c) recuit à 400°C, (d) décalage vers le bleu de (a-c) suite aux traitements. Tiré de [23].

1.2.2 Effet SERS

Au cours de l'interaction photon-électron, il est possible de produire un couplage avec les comportements intermoléculaires vibrationnels et rotationnels [65], [66]. Ces phénomènes donnent lieu à l'émission Raman. Comme les niveaux vibrationnels et rotationnels sont propres au matériau sondé, l'étude de ces changements permet de caractériser les espèces présentes dans le volume, mais aussi à la surface. Dans ce dernier cas, on parle de Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS). Cet effet, dit effet SERS, peut être accentué par la présence d'un champ électrique local plus important permettant une plus grande excitation et donc une plus forte radiation Raman [67]. De manière analogue aux effets plasmoniques, l'augmentation du champ électrique local peut résulter de la présence de nanostructures ou encore d'arêtes, de pointes et d'interfaces [62]. Ainsi, en utilisant une fréquence de radiation incidente qui chevauche la fréquence de résonance plasmonique [30][68], les points chauds plasmoniques viendront améliorer le couplage lumière-matière et donc l'intensité SERS [69][29]. L'importance des

plasmons de surface pour l'optimisation du signal Raman a entre autres été démontré grâce à la détection de molécules isolées par spectroscopie Raman sur des surfaces de nanoparticules d'argent de formes différentes [70][71]. La distance interparticules est aussi d'intérêt pour ajuster la réponse plasmonique et l'effet SERS [69]. En effet, en plaçant des molécules entre des nanoparticules dans de petits espaces inférieurs à la dizaine de nanomètres, il est possible d'obtenir un couplage électromagnétique entre les plasmons de surface des nanoparticules adjacentes, ce qui augmente l'effet SERS par plusieurs ordres de grandeur [72].

Pour quantifier ce phénomène d'accroissement du signal Raman, on définit un coefficient d'accroissement (*Enhancement Factor* : EF). Par exemple, la Figure 16 présente un spectre SERS de la surface de nanoparticules d'argent en présence de Rhodamine 6G (R6G)[23], [30]. De toute évidence, la signature spectrale du R6G n'apparaît qu'après un traitement par plasma, c.-à-d. après l'enlèvement de la coquille organique des nanoparticules permettant d'exposer les nanoparticules d'argent. Ici, le traitement est le même que celui décrit plus haut : un jet de plasma d'argon ouvert à l'air ambiant produit par un champ électrique de basse fréquence (1 kHz) [23].

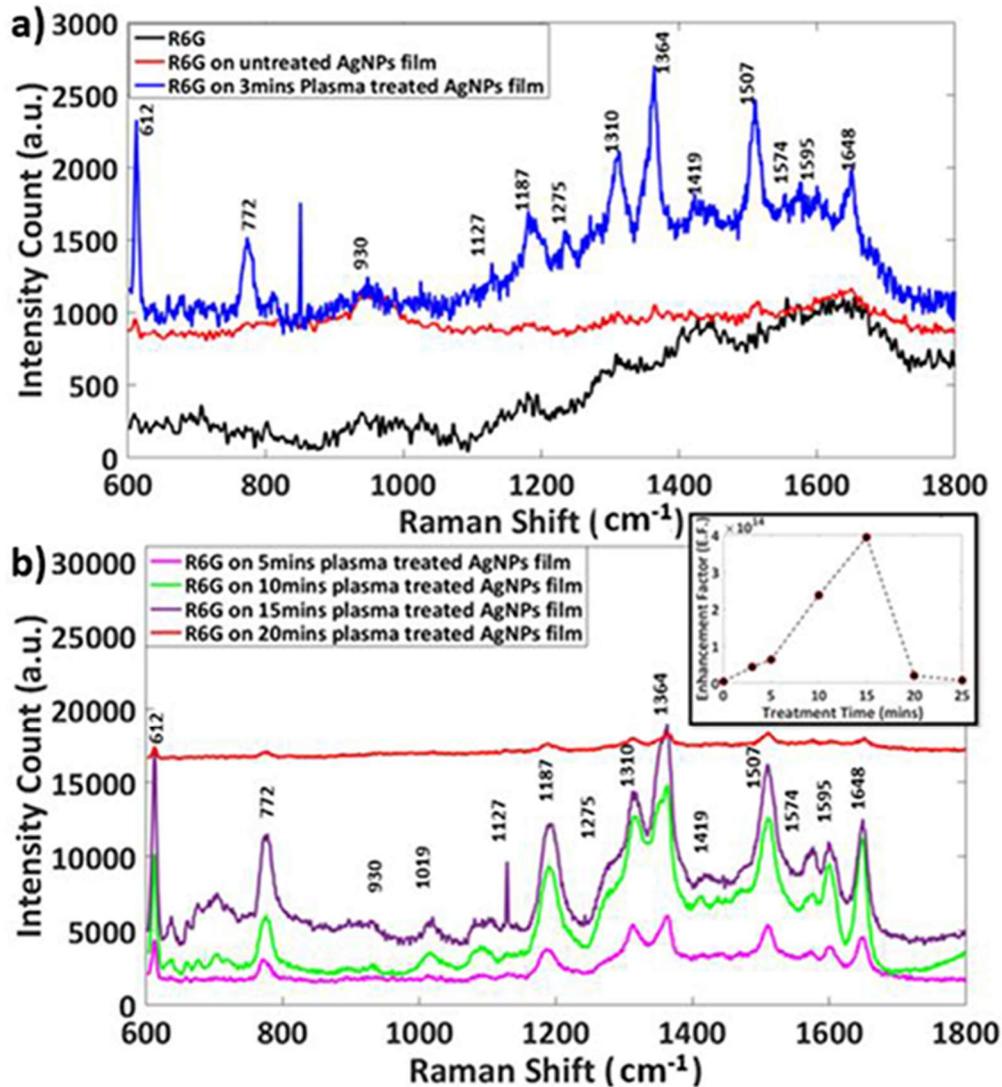


Figure 16 : Réponse SERS de la R6G sur un substrat de Si avec une couche de nanoparticules d'argent non traitées et traitées par plasma. L'encadré montre le coefficient d'accroissement du R6G selon le temps de traitement. Tiré de [23].

La Figure 16 montre également que le coefficient d'accroissement augmente avec le temps de traitement jusqu'à environ 14 ordres de grandeur puis diminue abruptement. Selon les auteurs, cette chute s'explique par un phénomène d'oxydation des nanoparticules (voir Section 1.3). En effet, les spectres Raman de la Figure 17 montrent l'apparition de nouveaux pics, dont un très fort à 240 cm^{-1} lié au lien Ag-O [23]. Pour de longs temps de traitement, le signal devient ainsi dominé par les phénomènes d'oxydation de surface. Il est toutefois intéressant de noter que les effets de traitements par plasma sur la réponse plasmonique et l'effet SERS des nanoparticules

d'argent sont très peu documentés dans la littérature : on ne retrouve qu'un seul article dédié à ce sujet et il est difficile, voire impossible, de bien comprendre le rôle spécifique du plasma à partir de l'ensemble des données fournies.

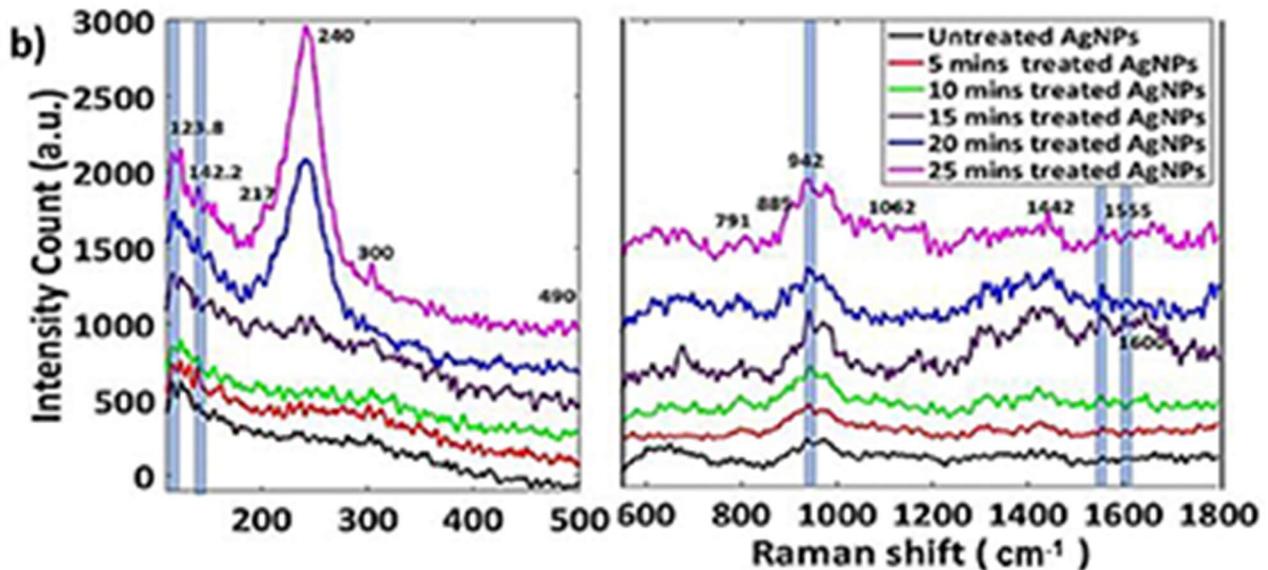


Figure 17 : Spectre SERS (excitation à 532 nm) des nanoparticules d'argent traitées par plasma. Tiré de [23].

1.3 Rôle de l'oxydation

Contrairement aux traitements par plasma, les effets d'oxydation de surface sur les propriétés électriques, la réponse plasmonique et l'effet SERS sont connus dans la littérature. En effet, l'argent étant un métal pouvant facilement s'oxyder, on peut très certainement anticiper une augmentation de la résistivité électrique [73] ou une baisse du facteur d'accroissement avec l'oxydation [34]. Un exemple pour les propriétés optiques est présenté à la Figure 18. Ici, le coefficient EF diminue de près de 3 ordres de grandeur lorsqu'une couche d'oxyde de 2 nm apparaît à la surface des nanoparticules d'argent. La diminution de l'activité SERS des Ag NPs peut être attribuée principalement à une diminution de l'adsorption de l'analyte et des changements dans la contribution chimique à l'amélioration du SERS. Cependant, au stade ultérieur de

l'oxydation, les modifications des facteurs EF proviennent d'un effet combiné des composants chimiques et électromagnétiques de l'amélioration du SERS [34].

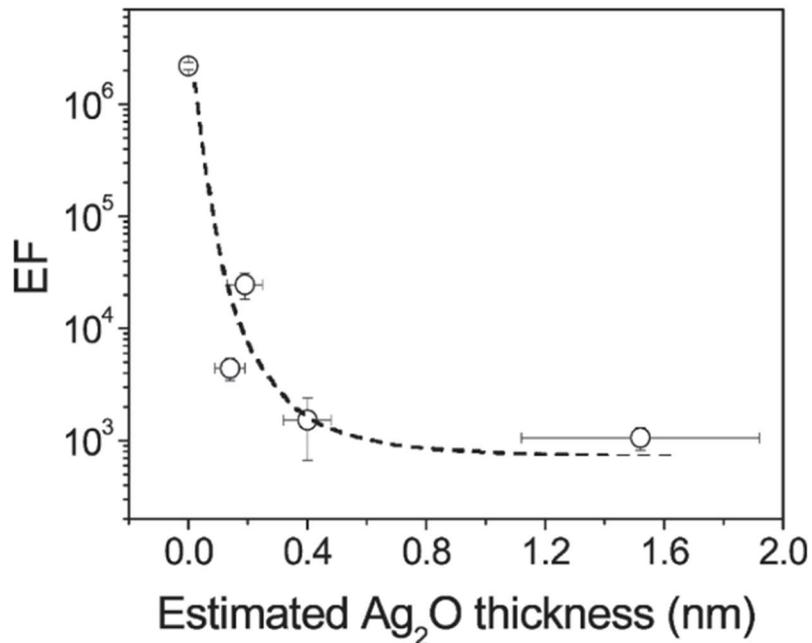


Figure 18 : Évolution du coefficient d'accroissement (EF) SERS pour des nanoparticules d'argent selon l'épaisseur de la couche d'oxyde Ag₂O. Tiré de [34].

Lors des divers traitements des nanoparticules d'argent répertoriés dans la littérature, plusieurs espèces peuvent contribuer aux effets d'oxydation. Ceci inclut l'oxygène atomique et moléculaire, mais aussi l'ozone et les vapeurs d'eau. De plus, comme l'oxyde d'argent est connu pour être un semi-conducteur photosensible, la présence de rayonnement électromagnétique est susceptible de favoriser les phénomènes d'oxydation. À ce sujet, *Han et al.* ont démontré un effet de synergie sur les performances SERS des nanoparticules d'argent par l'utilisation de l'ozone en combinaison avec l'irradiation UV [34]. Plusieurs travaux montrent également l'apparition de divers pics Raman liés à l'oxydation de la surface de l'argent [74]. À titre d'exemple, la Figure 19 montre l'évolution du spectre Raman après exposition à des flux d'oxygène et de vapeurs d'eau. Pour O₂, deux signatures Raman apparaissent entre 600 et 1200 cm⁻¹ [75]. Des signaux comparables sont obtenus après exposition à la vapeur d'eau. Dans les deux cas, on note que la

signature Raman spécifique est fortement liée aux conditions d'oxydation, par exemple la durée, la nature des espèces oxydantes et l'apport d'énergie externe (ici un recuit thermique) [74].

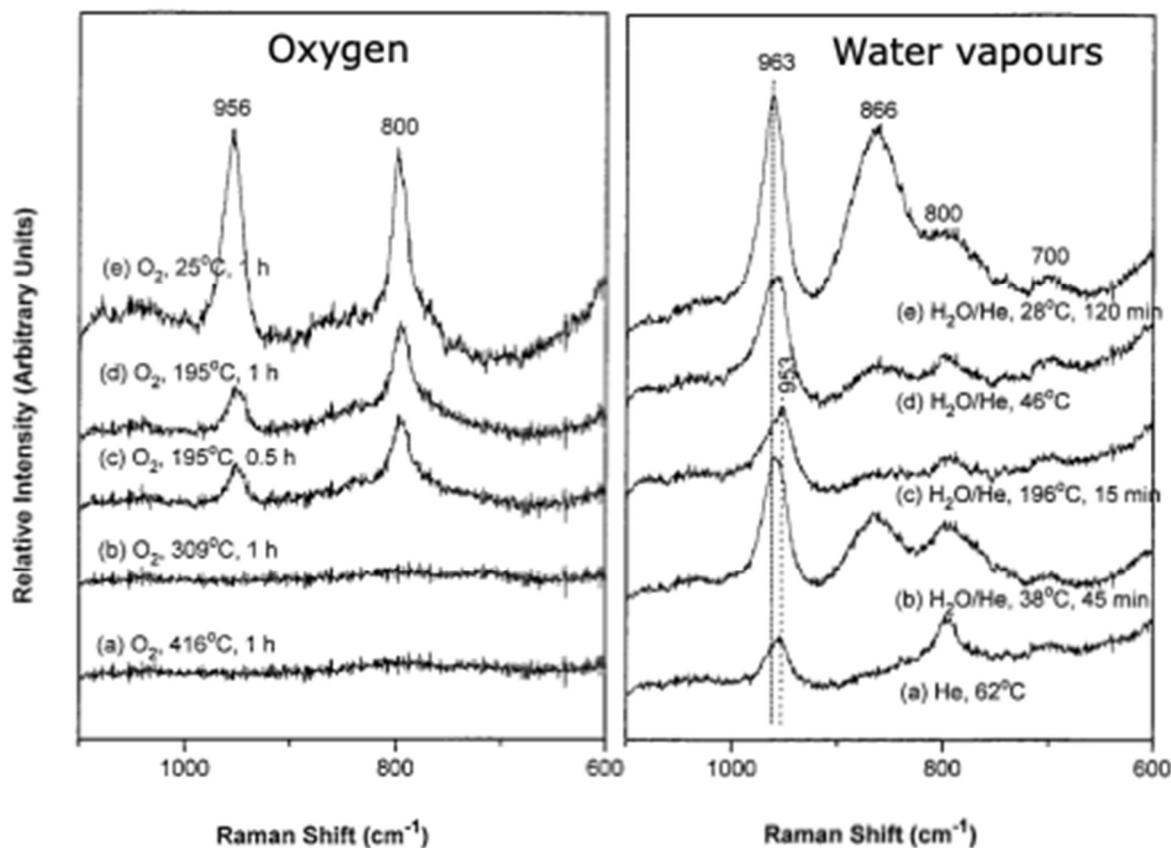


Figure 19 : Spectres Raman de l'argent pour diverses températures du substrat dans des environnements d'O₂ et de vapeurs d'eau. Tiré de [74].

Chapitre 2 – Physique et diagnostics des jets de plasmas froids à la pression atmosphérique

Introduction

Au chapitre précédent, nous avons décrit l'état des connaissances au niveau de la modification des nanoparticules d'argent. Ceci inclut les recuits, mais aussi des traitements par plasmas (pression réduite et pression atmosphérique). De toute évidence, la littérature demeure fractionnaire au niveau des traitements par plasmas à la pression atmosphérique, mais aussi au niveau des mécanismes mis en jeu dans l'interaction plasma-surface, particulièrement dans le contexte des applications impliquant l'émission et l'absorption optique des nanoparticules d'argent. En lien avec les objectifs spécifiques de ce travail, nous exposons dans ce chapitre quelques éléments liés à la physique et aux diagnostics des jets de plasma à la pression atmosphérique. Après un bref survol des sources répertoriées dans la littérature, nous présentons les propriétés fondamentales du jet de plasma produit par un champ électromagnétique de haute fréquence utilisé dans ce travail.

2.1 Survol des sources à plasma à la pression atmosphérique

Différentes configurations de plasmas peuvent être utilisées pour la modification des nanomatériaux [76]. Toutefois, il est important de connaître les propriétés fondamentales du plasma utilisé pour bien comprendre son effet et les mécanismes impliqués dans la modification. Une source de distinction des différents plasmas est la pression d'utilisation. Habituellement, la basse pression est intéressante pour obtenir un traitement uniforme sur de larges surfaces [77]. Quant à la pression atmosphérique, elle se distingue par l'absence de système pompage, ce qui la rend parfaitement adaptée pour les applications nécessitant des traitements en continu plutôt que par lots [24]. Dans ce travail, nous nous focalisons sur la configuration jet de plasma qui offre la possibilité de réaliser des traitements locaux, limités par une faible zone d'interaction. Différentes configurations permettent d'obtenir un *Atmospheric Pressure Plasma Jet* (APPJ). Certaines conditions favorisent des plasmas de basse température qui peuvent être utiles pour le

milieu de la santé [78], tandis que d'autres permettent d'atteindre de plus hautes températures qui sont intéressantes pour la gravure industrielle [79]. *Winter et al.* rapportent sept principales géométries utilisées dans le domaine des plasmas pour produire des APPJ [80]. La Figure 20 montre les principales dispositions possibles.

Sans approfondir les spécificités propres à chacune, les différentes sources peuvent être expliquées comme suit : la première est une disposition qui est utile pour former des jets à transfert d'arc. Celle-ci vient positionner une électrode alimentée par un champ électrique de basse fréquence dans le tube contenant le flux de gaz et une autre électrode est placée à la sortie du tube. Ainsi, on se retrouve avec une disposition simple, mais qui nécessite que le substrat soit utilisé comme électrode. La seconde est similaire à la précédente. Cependant, le tube conducteur est utilisé comme deuxième électrode ; on vient alors s'affranchir de la dépendance par rapport au substrat. Ici, le plasma peut s'étendre dans l'air ambiant grâce à un flux de gaz. Ces décharges produites dans les gaz nobles permettent d'obtenir une température du gaz allant jusqu'à maximum 500 K [80]. En troisième, la configuration reproduit une DBD (Dielectric Barrier Discharge) qui offre plusieurs dispositions possibles. La plus fréquente correspond à un diélectrique placé entre deux électrodes métalliques planes permettant la création d'une décharge homogène entre les deux plaques [81][82]. Pour permettre un jet de plasma à la pression atmosphérique, le tube est utilisé comme diélectrique et le plasma est produit à l'intérieur du tube en plaçant deux électrodes circulaires autour du tube. À nouveau, le recours à un flux de gaz permet de prolonger le plasma à l'extérieur du système. Quatrièmement, on utilise le principe de la *Microhollow Cathode Discharge* [83][84]. Au lieu d'utiliser le tube comme diélectrique, les deux électrodes planes sont positionnées directement sur le diélectrique et une cavité circulaire traverse les trois couches. Le plasma est créé dans la cavité.

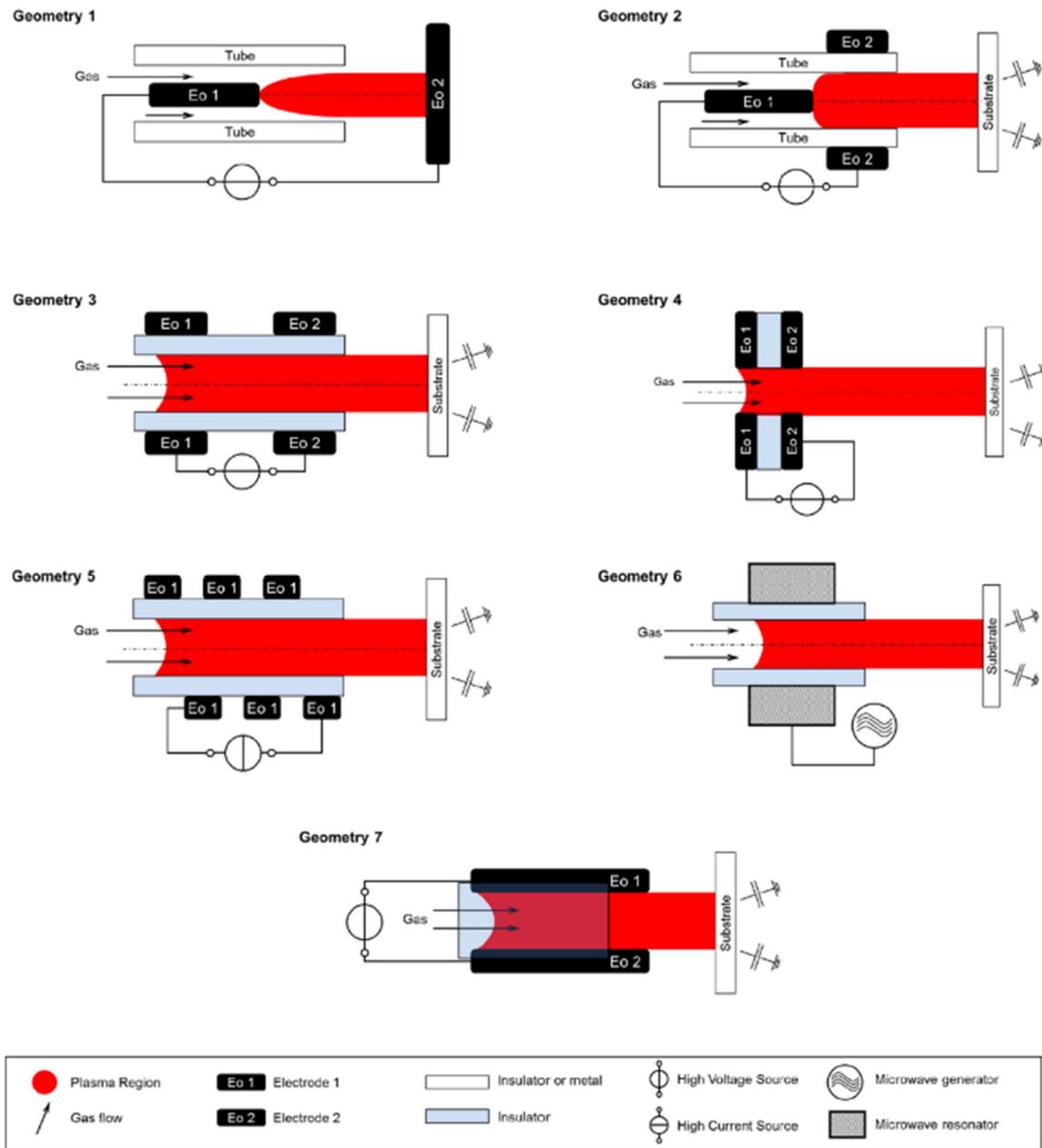


Figure 20: Schéma des géométries fréquemment utilisées pour les APPJ. Tiré de [80].

La cinquième disposition est un plasma à couplage inductif (*Inductively coupled plasma : ICP*)[77]. Ceux-ci utilisent un champ magnétique alternatif pour produire un champ électrique induit. Ces plasmas sont typiquement fortement ionisés et s'approchent davantage de plasmas en équilibre thermodynamique que de plasmas froids dans lesquels la température des électrons

est supérieure à celles des ions et des neutres [85]. En sixième, le principe est de recourir aux micro-ondes pour produire le plasma. Ceci peut être fait grâce à une cavité avec un maximum d'intensité du champ électrique qui se trouve à l'emplacement du tube diélectrique. On retrouve dans cette catégorie une grande famille d'excitateurs à plasma, incluant le surfatron, le surfaguide, la torche à injection axiale et la torche à injection axiale sur guide d'onde [86][87][88]. Selon les conditions opératoires, en particulier de la fréquence d'excitation, ces sources permettent de créer des plasmas hors équilibre thermodynamique, mais avec des températures des espèces neutres pouvant atteindre 1500-2500 K [25], [89]. Finalement, la dernière géométrie est appelée μ APPJ. Cette microdécharge a été développée pour simplifier les analyses de l'émission lumineuse du plasma.

Les diverses géométries présentées à la Figure 20 sont souvent associées à une fréquence d'excitation du champ électrique bien particulière, allant de la basse fréquence jusqu'aux micro-ondes. Lorsque la fréquence d'oscillation est très basse, de l'ordre de 3-30 kHz, la pulsation du champ électrique est inférieure à la pulsation propre des ions et des électrons. Ainsi, les deux espèces répondent au champ électrique instantané. La multiplication électronique résulte alors de deux processus: les collisions entre les électrons et les particules neutres dans la phase gazeuse, mais aussi l'émission d'électrons secondaires par l'interaction des ions avec les électrodes. Souvent utilisés dans les DBDs, ces plasmas sont généralement faiblement ionisés et donnent lieu à des températures du gaz voisines de la température ambiante. De plus, les densités de puissance absorbées par les électrons du champ électrique sont typiquement de 0.1-1 W/cm³ [90]. En augmentant la fréquence jusqu'au MHz, les ions, étant plus lourds, ne peuvent plus suivre l'oscillation du champ électrique appliqué. Dans ces conditions, les ions sont donc piégés dans l'espace entre les électrodes de sorte que l'ionisation résulte essentiellement de collisions dans la phase gazeuse. En régime capacitif, les densités de puissance absorbée par les électrons du champ électrique sont d'environ 1-10 W/cm³ alors qu'en régime inductif, elles peuvent atteindre 200-400 W/cm³ [90]. Ainsi, les plus fortes densités de puissance conduisent à des plasmas plus fortement ionisés et donc à des températures du gaz plus élevées. Enfin, pour de très hautes fréquences atteignant 300 MHz-30 GHz, les ions et les électrons deviennent

tributaires de la valeur moyenne du champ électrique [90]. En effet, les collisions entre les particules chargées et les atomes et molécules neutres surviennent à des moments différents d'un cycle à l'autre du champ électrique appliqué. Dans le cas des plasmas micro-ondes, le plasma devient fortement ionisé et les densités de puissances absorbées par les électrons du champ électrique sont typiquement de 100-200 W/cm³ [90].

2.2 Méthodes de caractérisation des jets de plasma

Il existe une grande variété de méthodes pour obtenir les propriétés fondamentales de plasmas hors équilibre thermodynamique à la pression atmosphérique. Ceci inclut les diagnostics électriques comme les mesures des caractéristiques courant-tension, mais aussi les diagnostics optiques basés sur la spectroscopie d'émission et d'absorption ou encore sur la fluorescence induite par laser. À titre d'exemple, la Figure 21 présente un spectre d'un plasma micro-onde d'argon produit dans un tube diélectrique. Dans ce système, l'émission est typiquement dominée par les transitions 4p-4s (2p-1s en notation de Paschen) de l'argon entre 700 et 900 nm. Comme démontré par *Durocher-Jean et al.* [25], les intensités relatives de ces raies peuvent être couplées aux prédictions d'un modèle collisionnel-radiatif pour extraire la valeur de la température des électrons (en supposant une fonction de distribution en énergie de type Maxwell-Boltzmann). Dans ces conditions, les auteurs rapportent des valeurs autour de 1.4 eV [25].

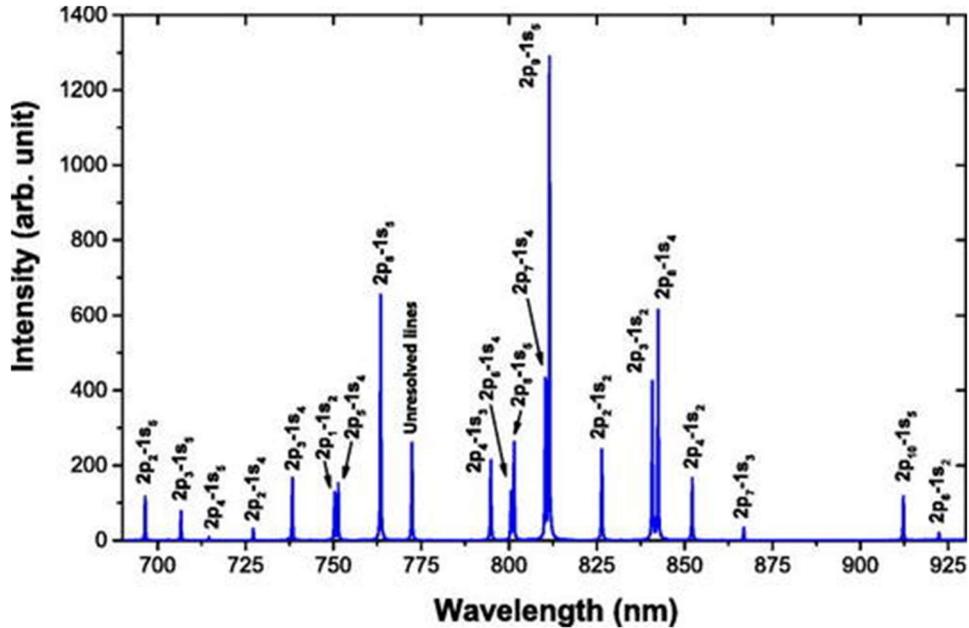


Figure 21 : Émission spectrale typique d'un plasma micro-ondes d'argon à pression atmosphérique. Tiré de [25].

Dans les plasmas d'argon, les niveaux excités ne sont pas tous radiatifs : certains sont dits métastables puisque leurs probabilités de désexcitation radiative sont extrêmement faibles. C'est le cas de 2 des 4 niveaux 4s de l'argon ($1s_3$ et $1s_5$ en notation de Paschen). Ces espèces peuvent jouer un rôle important dans le bilan énergétique du plasma (contribution aux mécanismes d'excitation et d'ionisation), mais aussi au niveau de l'interaction plasma-surface [91], [92]. Pour sonder ces espèces, il est commun de recourir à la spectroscopie optique d'absorption, par exemple avec une lampe spectrale ou encore une diode laser. La dernière méthode a récemment été utilisée par *Durocher-Jean et al.* [25]. Dans un plasma micro-ondes produite dans l'argon pur, les valeurs de densité des niveaux $1s_3$ et $1s_5$ sont typiquement de $1-2 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$, ce qui représente environ $10^{-4} \%$ de la population des atomes neutres du plasma à la pression atmosphérique (densité totale de $2.4 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$). La fraction de ces espèces chute toutefois de manière significative en présence d'espèces réactives dans le plasma, par exemple N_2 ou O_2 , due à des mécanismes de pertes supplémentaires des $1s$ par désexcitation collisionnelle [25].

En ayant recours à un spectromètre à très haute résolution spectrale, il est possible de tirer des informations additionnelles des transitions 4p-4s (2p-1s en notation de Paschen) de l'argon entre 700 et 900 nm. Un exemple de spectre est présenté à la Figure 22. L'élargissement spectral des raies est catégorisé en deux contributions : gaussienne et lorentzienne. Ces élargissements sont dus à plusieurs facteurs physiques : élargissement instrumental (gaussien), élargissement Doppler (gaussien), élargissement en pression (Van der Waals et résonnant, lorentzien), élargissement Stark (lorentzien), etc. [93]. Les parties gaussienne et lorentzienne peuvent être déconvoluées pour déduire certaines propriétés fondamentales du plasma [94]. Par exemple, pour les transitions $2p_2-1s_2$ et $2p_3-1s_2$ de l'argon, l'élargissement Stark joue un rôle négligeable de sorte que la mesure de l'élargissement Doppler et de l'élargissement en pression permet de déterminer la température des espèces neutres [95]. Dans le cas du plasma micro-onde dans l'argon pur, les valeurs sont d'environ 1560 K [25]. De manière similaire, il est possible d'extraire la valeur de la densité électronique en utilisant des raies plus fortement élargies par l'effet Stark : pour l'argon, c'est notamment le cas pour la raie à 430 nm [96]. Toujours dans le cas du plasma micro-onde d'argon, les auteurs rapportent des valeurs de densités d'électrons autour de $2.5-8 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ [25].

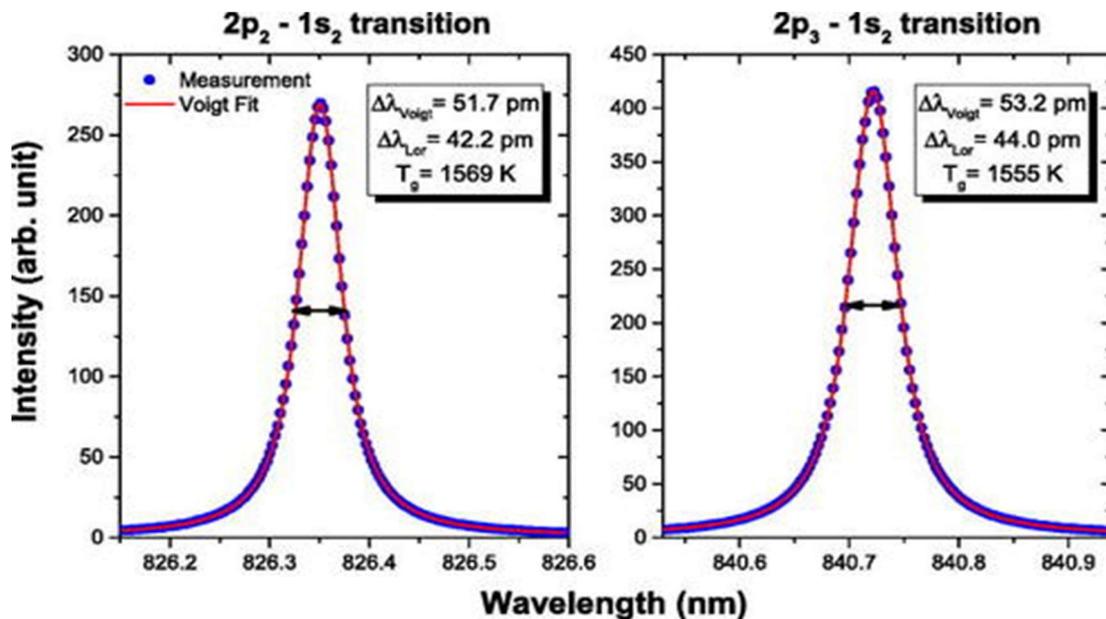


Figure 22 : Exemple de lissage de raies d'émission d'argon pour la détermination de T_g . Tiré de [25].

Étant donné une inhomogénéité spatiale du jet (localisation du plasma dans l'espace), les mesures de spectroscopie optique d'émission auront tendance à sonder les régions plus lumineuses, c.-à-d. le centre du jet versus les régions périphériques. De plus, les jets de plasma à la pression atmosphérique sont typiquement ouverts à l'air ambiant [97]. Ainsi, en produisant le plasma dans un gaz noble comme l'argon, l'interaction avec les molécules de N_2 , de O_2 ou d'humidité de l'air ambiant est susceptible de jouer un rôle significatif sur les populations et températures des diverses espèces [98]–[100]. De nouveaux réactifs peuvent aussi être créés, par exemple l'oxygène atomique et l'ozone [80]. De plus, de nouvelles intensités lumineuses peuvent apparaître, par exemple l'émission d'azote, d'hydrogène, d'oxygène et d'hydroxyl d'oxygène. La Figure 23 présente quelques exemples de régions spectrales obtenues par *Durocher-Jean et al.* [25] dans le jet du plasma micro-onde d'argon. Le graphique du haut décrit la structure rotationnelle de la molécule OH (transition A-X) tandis que le second présente la structure rovibrationnelle de N_2 (transition C-B). De ces systèmes, il est possible de déduire des températures dites de rotation et de vibration (en supposant une fonction de distribution en énergie pour la rotation et la vibration de type Maxwell-Boltzmann). Dans bien des cas, il est supposé dans la littérature que la température de rotation de OH et de N_2 est en équilibre avec la température des espèces neutres [101][102]. Or, comme le montrent les données de *Durocher-Jean et al.* [25], il peut exister des variations significatives entre ces températures dans les jets de plasma. Ce phénomène a aussi été récemment observé et expliqué par *Labelle et al.* [103]. De plus, la Figure 23 montre que la valeur de la température du gaz dans le jet du plasma d'argon ouvert à l'air ambiant (2974 K) est significativement plus grande que celle dans le plasma d'argon produit dans un tube (1560 K). Ici, la présence de N_2 ou de O_2 dans le plasma d'argon fait en sorte qu'une grande quantité de l'énergie des électrons est dissipée dans l'excitation de niveaux rotationnels de N_2 ou de O_2 ; par conséquent, la température du gaz augmente via les processus collisionnels couplant la rotation et la translation [89]. Enfin, on note que ces valeurs de températures dans les plasmas micro-ondes sont considérablement plus grandes que celles dans les plasmas de plus basses fréquences [99], [100], ouvrant ainsi la voie à de nouvelles possibilités pour les applications

au traitement des nanoparticules d'argent dans lesquels les apports d'énergie thermique jouent des rôles cruciaux.

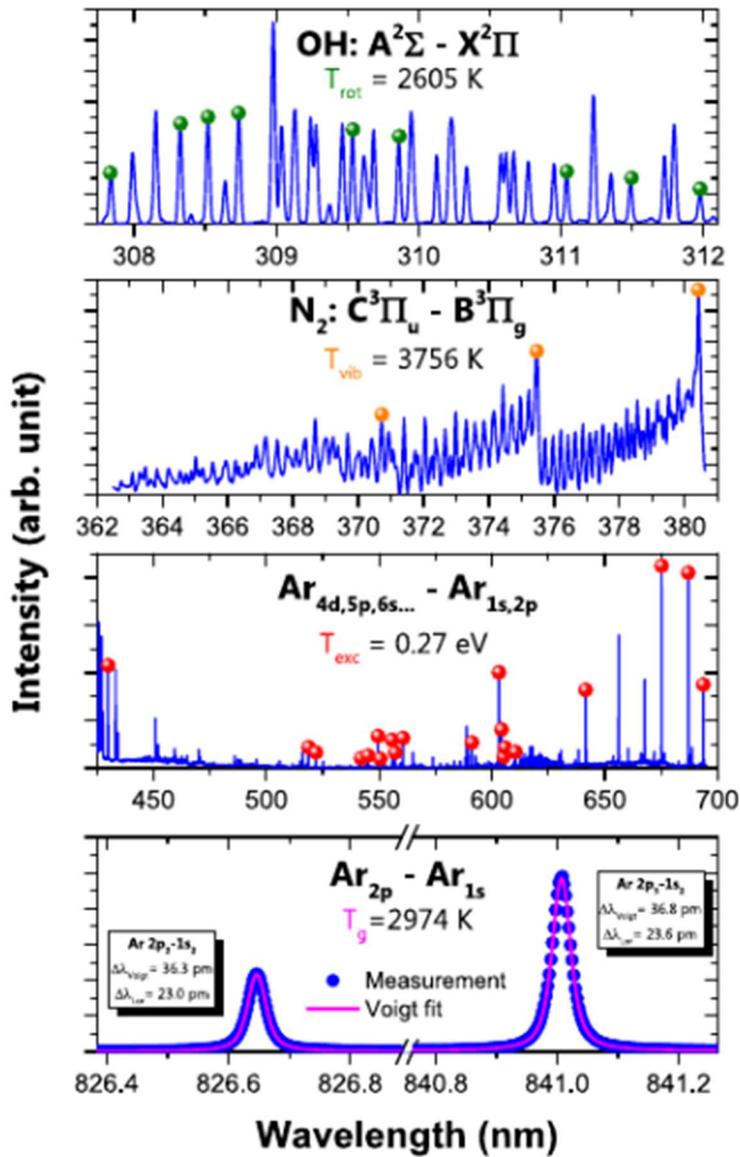


Figure 23 : Détermination des différentes températures (rotationnelle, vibrationnelle, excitation et gaz) par spectroscopie optique. Tiré de [155].

Chapitre 3 – Résultats et Discussions

Introduction

En lien avec les objectifs spécifiques de ce mémoire de maîtrise, la première portion de ce chapitre vise à explorer la possibilité de traiter des nanoparticules d'argent déposées par *spin-coating* sur un substrat sous forme de couches minces avec un jet de plasma micro-onde dans l'argon ouvert à l'air ambiant. Ici, le jet est balayé sur toute la surface de l'échantillon ; plus de détails sont fournis en annexe. Comme nous l'avons exposé au dernier chapitre, ces plasmas se distinguent des jets de plasma RF plus habituels par des températures des espèces neutres beaucoup plus élevées. Puis, inspirés de ces premiers résultats, nous examinons la possibilité de réaliser des traitements des nanoparticules d'argent sur une gamme plus élargie de conditions opératoires. Enfin, nous tentons d'établir des liens entre les propriétés fondamentales du plasma et les caractéristiques des nanoparticules d'argent après traitement.

La première partie est présentée sous la forme d'un article récemment soumis au journal Nanotechnology (MS# NANO-129844). Dans cet article, j'ai effectué les dépôts des couches minces de même que les traitements des surfaces par plasma. Ces derniers ont été effectués à l'aide d'un montage récemment mis en place au sein du groupe de recherche. À titre de comparaison, j'ai aussi effectué des traitements par recuit. Grâce aux caractérisations des surfaces par Microscopie Électronique à Balayage, j'ai pu compléter des analyses de distribution en taille avant et après traitement (plasma et recuit). De plus, j'ai pu évaluer la température du porte-substrat au cours du traitement grâce à un thermocouple placé sous une fine plaque d'aluminium. J'ai aussi réalisé l'ensemble des mesures d'absorption optique des nanoparticules. Enfin, j'ai rédigé un premier jet de l'article. Quant aux autres parties, elles sont présentées de manière plus conventionnelle : un article est néanmoins en cours de rédaction.

3.1 Optical response of plasmonic silver nanoparticles after treatment by a warm microwave plasma jet

J. Trahan¹, J. Profili¹, G. Robert-Bigras¹, M. Mitronika², M. Richard-Plouet², L. Stafford¹

¹Département de physique, Université de Montréal, 1375 ave Thérèse-Lavoie-Roux, Montréal, QC, H2V 0B3, Canada

²Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

Abstract

This work investigates the treatment of thin films made of spin-coated silver nanoparticles with dimensions in the 20-30 nm range by a scanning open-to-air microwave argon plasma jet characterized by neutral gas temperatures of 2200 ± 200 K. After multiple passes to the plasma jet with relatively long out-of-plasma times between each pass, Scanning Electron Microscopy reveals a net loss of isolated nanoparticles to produce polygonal structures with sharp corners and edges. Similar features with much rounder edges are obtained after conventional thermal annealing up to at 1300 K. In both conditions, Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) analysis between 350 and 800 nm indicates a redshift of the main extinction band. In addition, X-ray Photoelectron Spectroscopy reveals a surface oxidation of silver nanoparticles. However, only plasma-exposed samples exhibit a significant rise in the Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) signal of oxidized silver at 960 cm^{-1} . By combining $29 \times 29 \text{ }\mu\text{m}^2$ mappings of Hyperspectral Raman IMAGING (RIMA) with multivariate curve resolution by log-likelihood maximization, it is highlighted that SERS signal is controlled by large-scale micrometer domains, exhibiting sharp corners and edges.

3.1.1 Introduction

Because of their high thermal and electronic conductivities [28], [37], [104] and well-established antimicrobial properties [7], [105]–[107], silver-containing materials have been used in a variety of applications. Multiple processes have been proposed to deposit silver-based thin films, including vapor deposition and ion implantation techniques [3], [108]. Ag nanoparticles (NPs) dispersed in a solvent can also be combined with nebulization, inkjet printing or spin-coating to produce spatially-uniform thin films [2], [109]. When sintered by conventional thermal annealing, these nanostructures can exhibit very good electronic conductivity relevant for a number of devices, including photovoltaic cells, light-emitting diodes, organic thin film transistors, and sensors [5], [110]. For antimicrobial applications, the synthesis of Ag NPs with stable and defined shape, size, and chemical bonds represents a very critical step to retain their high chemical and biological activity [111]–[113].

The appealing plasmonic properties and low optical losses in the visible and near-infrared spectral ranges of Ag NPs have also fueled intense research on localized surface plasmon resonance (LSPR) for enhanced Raman Scattering, fluorescence and excitation, for improved photocatalysis and photoacoustic, for non-linear optics, and for enhanced photovoltaic efficiency [14], [67], [114]–[119]. The key interest in metallic nanostructures for such applications is to create “hot-spot” regions such that the electromagnetic energy from the incident light can be “squeezed” into the NPs’ subwavelength spatial profiles. Such development in surface-enhanced light-matter interactions and applications has motivated additional studies in the production of engineered Ag NPs with on-demand optical response [13]. Aside the nature and chemistry of the materials, the geometric morphology of the metallic nanostructures also plays an important role on the LSPR spectral properties and Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) intensities due to the corresponding changes in surface polarization [116]. For example, synthesis of Ag NPs with various shapes (spheres, triangles, cubes, prisms, bipyramids, octahedrons, nanorods, nanoshells, nanostars as well as structured array films) was used to tailor their LSPR absorption from visible to infrared spectral regions [32], [120]. Local field enhancement for LSPR and SERS can also be found around sharp corners, edges and conical tips [121].

A number of top-down and bottom-up nanofabrication methods have been examined to fabricate Ag nanostructures [52], [116], [122]. Plasma-liquid electrochemistry has also been proposed for rapid synthesis of colloidal Ag NPs by microplasma reduction of aqueous cations [123], [124]. After deposition of Ag NPs by nebulization, inkjet printing or spin-coating, the films can be modified by thermal annealing [27], [59], [125]. Depending on the conditions, various configuration and size of Ag NPs have been reported, including irregular and round, dome-shaped nanostructures [59]. However, the relatively high annealing temperatures are incompatible with a number of cost-effective polymer substrates such as polyethylene terephthalate, polyvinyl alcohol, and polyethylene whose glass transition temperatures are below 150 °C [52]. Plasma-induced modifications have also been explored in different experimental conditions and configurations [21], [23], [36], [126], [127]. This includes scanning plasmas (for example, a microplasma jet) for spatially-localized treatments and large-area plasmas (for example, a low-pressure plasmas or a plane-to-plane dielectric barrier discharge) for spatially-homogenous modification [52]. The very first report of plasma sintering of Ag NP inks involved a low-pressure Ar plasma at temperatures of 70-80 °C [41]. In such systems, plasma-generated species can effectively remove organics and promote surface diffusion, hence sintering Ag NPs into a dense network [52], [128]. Significant process optimization can be achieved through additional energy uptake, for example through substrate heating during low-pressure plasma treatment or through the use of a warmer non-equilibrium plasma source at atmospheric pressure [22]. For plasmonic applications, Branched Polyethylenimine (BPEI)-functionalized Ag NPs with an average size of ~10 nm were recently exposed to a cold, atmospheric pressure plasma jet operated in argon and open to ambient air [23]. A reduction of the NPs size was observed due to surface functionalization removal and subsequent surface oxidation. Such feature was accompanied by a blue shift of the LSPR absorption band and an intensity rise of the SERS signal of Rhodamine 6G at 612 cm^{-1} .

Inspired by plasma sintering studies realized at higher temperatures [22], this work explores the treatment of thin films made of spin-coated Ag NPs with dimensions in the 20-30 nm range by a scanning open-to-air microwave argon plasma jet. In contrast to the cold, atmospheric

pressure plasma jet treatment recently examined by Sonawane *et al.* [23], the microwave plasma jet used in this work is characterized by neutral gas temperatures of 2200 ± 200 K [25], [129]. As a comparison, films were also processed by conventional thermal annealing at 1300 K for 30 minutes. Scanning Electron Microscopy, LSPR reflection spectroscopy, and X-ray Photoelectron Spectroscopy were used to examine plasma-treated and annealed samples. Finally, Hyperspectral Raman IMAGING (RIMA) [130], [131] combined with multivariate curve resolution was used for Raman scattering analysis.

3.1.2 Experimental set-up and diagnostics

Ag NPs dispersed in tripropylene glycol monomethyl ether (50 wt.%, Sigma Aldrich 796042-5G) were deposited on thermal silica (SiO_2/Si) substrates by spin-coating using a two-step program. A spinning speed of 1000 rpm for 30 seconds was used in the first step to obtain a homogeneous spread of the suspension on the substrate. In the second step, a speed of 2000 rpm for 60 seconds was used to activate the drying process of the spin-coated layer. After each spin-coating set, the substrate was annealed at 150 °C for 10 minutes to dry the coatings. Such annealing times and temperatures are sufficient for stimulation of solvent evaporation, but remain too low for significant agglomeration of Ag NPs [41], [43]. Before deposition, the uncoated substrates were cleaned in an ultrasonic bath with acetone, isopropanol and water in the order stated. In such conditions, the film thickness can be roughly estimated to ~ 300 nm.

Ag NPs deposited on SiO_2/Si substrates were exposed to the jet of a microwave argon plasma. A schematic of the plasma reactor is shown in Figure 24a. A 2.45 GHz, 2 kW generator (Sairem) coupled to a WR430 surfaguide wave launcher [132] was used to produce the microwave plasma jet. In this work, the absorbed power (incident minus reflected powers recorded from a bidirectional coupler connected to a bolometer) was fixed to 200 W. A capacitive coupler and a moveable plunger were used to bring the reflected power close to 0 W and to ensure maximum power transfer at the discharge tube location placed in the middle of the surfaguide. Here, a fused silica discharge tube with a total length of 83 mm (26 mm above, 40 mm in and 17 mm below the wave launcher) and an outer diameter of 8 mm (inner diameter of 7 mm) was used. The plasma gas was fed at the top of the discharge tube and then expanded into the aluminum processing

chamber. The argon mass flow rate was set at 2.1 SLM (standard liter per minute). To simulate open-to-ambient air conditions, the aluminum chamber was fed by 25 SLM of clean, compressed air and maintained at atmospheric pressure through a gentle pumping system. The air gas flow was directed in such a way that it did not perturb the expansion of the plasma jet. In such conditions, the plasma expanded beyond the end of the discharge tube [129], [133], [134] and therefore interacted with the substrate holder (dimensions of 113×63 mm²) placed in line with the tube outlet (see Figure 24b). In this study, the distance between the tube outlet and the substrate surface was fixed to 10 mm.

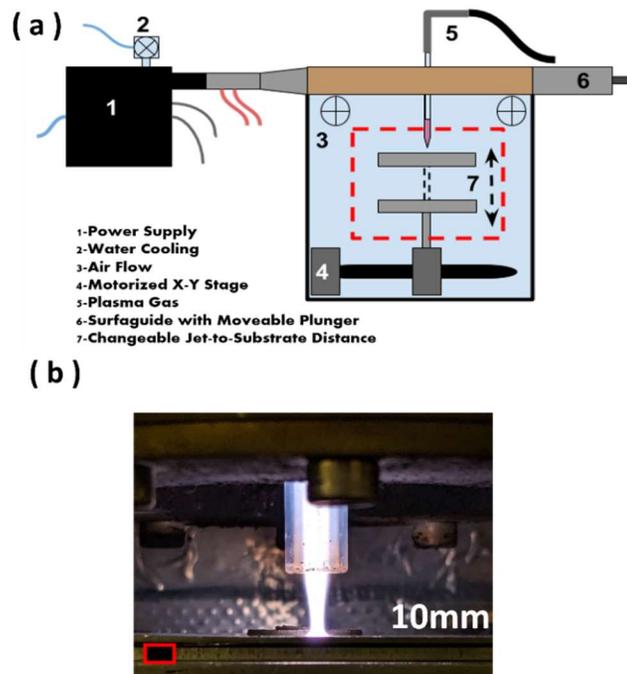


Figure 24 (a) Schematic representation of the microwave plasma jet open to ambient air. (b) Picture of the plasma jet interacting with the substrate holder at a distance of 10 mm between the tube outlet and the top surface. The red square indicates the position of the thermocouple (3 mm below the topmost surface) for surface temperature measurements.

A set of two Velmex Inc. stepping motors were used for two-dimensional plasma treatment of spin-coated Ag NPs. The substrate holder was scanned along one axis at a speed of 50 mm/s and

the step size in the other direction was fixed to 5 mm. Each pass was programmed in such a way to cover a $85 \times 50 \text{ mm}^2$ surface. Since the typical size of the microwave plasma jet is $\sim 25 \text{ mm}^2$ and the substrate surface is of the order of $15 \times 15 \text{ mm}^2$, the in-plasma and out-of-plasma times can roughly be estimated to $\sim 1 \text{ s}$ and $\sim 16 \text{ s}$, respectively. Therefore, Ag NPs were not continuously exposed to the plasma. Considering the time required to go back to the initial position ($\sim 25 \text{ s}$), the total out-of-plasma time per each pass reached more than 41 s.

Optical emission spectroscopy measurements were realized 1 mm above the substrate holder using a high-resolution spectrometer (HORIBA Jobin Yvon THR1000 monochromator) equipped with a photomultiplier tube (Hamamatsu R636-10) and a 1800 lines/mm holographic grating. This system was used to measure the line broadening of the Ar $2p_2-1s_2$ and $2p_3-1s_2$ (Paschen notation) emission lines at 826 nm and 841 nm. These two lines were chosen because they are strongly affected by resonance broadening in atmospheric pressure plasmas and this results in the Lorentzian portion of their broadening to be completely dominated by mechanisms linked to the neutral gas temperature (T_g) (resonance and van der Waals broadening) [25], [135]. A typical measurement along with the corresponding Voigt fit is presented in Figure 25. Over the range of experimental condition investigated, detailed line broadening analysis indicated $T_g = 2200 \pm 200 \text{ K}$; similar data for microwave plasma jets were reported by Durocher-Jean *et al.* [129]. However, this value is considerably higher than the ones commonly observed for low and mid-frequency plasma jets $T_g \sim 300-550 \text{ K}$ [99], [102].

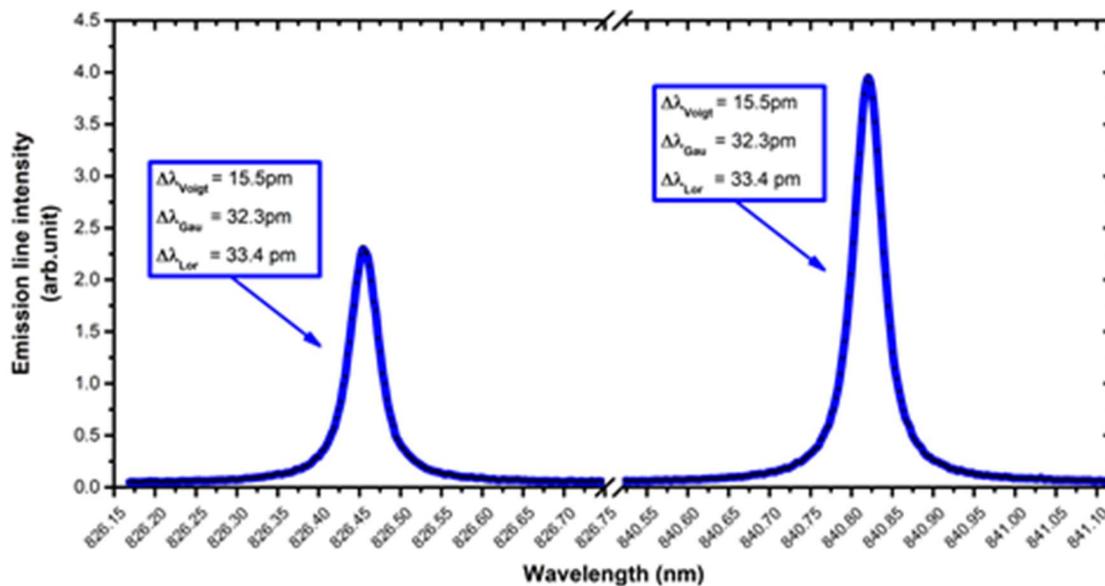


Figure 25: High resolution emission spectrum of the Ar 2p3-1s2 transition at 840.821 nm and the Ar 2p8-1s4 transition at 842.465 nm. Voigt, Gaussian and Lorentzian broadenings for each line are also presented.

Scanning Electron Microscopy (SEM) using a JEOL FE-SEM 7600 was used to analyze the film morphology. Prior to each analysis, the samples were coated with a thin layer of conductive gold to improve the electrical conductivity across the whole sample surface. The acceleration voltage was fixed to 15 kV for untreated samples and to 5 kV for plasma-treated and annealed samples (see all details on annealing treatment conditions below). The working distance was varied from 3.7 mm to 12.8 mm depending on the sample. Selected samples were also probed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) to acquire a mapping of the surface chemistry. The surface roughness and topology were also analyzed by Atomic Force Microscopy (MultiMode 8-Mode Scan from Bruker) using a standard etched-silicon cantilever in a peak force quantitative nanomechanical tapping mode. The $1.8 \times 1.8 \mu\text{m}^2$ images were analyzed with the Nanoscope Analysis software v1.5 (Bruker). X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) on a Kratos Nova spectrometer with Al K α radiation at 1486.6 eV was used to investigate the chemical composition of the topmost surface. In particular, inspired by the work of Ferrara *et al.* [136], the Ag MNN Auger structure of spin-coated Ag NPs was recorded with a pass energy of 40 eV (step scan: 0.1 eV and dwell time: 500 ms).

The LSPR properties were analyzed by reflection spectroscopy at normal incidence between 350 and 800 nm using a halogen light source and a low-resolution UV-Vis-NIR spectrometer. As for the Raman signature, it was assessed by hyperspectral Raman spectroscopy using the RIMA (Raman IMager) system [130], [131]. RIMA provides a uniform laser illumination ($\lambda_{\text{laser}} = 532 \text{ nm}$) over a wide area ($130 \times 130 \mu\text{m}^2$) while keeping a high selectivity and diffraction-limited spatial resolution ($\sim 390 \text{ nm}$). In this work, the laser power was set to 750 mW (power density of $4.4 \times 10^7 \text{ W/m}^2$).

3.1.3 Experimental results and discussion

Figure 26.a shows a typical SEM image obtained at high magnification for Ag NPs after spin-coating on the thermal silica substrate. A good coverage of the substrate can be seen with only a few inhomogeneities randomly dispersed over the surface; this confirms a good surface wetting of the substrate during the spin coating procedure. Figure 26.a further reveals that Ag NPs are mostly rounded, with only a few with a polygonal shape. A full set of SEM images obtained at the same magnification were processed using the ImageJ software [137] to record the corresponding Feret diameter distribution of Ag NPs. The results for the untreated samples are presented in Figure 26.b. The asymmetric distribution is centered around 20-30 nm and these values are close to those provided by the supplier and to the ones obtained by AFM. This observation supports that no agglomeration of the NPs was achieved during the two annealing steps at 150 °C for 10 minutes [41], [43].

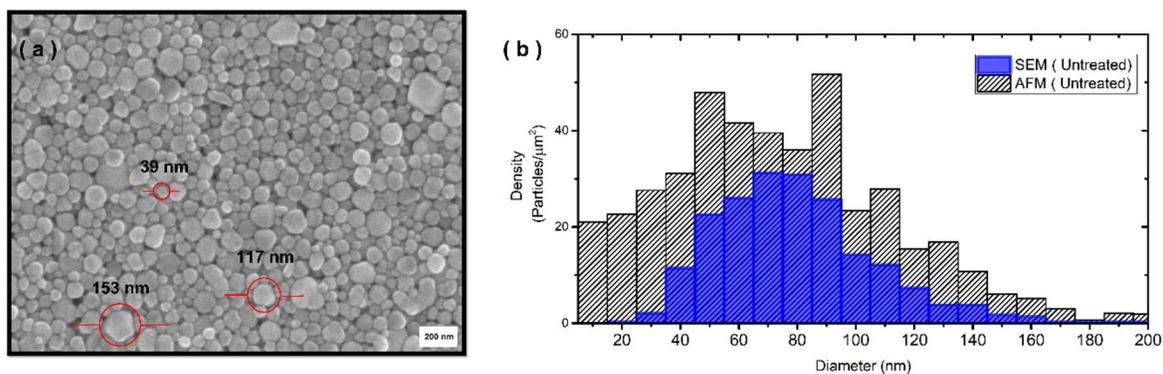


Figure 26 : (a) SEM analysis of silver nanoparticles deposited on SiO_2/Si substrate by spin-coating. (b) Particle size distribution of the spin-coated silver nanoparticles obtained from multiple SEM and AFM

Figure 27 compares low- and high-magnification SEM images of spin-coated Ag NPs after multiple passes to the scanning microwave argon plasma jet. It can be seen that the morphology evolves with the number of passes from a structure of isolated and round particles in the pristine sample (Figure 26.a) to a film characterized by a rather complex, multi-level microstructure after 10 (Figure 27a) and 100 (Figure 27c) passes. More specifically, at the bottom of the features, Figure 27e indicates that neighboring particles experienced both neck formation and particle coarsening after plasma treatment; such morphology is very similar to the one observed in low-temperature plasma sintering of Ag NPs [21]. Since polydispersity represents a strong driving force for particle coarsening [138], the observed morphology thus results from the association of isolated Ag NPs. The later feature is often observed after the thermal- or plasma-assisted decomposition of their surrounding organic shells [51], [52]. Over the range of experimental conditions investigated, Figure 27c and Figure 27d further reveal that polygonal microstructures have very sharp edges and corners. However, even if the sidewalls of these microstructures look relatively smooth, 10-50 nm features remain on the topmost surface (see Figure 27.f). This suggests that the growth proceeds according to the so-called Ostwald ripening mechanism: larger particles grow at the expense of smaller ones [134], [139], [140]. Such ripening occurs because large particles are more energetically favored than small ones.

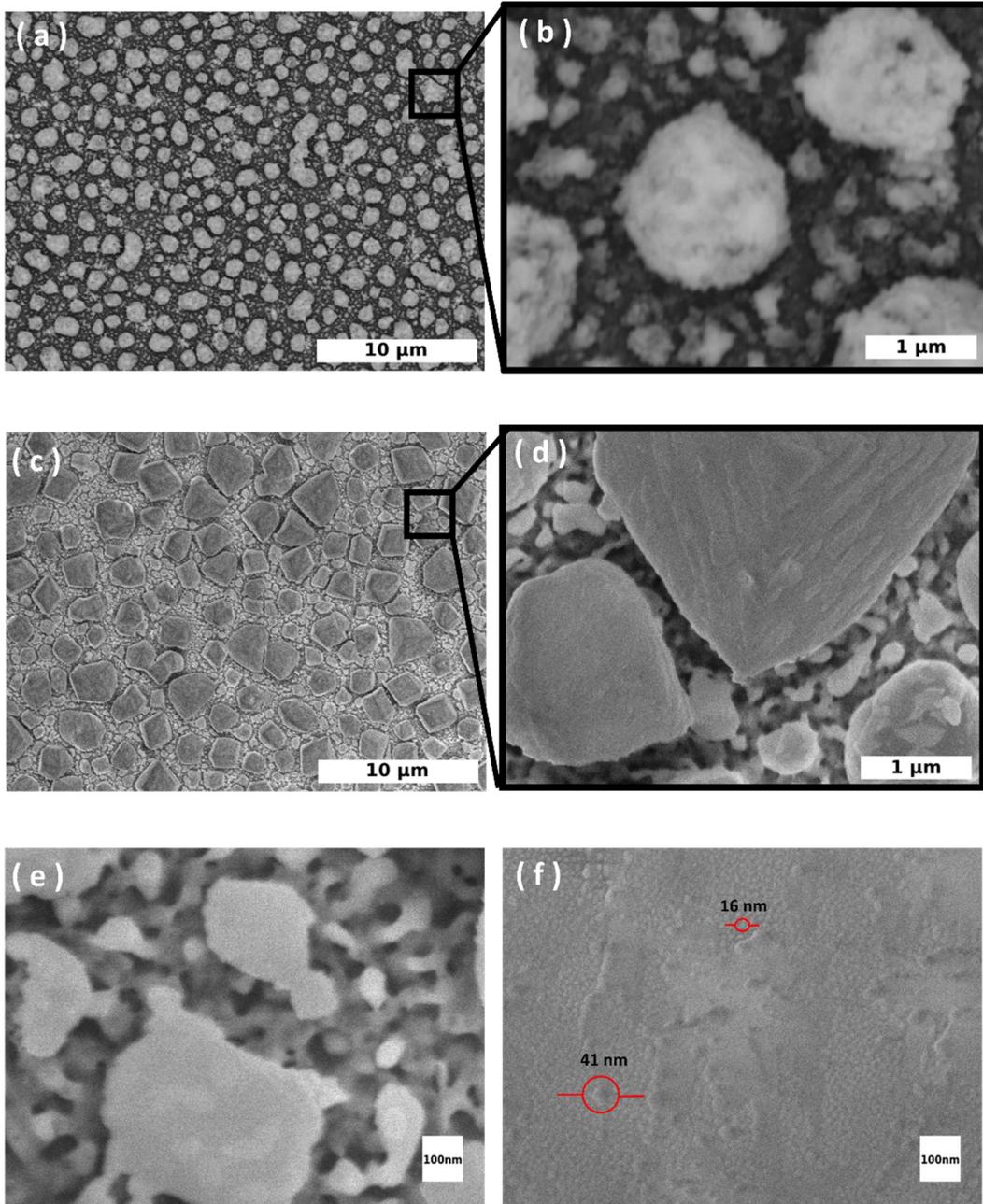


Figure 27: (a) SEM analysis of silver nanoparticles at different magnifications after treatment to the scanning microwave argon plasma jet for (a,b) 10 passes and for (c-f) 100 passes .

As in Figure 26.a, the particle size distribution of spin-coated Ag NPs after plasma treatment was obtained from many SEM images over various scales; the results are presented in Figure 28. Since the average size of the pristine Ag NPs was in the 20-30 nm range (Figure 26.a), it can be seen in Figure 28, that their diameters drastically increase after exposure to the microwave argon plasma jet, with a large relative number of 1–10 μm particles. Furthermore, the relative concentration of larger particles only slightly rises between 10 and 100 passes.

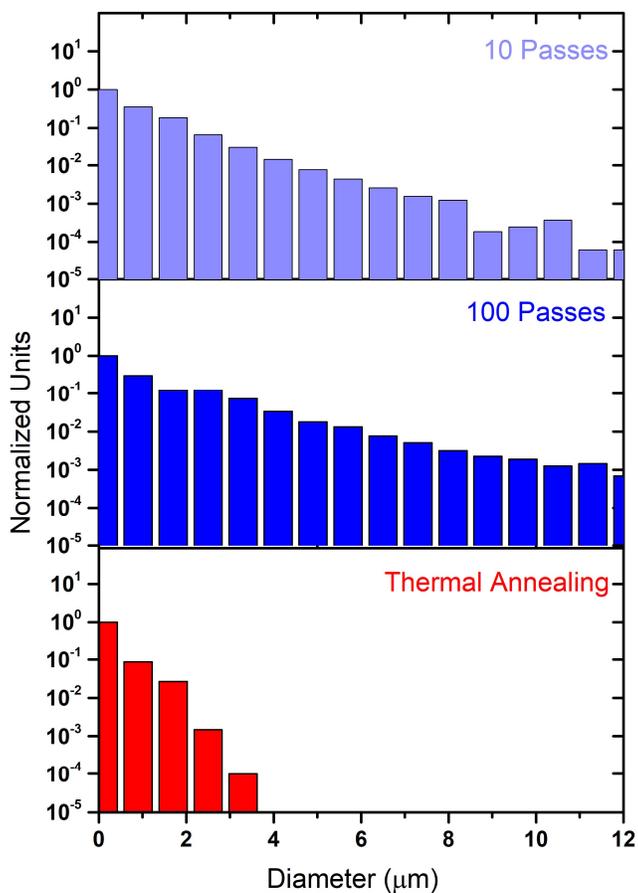


Figure 28: Particle size distribution of the spin-coated silver nanoparticles after plasma treatment obtained from multiple SEM images. The results are shown for 10 and 100 passes but also for thermal annealing (ramp 3, see details below).

As detailed above, for 10 and 100 passes, each domain of the sample surface roughly sees the microwave argon plasma jet for 10 and 100 s, respectively, with several tens of seconds between each 1 s plasma treatment. Hence, even if the neutral gas temperature of the microwave argon plasma jet is 2200 ± 200 K (Figure 25), the “average” surface temperature never reaches this rather “transient” surface temperature. This aspect was examined in more details by recording the substrate temperature, T_s , with a thermocouple placed inside the substrate holder at 3 mm from the topmost surface to prevent direct plasma exposure (see Figure 24). Since the holder is made of aluminum, minimal difference of T_s is expected between the topmost surface and the thermocouple position. The results are presented in Figure 29 as a function of the total plasma-on time. Starting from about 300 K, a significant rise of T_s is observed within the first few minutes. Here, each oscillation represents a single two-dimensional scan of the substrate holder (85×50 mm² surface, with the substrate surface covering only 15×15 mm²). T_s continues to rise after 10 passes; a saturation is only reached beyond about 50 two-dimensional scans. Such average surface temperatures of 450 K after 100 passes are insufficient to promote significant atomic diffusion and the formation of micrometer-scale particles. Thus, the plasma-surface interactions must involve more temporally localized energy transfer processes. Among these interactions, the surface bombardment by high-energy ions and very-hot neutral species, the heterogeneous surface neutralization of positive ions, the heterogeneous surface de-excitation of metastable and vibrational states, etc. may contribute [21], [129] and induce this rather complex morphological evolution. It is worth highlighting that over the range of experimental conditions investigated, the kinetic energy of positive ions interacting with the substrate surface is expected to be very low such that ion-induced energy transfers are mostly governed by their heterogeneous surface neutralization (energy transfer of 15.76 eV for Ar⁺). In addition, the microwave energy is entirely coupled to the atmospheric pressure plasma jet such that microwave-assisted heating or electric-field-induced phenomena can reasonably be ignored [43].

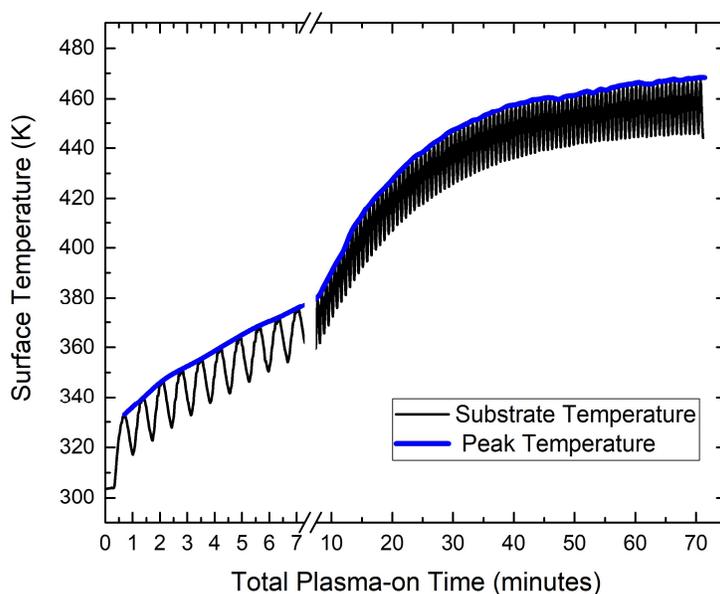


Figure 29: Surface temperature recorded with a thermocouple placed underneath the substrate holder as a function of the total plasma-on time. Here, each oscillation represents a single two-dimensional scan of the substrate holder.

Inspired by the ramp-like evolution of the substrate temperature displayed in Figure 29, thin films made of spin-coated Ag NPs were also exposed to conventional thermal annealing. Specifically, samples were placed in a partially sealed oven, which was continuously filled with argon gas. A three-ramp temperature profile was used; all details are displayed in Figure 30.a. Representative SEM images obtained after each of these ramps are presented in Figure 30 b, c and d. The films annealed at low temperatures show a dramatic change in the particle shape from discrete and spherical Ag NPs (Figure 26.a) to continuous-and-sintered microstructure (Figure 27a and Figure 27). Such behavior is similar to the ones typically reported for thermally-activated sintering [5], [27], [59], [110], [125]. Following such preliminary morphological joining of isolated Ag NPs, Figure 30.b and Figure 30.c reveal that further thermally enhanced atomic diffusion yields to the formation of micrometer scale spherical structures. Again, heat-assisted growth occurs because larger particles are more energetically favored than smaller particles [134], [139], [140]. In such conditions, detailed analysis of the particle size distribution from many SEM images indicates values in the 1–4 μm range (Figure 28.c). However, in sharp contrast to plasma-treated

Ag NPs producing polygonal structures with sharp edges and corners, much rounder features are obtained after thermal annealing. The more continuous energy uptake (rather than the more temporally localized one with the scanning plasma jet) is expected to continuously promote surface diffusion phenomena and thus to continuously increase the surface layer continuity. Of note, surface diffusion can be assumed to be the main driving force in the evolution process of Ag particle morphologies up to 850 K [59]. Here, it is worth recalling that the melting temperature of bulk silver substrates is 1262 K, but the temperature needed for sintering of Ag NPs reduces to 450-500 K due to the well-known Gibbs-Thomson effect [27], [37].

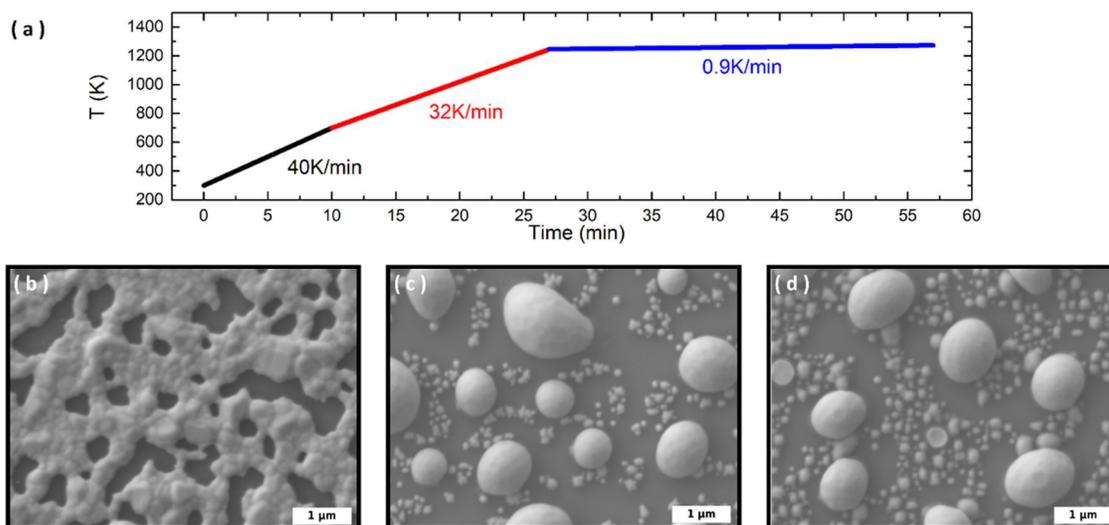


Figure 30: (a) Schematic of the three-ramps temperature profile used during annealing treatments. (b-d) SEM analysis of silver nanoparticles after each ramp: (b) ramp 1, (c) ramp 2, and (d) ramp 3.

Plasma- and thermally-induced modifications of spin-coated Ag NPs were also analyzed by XPS to examine possible surface oxidation. However, a large discrepancy in binding energy values for the various silver oxidation state exists in the literature for the most intense Ag 3d peak. To circumvent such limitations, the Ag MNN Auger structure was analyzed. As highlighted by a number of authors [141], [142], this Auger system exhibits larger chemical shift than their photoelectron counterparts. In addition, it is independent to sample charge shifts [136]. The

spectra for all conditions investigated in this work are presented in Figure 31. As can be seen, the Ag MNN region in the untreated sample consists of 2 main peaks assigned to Ag $M_5N_{45}N_{45}$ and Ag $M_4N_{45}N_{45}$ Auger electrons. After 10 passes to the open-to-air microwave argon plasma jet, the peaks are shifted to lower kinetic energies by about 2.5 eV. Similar chemical shifts and peak shapes are observed after 100 passes and thermal annealing. From the work of Ferrara *et al.* [136], the chemical shifts for AgO and Ag₂O are 2.1 and 2.6 eV for the Ag $M_4N_{45}N_{45}$ peak; similar values are reported for the Ag $M_5N_{45}N_{45}$ peak. Therefore, after plasma treatment and thermal annealing, there is significant surface oxidation of spin-coated Ag NPs, with an oxidation state mostly ascribed to Ag₂O. Such surface oxidation is relatively fast as no significant change in the Auger structure are observed between 10 and 100 passes.

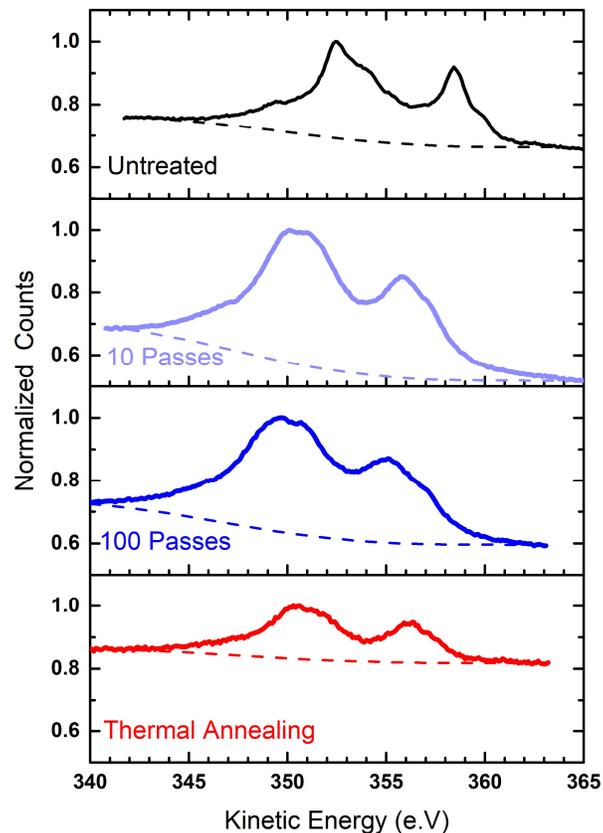


Figure 31: Ag MNN spectrum of the spin-coated silver nanoparticles after plasma treatment. The results are shown for 10 and 100 passes but also for thermal annealing (ramp 3).

The oxidation of spin-coated Ag NPs was confirmed by EDS mapping. The results are shown in Figure 32 after 100 passes to the microwave argon plasma jet. Here, the oxygen signal can be seen at the bottom of the features and at the top of the plasma-generated microstructures characterized by very sharp edges and corners. As for the Si signal coming from the substrate, the intensity is lower where the micrometer-scale features are localized; this is consistent with a significant augmentation in surface topology after plasma treatment (see SEM images in Figure 27). As expected, the inverse tendency is observed for the silver signal, with a more intense Ag signal detected on the microstructures.

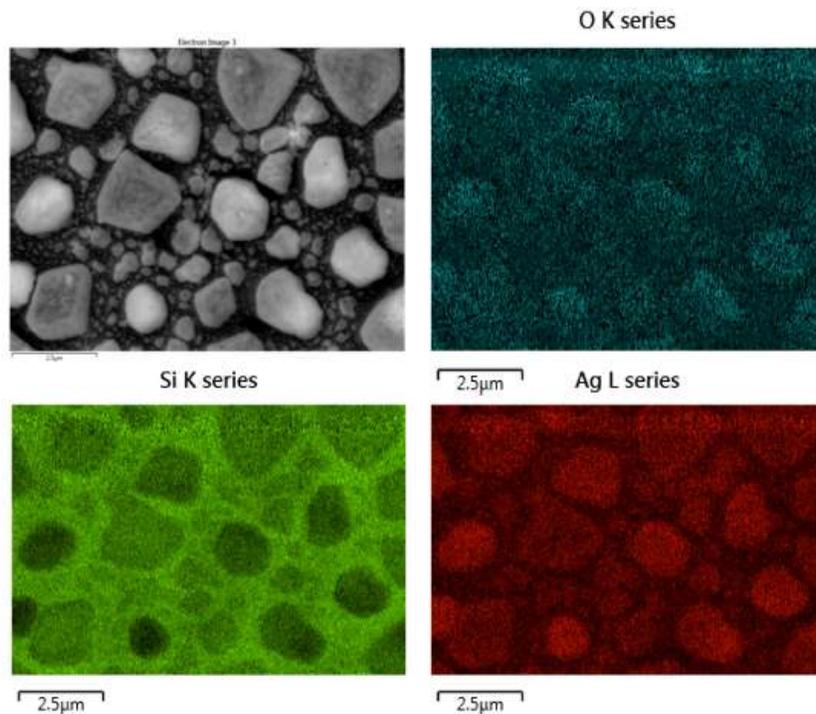


Figure 32: EDS analysis of spin-coated silver nanoparticles after 100 passes to the microwave argon plasma jet. The results are shown for oxygen, silicon, and silver.

Reflection spectroscopy was used to examine the LSPR signal of Ag NPs deposited on SiO₂/Si substrates. The results for the reflectivity R (in arbitrary units) as a function of wavelength λ are presented in Figure 33. Here, $R(\lambda)$ was determined from the ratio of the emission intensity

reflected at normal incidence $I(\lambda)$ with respect to the emission intensity of the lamp on a perfectly reflective mirror placed at the substrate location $I_0(\lambda)$. Before plasma treatment, the reflectivity is very close to unity with only a small drop linked to LSPR extinction around 400 nm. Such spectrum is consistent with LSPR calculations based on the discrete dipole approximation for Ag NPs with dimensions in the 20-30 nm range [120]. After 10 passes to the microwave argon plasma jet, a redshift of the main extinction band is observed, which is consistent with the formation of larger structures. Between 10 and 100 passes, the reflection spectrum remains more or less the same although the extinction signal seems broader. Since both systems are characterized by comparable size distribution (see Figure 28), such features can most likely be ascribed to the formation of more polygonal-like microstructures characterized by sharp corners and edges at 100 passes than at 10 passes (see Figure 27c and Figure 27d) [121]. After thermal annealing (ramp 3), Figure 33 also reveals a redshift due to the increase in the size of the features. However, in agreement with the much rounder edges of Ag NPs displayed in Figure 30, no other extinction was detected.

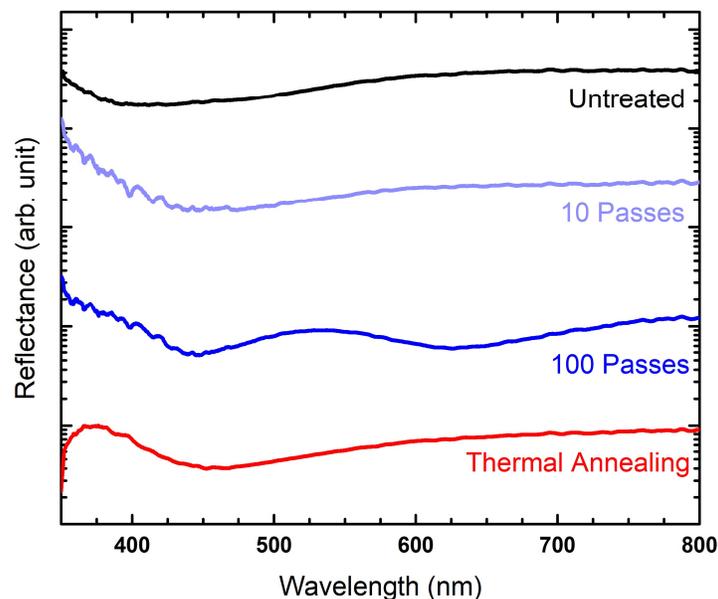


Figure 33 : Reflection spectrum at normal incidence of the spin-coated silver nanoparticles after plasma treatment. The results are shown for 10 and 100 passes but also for thermal annealing (ramp 3).

In line with the modified LSPR response presented in Figure 33, the Raman signal of the 3 samples (treated in similar conditions) was also examined by hyperspectral Raman spectroscopy using the RIMA system [130], [131]. Spatially-averaged Raman spectra collected over a $29 \times 29 \mu\text{m}^2$ area are presented in Figure 34. While the Raman signal contribution from the Si/SiO₂ substrate, between 850 and 1000 cm^{-1} , monotonously decreases with increasing wavenumber, the opposite trend is observed for the untreated samples with a number of small peaks in the same spectral region. In addition, broad bands at 1340 and 1590 cm^{-1} can be seen on untreated samples. These features have been reported by many authors and correspond to the SERS signals of carbon species surrounding Ag NPs [143], [144]. After 10 passes, carbon-related signals decrease and completely vanish after 100 passes; this is consistent with a plasma-assisted decomposition of the organic shell surrounding spin-coated Ag NPs [51], [52]. In addition, a single peak around 960 cm^{-1} appears after 10 passes and rises between 10 and 100 passes. Equal Raman shifts were observed for 532 nm (Figure 33) and 488 nm laser excitations (not shown), which confirms that the line is due to Raman scattering and not to fluorescence excitation. This peak was also reported by other authors on polycrystalline silver exposed to oxygen at temperatures between 25 and 500 °C [35]. In the later study, a single peak around 960 cm^{-1} is observed when oxidation is realized at higher temperatures; this result is consistent with the warm plasma conditions used in the present work. For annealed samples, the carbon-related signal also disappeared but no additional Raman peak around 960 cm^{-1} could be seen.

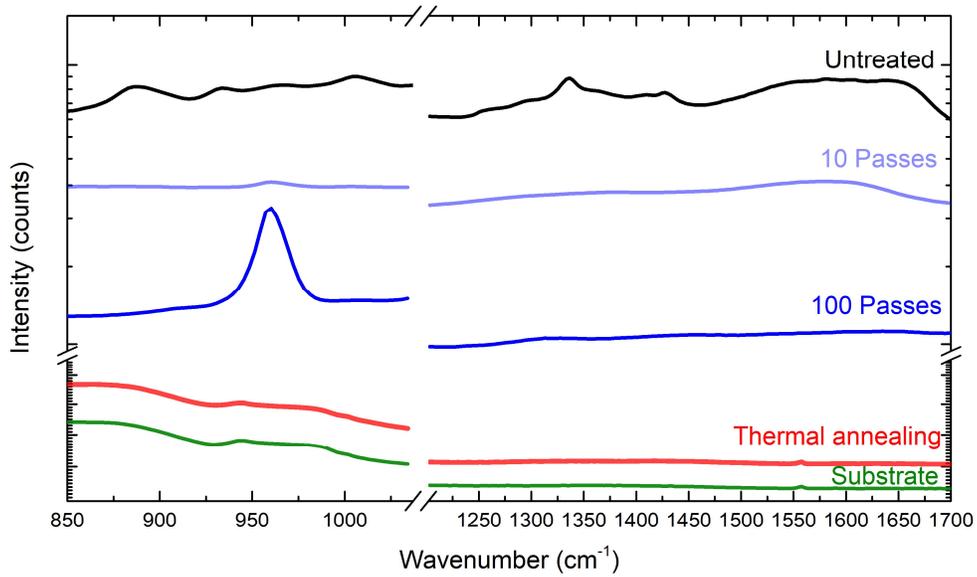


Figure 34: RIMA spectrum of the spin-coated silver nanoparticles after plasma treatment. The results are shown for 10 and 100 passes but also for thermal annealing (ramp 3). The Raman spectrum of the SiO₂/Si substrate is also presented for comparison purposes.

In order to confirm the origin of the surface-enhanced Raman scattering observed in Figure 34, spatially-resolved Raman spectroscopy measurements were carried out with the RIMA system. Figure 35 presents optical microscopy images over 29×29 μm² domains of the whole 130×130 μm² region probed by RIMA.

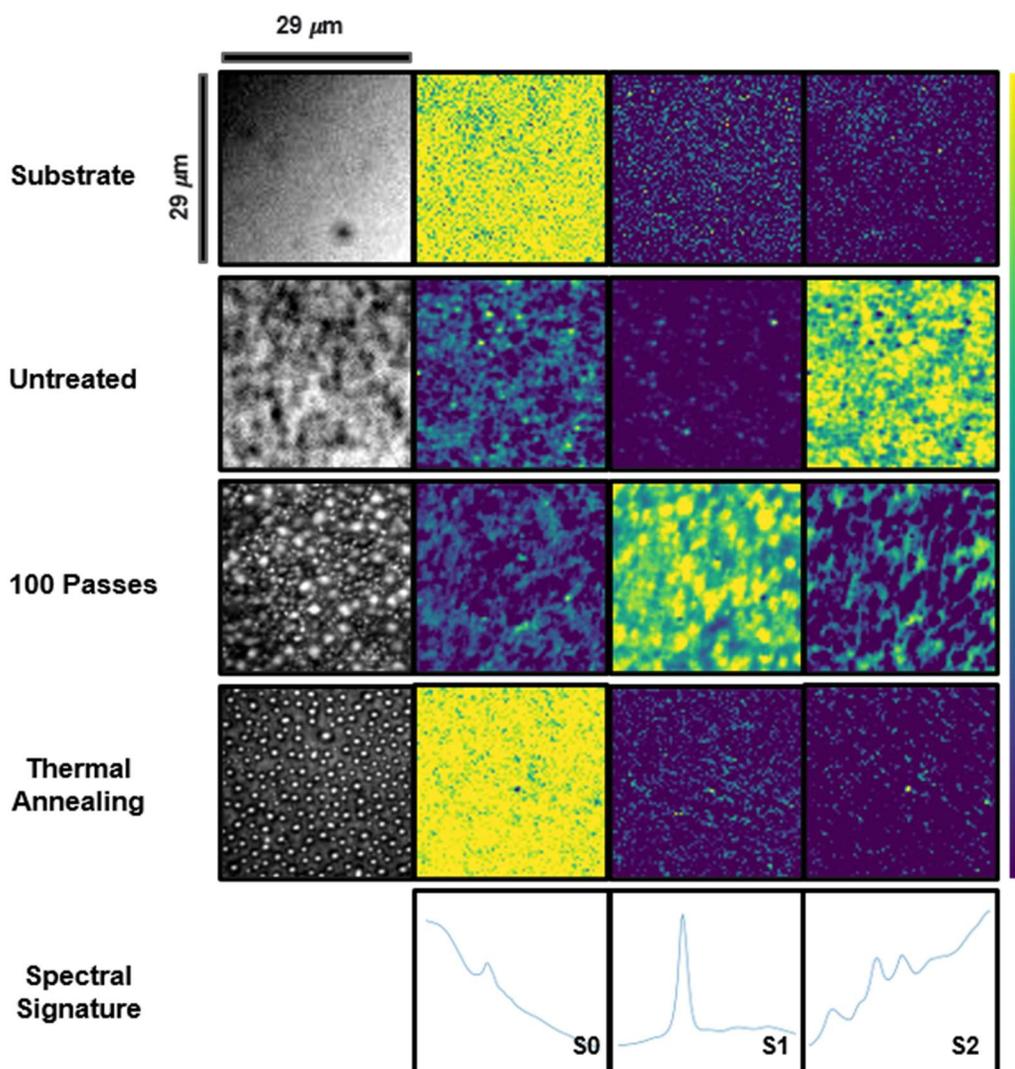


Figure 35: Deconvolution of spatially-resolved RIMA measurements with multivariate curve resolution by log-likelihood maximization. Here, 3 components were obtained: S_0 , S_1 , and S_2 . Mappings of the relative contribution C of each component are shown for the substrate, the untreated sample, the plasma-processed sample, and the thermally-annealed sample. Optical images recorded over the same domain are also shown for comparison.

Spatially-resolved Raman spectra over the $850\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ spectral range were also combined with multivariate curve resolution (MCR) by log-likelihood maximization (LLM) [145]. This particular MCR method was shown adequate at differencing spectral signatures of low count data sets [145]. This is the case here due to the use of minimal power density to minimise surface degradation by laser irradiation. This method was used to identify and extract typical spectral signatures or components allowing to account for the whole data set and to get their relative

contribution maps from a given spectral data set. In this framework, the decomposition can be expressed as $\mathbf{X}(M \times N) = \mathbf{C}(M \times K) \mathbf{S}^T(K \times N) + \mathbf{E}(M \times N)$, where \mathbf{X} is the raw data matrix, \mathbf{S}^T is the component, \mathbf{C} is the relative contributions of the component, and \mathbf{E} is the residuals. Here, M is the pixel number, N is the number of wavenumber energy levels, and K is the number of components. Over the range of experimental conditions investigated, the multivariate curve resolution method led to three distinct spectral signatures; each relative spectrum is presented in Figure 35 (bottom line) and is labelled as S_0 , S_1 , and S_2 . As can be seen, S_0 exhibits a low-density regressive behaviour over the $850\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ spectral range with a small artefact feature [130], [131]. As for S_1 , it shows a prominent peak of high amplitude near 960 cm^{-1} . Finally, S_2 depicts a steady intermediate intensity with a slight increase with the wavenumber over the $850\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ spectral range. By capitalizing on the RIMA and MCR capabilities, it was possible to obtain spatially-resolved values of the relative contribution C of each component; the results are also presented in Figure 35. Of note, C values were here defined such that their summation over the 3 components was equal to 1.

Based on the results presented in Figure 34 and Figure 35, it is interesting to note that S_0 , S_1 , and S_2 can be linked to the spectral signature of specific features. More specifically, Figure 35 reveals that the first component S_0 represents a vast majority of the Raman signal from the Si/SiO_2 substrate. As for the third component S_2 , it mostly accounts for the signal of the untreated sample and thus to the SERS signals of carbon species surrounding Ag NPs [143], [144]. After 100 passes to the microwave argon plasma jet, Figure 35 shows that the Raman spectra from Ag NPs, oxidized at their surface, transits from mostly S_2 to mostly S_1 , i.e. from a carbon-dominated Raman signature to a strong Raman signal of oxidized silver near 960 cm^{-1} . By comparing optical images with S_1 and S_2 mappings, it can also be seen that the strong Raman signal provided by S_1 is controlled by large-scale domains characterized by micrometer-scale, polygonal structures with sharp edges and corners. Hence, in the absence of local-field-enhancement effects, for example after thermal annealing of spin-coated Ag NPs for which much rounder microstructures were observed, the contribution from S_1 vanishes.

3.1.4 Conclusion

In summary, the main objective of this work was to examine the modification of thin films made of spin-coated silver nanoparticles by a warm microwave argon plasma jet open to ambient air. While spherical microstructures were observed by scanning electron microscopy after conventional thermal annealing, polygonal microstructures with sharp edges and corners were seen after plasma jet treatment. In both cases, X-ray photoelectron spectroscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy revealed a surface oxidation. A rise in localized surface plasmon resonance and surface-enhanced Raman scattering signals was also observed for plasma-treated samples but not for their simply annealed counterparts. Furthermore, Raman mappings combined with multivariate curve resolution showed that Raman signal is controlled by large-scale, polygonal, and sharp-edged domains. While previous studies have underlined the strong potential of low-temperature plasma jet treatment for open-to-ambient-air plasma sintering or blue-shift LSPR tuning of Ag NPs, this work thus highlights additional SERS enhancement combined with red-shift LSPR tuning by exposing Ag nanoparticles to a warmer microwave argon plasma jet.

3.1.5 Acknowledgments

The equipment used in this work was acquired through the Leaders Opportunity Fund of the Canadian Foundation for Innovation (CFI). Financial supports from the National Science and Engineering Research Council (NSERC), the Canada Research Chair program, the Directions des Relations Internationales of the Université de Montréal, and the CNRS are acknowledged. This work was realized in the context of the International Research Network on Nanomatériaux Multifonctionnels Contrôlés (IRN-NMC).

3.2 Influence de la distance entre le jet de plasma et la surface sur la modification des nanoparticules d'argent

Dans l'article précédent, nous avons montré qu'un jet de plasma micro-onde dans l'argon ouvert à l'air ambiant caractérisé par des températures du gaz de 2200 ± 200 K et placé à 10 mm de la surface d'un film formé de nanoparticules d'argent pouvait faire émerger des propriétés optiques intéressantes, notamment au niveau des effets plasmoniques (spectroscopie d'absorption optique) et de l'effet SERS (spectroscopie Raman). Inspirés par ces résultats, nous avons réalisé des traitements avec le même montage, mais à une distance de 35 mm entre la sortie du tube et la surface du substrat (voir Figure 36).

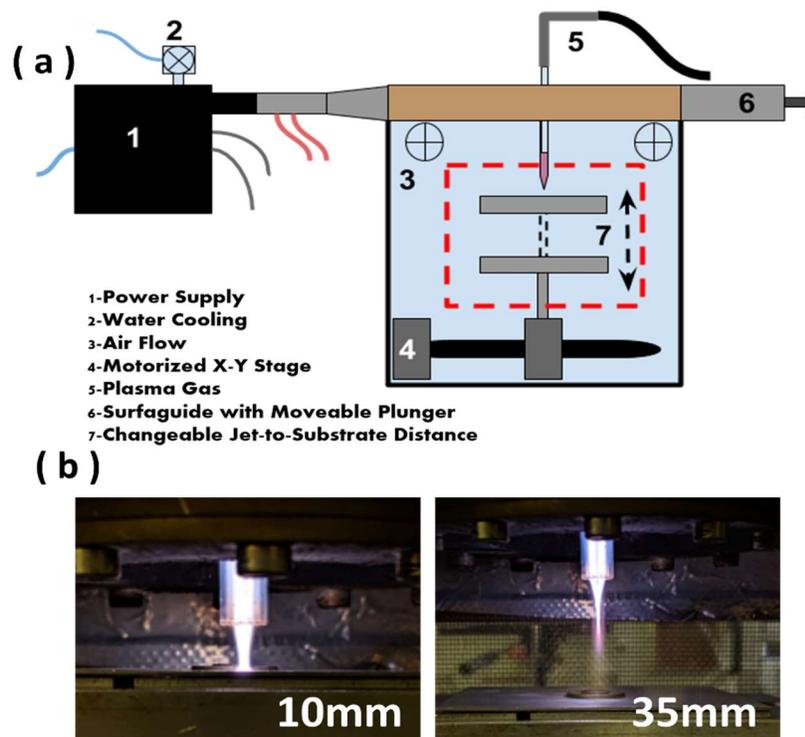


Figure 36 : (a) Schéma du montage expérimental utilisé; (b) Interaction du plasma avec le substrat à 10mm (gauche) et à 35mm (droite).

3.2.1 Analyses morphologiques

La Figure 37 rappelle les principaux résultats obtenus après 100 passages du jet de plasma micro-onde d'argon pour une distance de 10 mm. Avant traitement, on observe des nanoparticules de quelques dizaines de nm déposées de manière homogène sur toute la surface. Puis, après traitement, on note la formation de microstructures polygonales munies d'arêtes bien définies réparties sur un lit de nanoparticules frittées [146]. Bien que la surface semble complètement modifiée, le substrat de SiO₂/Si demeure invisible.

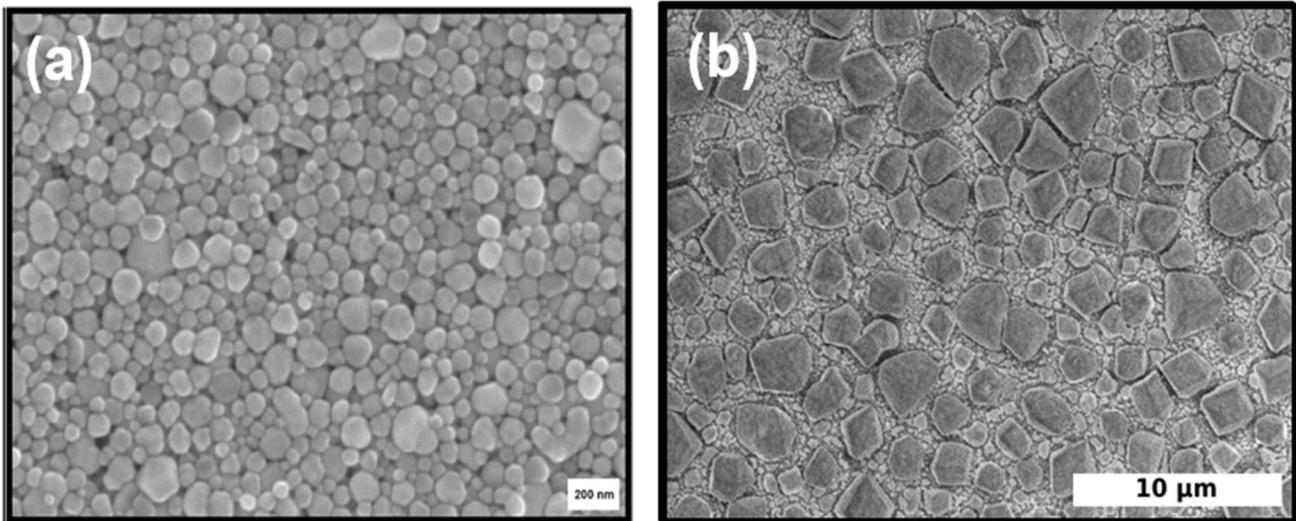


Figure 37 : Analyse MEB des nanoparticules d'argent (a) non traitées; (b) traitées par le jet de plasma à 10 mm pour 100 passages.

La Figure 38 présente l'influence du nombre de passages pour une distance entre le jet de plasma et la surface de 35 mm. Après 10 passages, on observe un frittage similaire à celui observé pour des nanoparticules d'argent de 23 nm après un traitement par plasma à basse pression à forte puissance [21] (voir Figure 3). Cependant, la couche mince de la Figure 38 démontre des « points de faiblesse » menant à des « fractures ». De plus, les ouvertures créées semblent mener directement au substrat de SiO₂/Si. Après plusieurs passages, ces failles se définissent davantage

et conduisent à des espaces de plus en plus grands ; ces aspects sont confirmés à la Figure 39 qui présente les mesures EDS de l'argent.

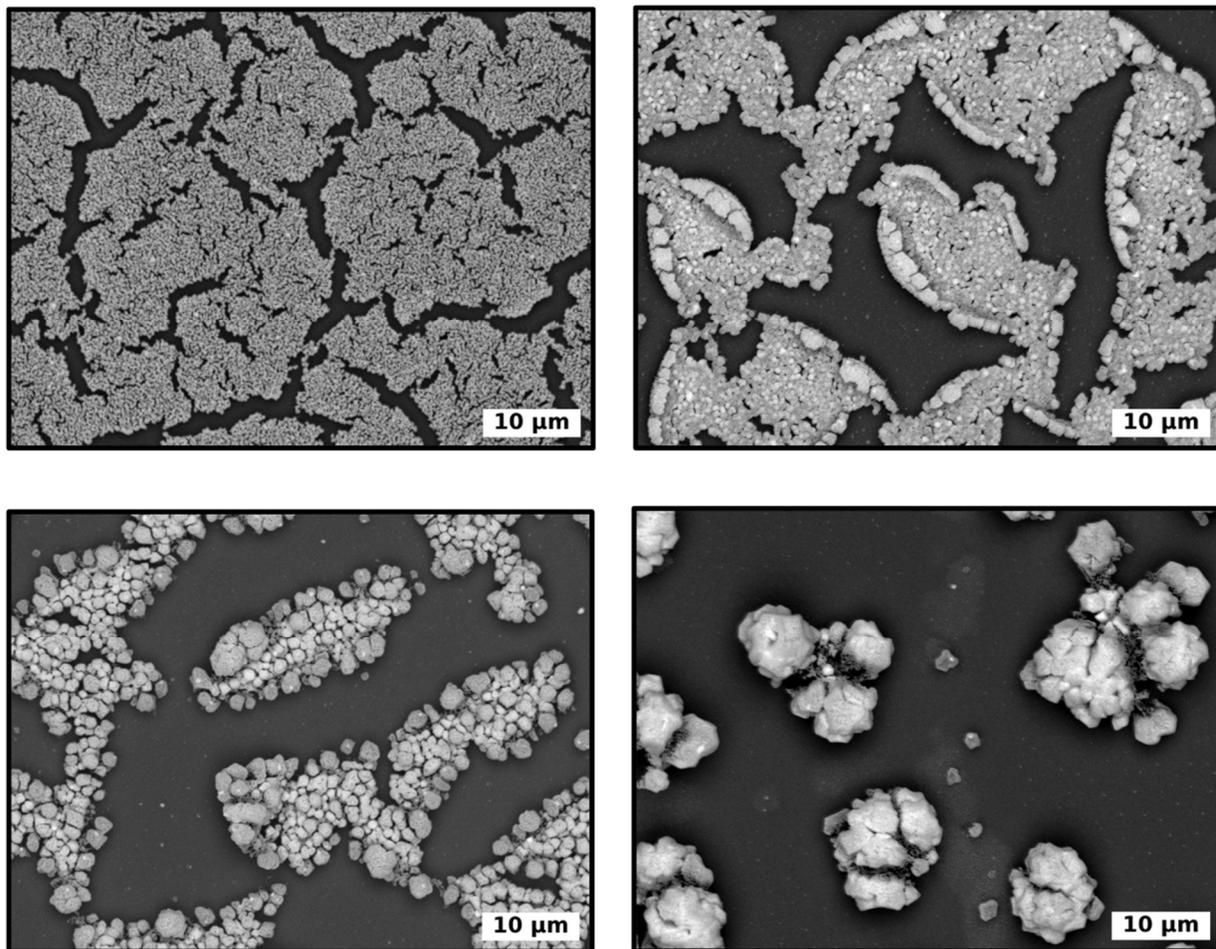


Figure 38 : Analyse MEB des nanoparticules d'argent traitées par le jet de plasma à 35mm après (a) 10 passages; (b) 30 passages; (c) 60 passages; (d) 100 passages.

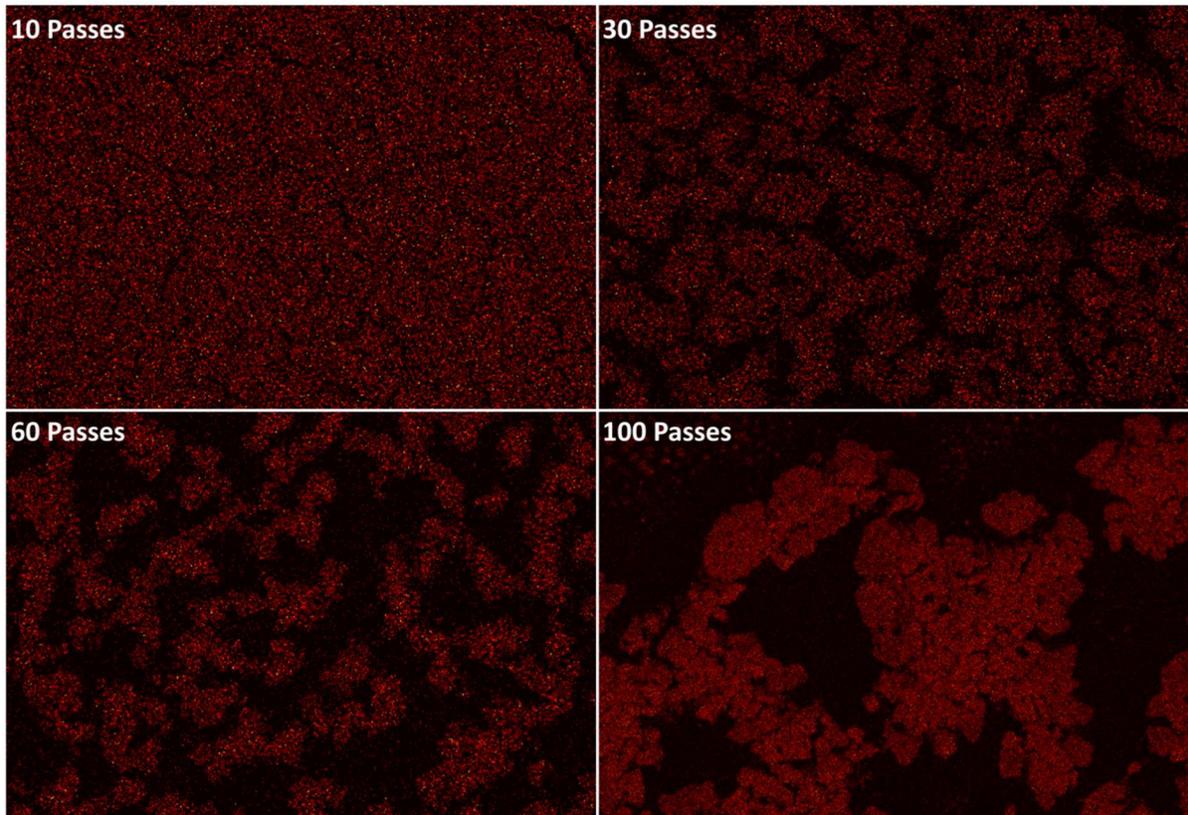


Figure 39 : Analyse EDS (signal d'argent seulement) des nanoparticules d'argent à une distance de traitement de 35mm après (a) 10, (b) 30, (c) 60 et (d) 100 passages.

À la Figure 38, on observe également des accumulations de matière au voisinage des espaces créés après 30 passages, suggérant un repliement des lits de nanoparticules frittées de leur périphérie vers leur centre. Pour 60 et 100 passages, ces lits deviennent entièrement repliés, formant des « structures florales » d'environ 10 μm . En observant ces dernières à plus fort grossissement (Figure 40), on note qu'elles sont en fait formées de replis de 2-3 μm . De plus, les têtes sont denses et lisses tandis que les racines semblent plus ramifiées avec des allures de toiles d'araignées. La surface du substrat est néanmoins fortement inhomogène. Dans certains domaines (zone entourée de tirets blancs), on note toujours le lit de nanoparticules frittées avec des structures polygonales munies d'arêtes abruptes similaires à celles observées à 10 mm. La taille de ces structures polygonales est beaucoup plus grande que celle des nanoparticules de départ, impliquant ainsi forcément un mécanisme de transport de matière au cours du traitement (par exemple, le murissement d'Ostwald [61]).

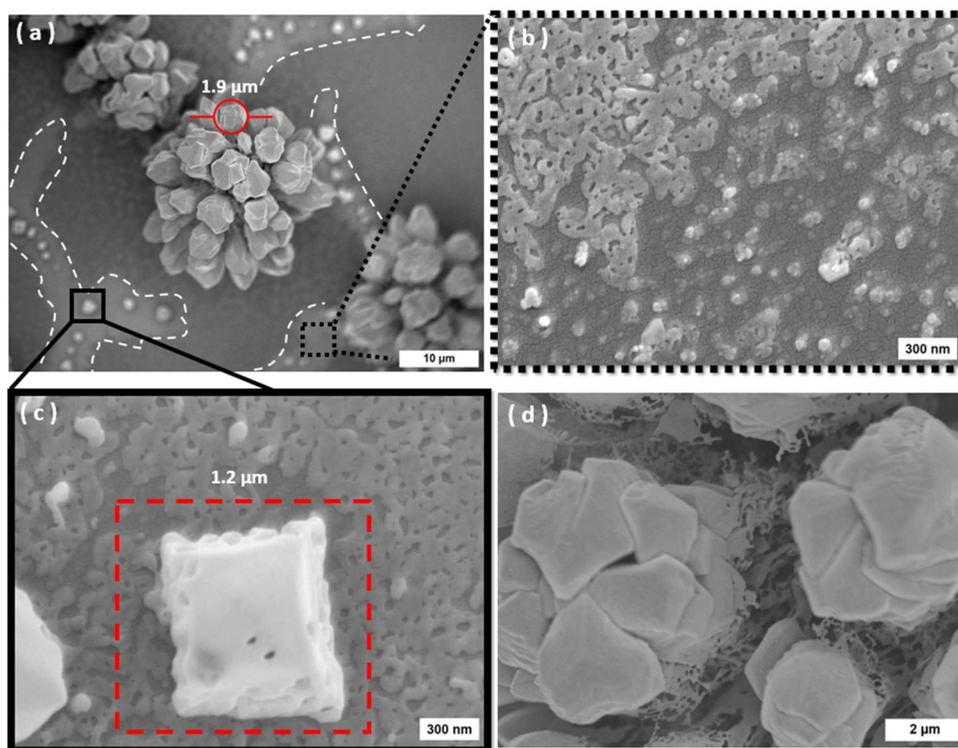


Figure 40 : (a) Analyse MEB des nanoparticules d'argent traitées par le jet de plasma à 35mm après 100 passages ; (b) grossissement du carré pointillé ; (c) grossissement d'une structure externe aux microstructures florales; (d) grossissement de la partie supérieure d'une des structures.

3.2.2 Analyses optiques

Inspirés par les cartographies Raman du chapitre précédent [146], nous avons repris les mêmes analyses optiques sur des surfaces de $29 \times 29 \mu\text{m}^2$. La Figure 41 montre une moyenne sur cette surface du signal Raman. Comme précédemment, on note la disparition des signaux liés à la matrice organique dès les premiers passages. Puis, de manière analogue aux traitements à 10 mm, le spectre fait apparaître une signature de l'oxyde d'argent autour de 960 cm^{-1} [74]. Cependant, à la Figure 41, on remarque que l'intensité de ce pic augmente d'abord avec le nombre de passages puis diminue abruptement après 60 passages.

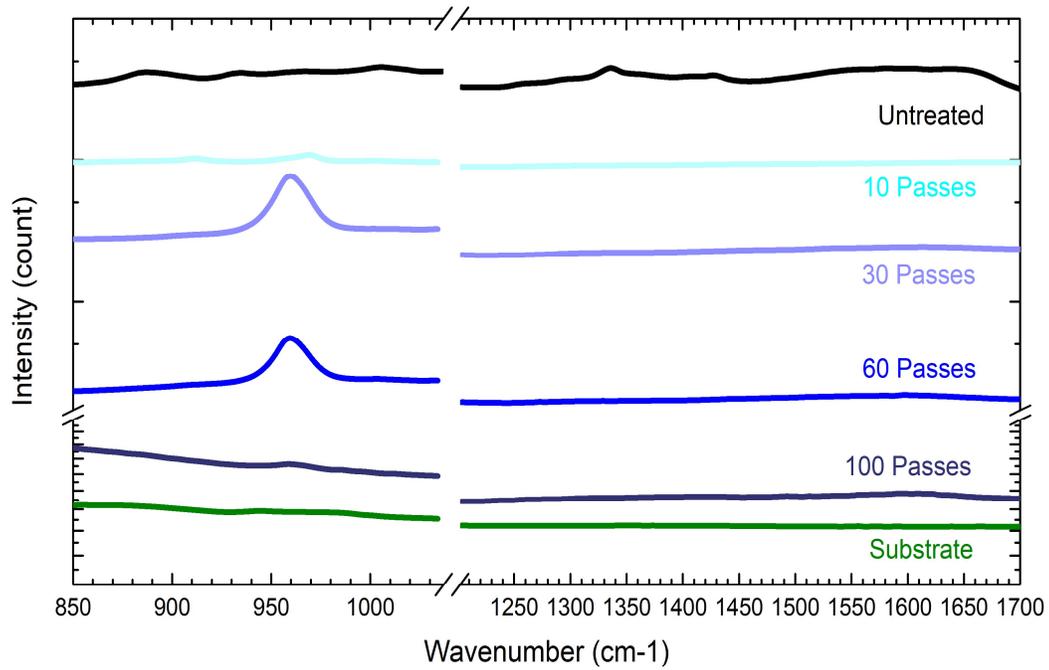


Figure 41 : Influence du nombre de passages sur le spectre Raman (RIMA) de nanoparticules d'argent (excitation à 532 nm). Le signal a été moyenné sur $58 \times 58 \mu\text{m}^2$.

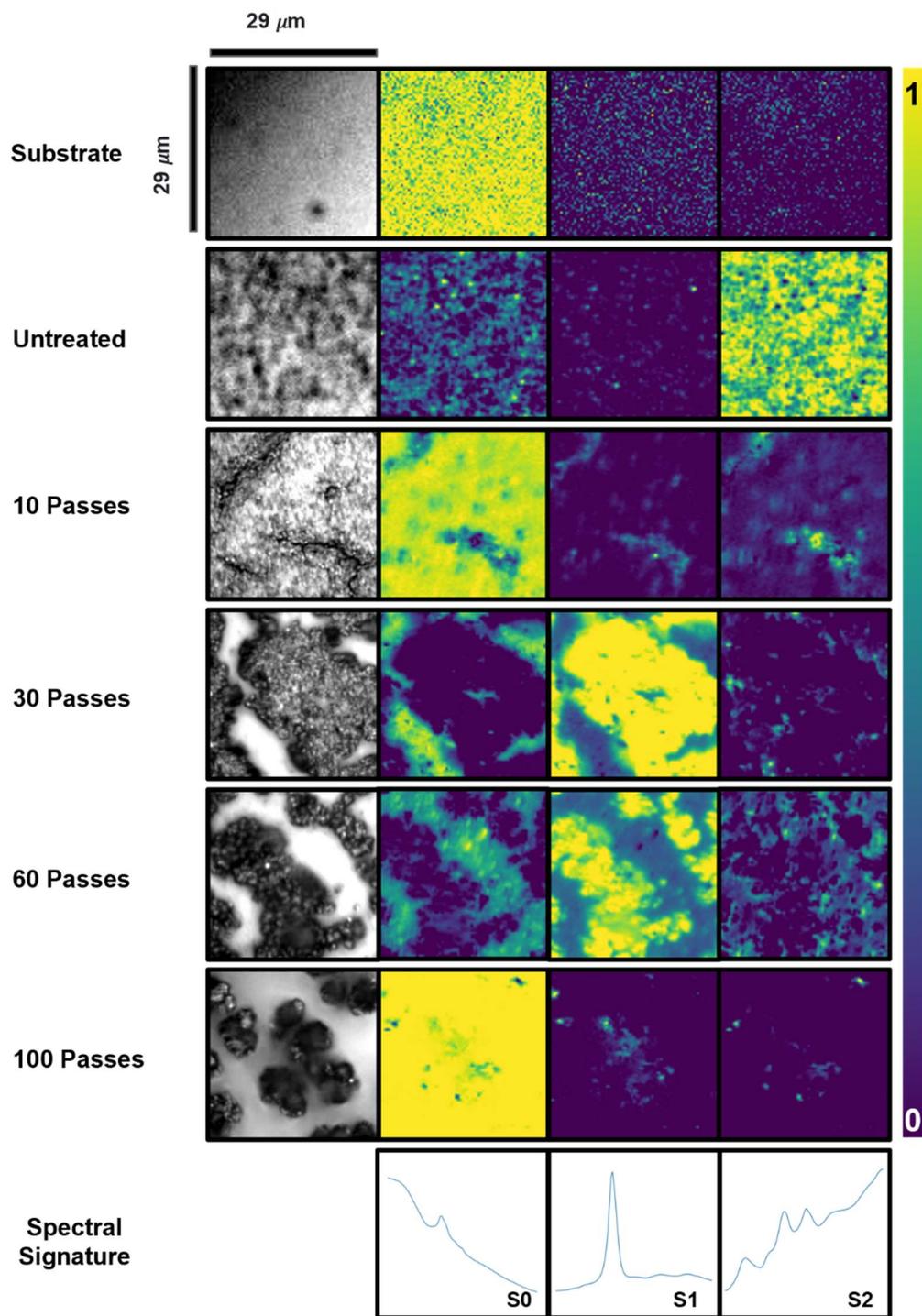


Figure 42 : Microscopie optique et cartographie Raman (RIMA) des traitements à 35mm. Le signal Raman est décomposé en trois signatures spectrales S0, S1 et S2.

Toujours comme dans l'article de la section précédente [146], nous avons utilisé les spectres Raman entre 850-1050 cm^{-1} résolus spatialement pour effectuer une analyse MCR-LLM (Multivariate curve resolution by log-likelihood maximization) [145]. Les spectres ont ainsi pu être déconvolués en trois composantes : S0 est associé au substrat, S1 est lié à l'oxyde d'argent et S2 est associé à l'échantillon non traité et donc au signal SERS de la matrice organique entourant les nanoparticules d'argent avant traitement [143], [144]. Les distributions spatiales de S0, S1 et S2 sont présentées à la Figure 42. Pour les nanoparticules non traitées, la signature Raman est, comme attendu, dominée par la composante S2. Quant au substrat de SiO_2/Si , il est entièrement lié à la composante S0. Après 10 passages à 35 mm, la fraction S2 du signal Raman chute de manière importante, ce qui confirme le retrait de la matrice organique par le traitement par plasma. La composante S1 étant peu observée après 10 passages, elle devient beaucoup plus prononcée pour 30 et 60 passages. Puis, elle disparaît complètement entre 60 et 100 passages. En comparant ces analyses aux images de microscopie optique pour les mêmes régions, on remarque que les signaux S1 proviennent essentiellement des structures florales. Cependant, comme S1 chute entre 60 et 100 passages alors que la microstructure ne fait que se préciser (voir Figure 38), un autre mécanisme doit nécessairement être présent.

Des analyses Raman complémentaires ont aussi été réalisées avec un système Raman confocal de type Renishaw avec une excitation à 532 nm. Les données pour 2 points spécifiques sur le substrat pour des traitements à 10 mm, 100 passages, mais aussi à 35 mm, 10 et 100 passages sont présentés à la Figure 43. Grâce à ce système offrant une moins bonne cartographie, mais un meilleur rapport signal sur bruit, on note que même après 100 passages à 10 mm, la signature carbonée de certaines nanoparticules d'argent initiales demeure. Ainsi, pour certaines nanoparticules, ou agglomérations de nanoparticules, l'enveloppe carbonée liée au processus de dépôt par *spin-coating* ne semble pas entièrement retirée. Des signatures similaires sont observables à 35 mm, 10 passages, mais pas à 35 mm, 100 passages. On conclut ainsi que ces résidus organiques sont enlevés beaucoup plus rapidement à 35mm qu'à 10mm.

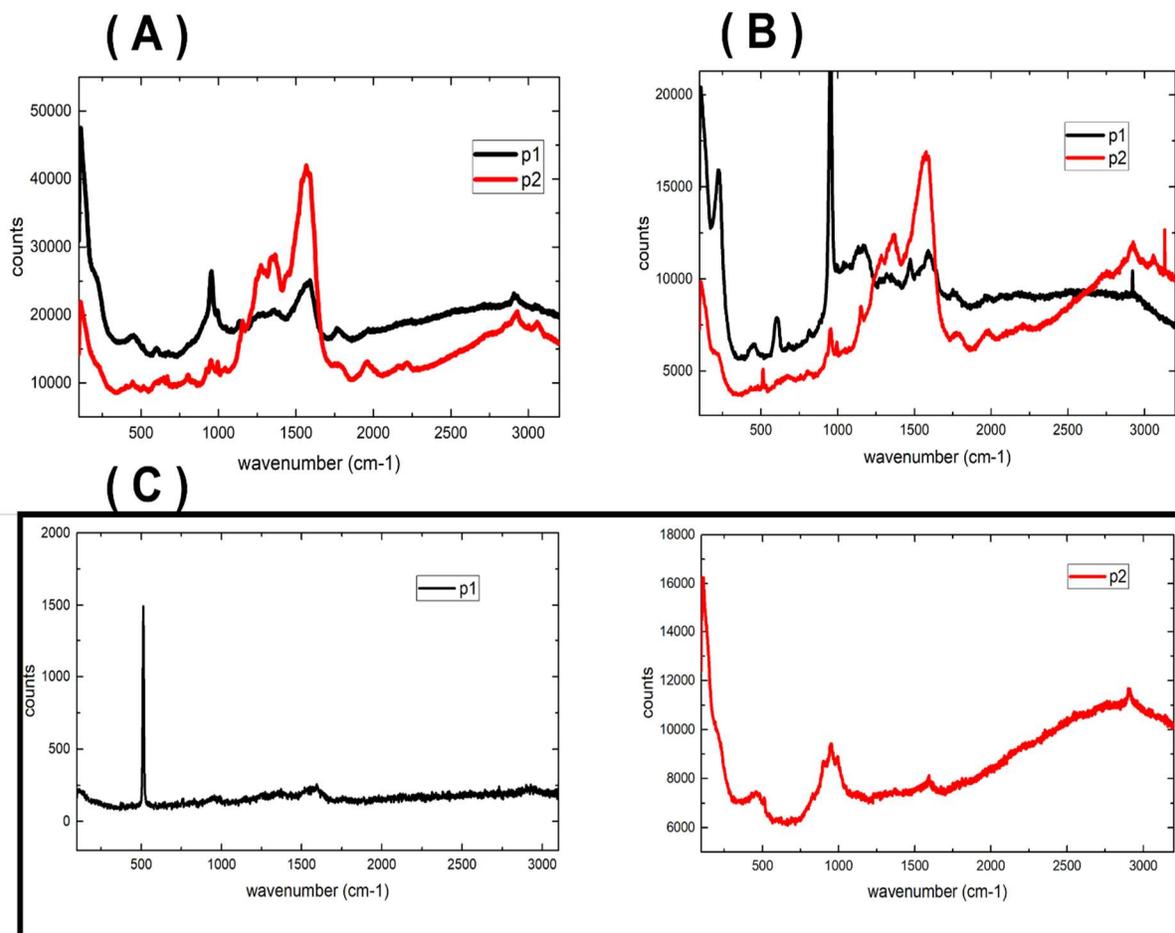


Figure 43: Spectre Raman (Renishaw, excitation à 532 nm) de nanoparticules d'argent à deux positions sur le substrat. Les résultats sont montrés pour 10 mm, 100 passages (A)(p1 : Zone avec microparticules et p2 : Zone avec une imperfection sur la surface), mais aussi pour 35 mm, 10 passages (B) (p1 :Zone peu modifiée , p2 : Flocon) et 100 passages(C) (p1 : Substrat , p2 :Particule Florale).

3.2.3 Analyses chimiques

Dans l'article de la section précédente, nous avons réalisé des analyses de la structure Ag MNN par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X pour analyser l'oxydation des nanoparticules d'argent. Les données sont présentées à la Figure 44. À partir des travaux de *Ferraria et al.* [136], les décalages chimiques pour AgO et Ag₂O sont de 2.1 et 2.6 eV pour ces pics Ag MNN. De toute évidence, on note une oxydation importante de la surface des nanoparticules d'argent après traitement par plasma, avec un niveau d'oxydation principalement lié à Ag₂O. Cette oxydation semble relativement rapide puisqu'aucun changement significatif n'est observable selon le nombre des passages, autant à 10 qu'à 35 mm.

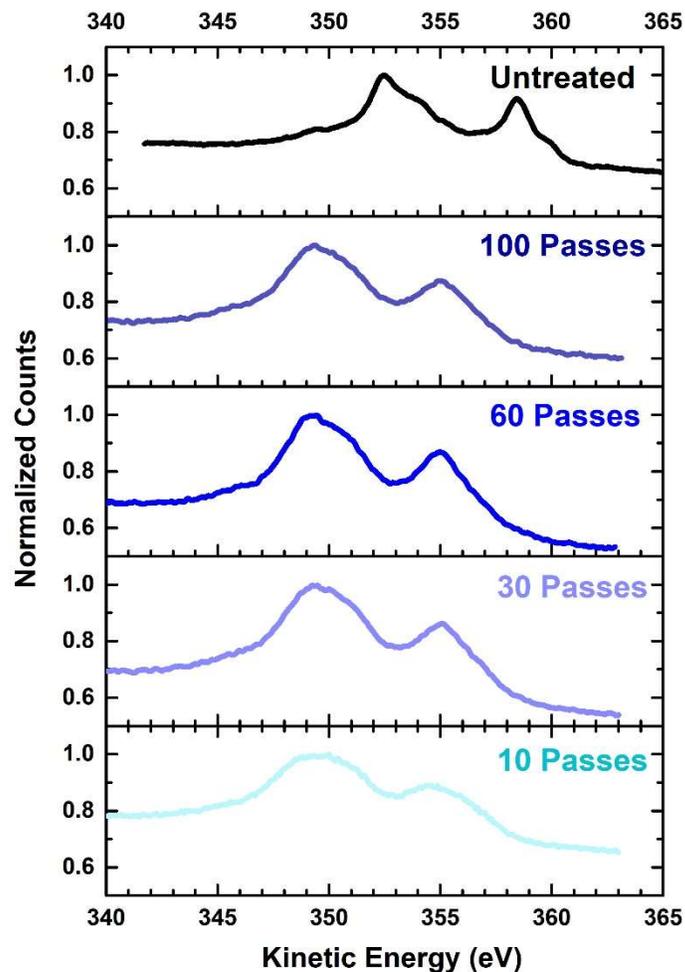


Figure 44: Spectre Ag MNN des nanoparticules d'argent après un traitement à 35 mm. Les résultats sont montrés pour 10, 30, 60 et 100 passages.

Il est toutefois important de rappeler que les analyses des photoélectrons ne décrivent que la surface immédiate. Pour vérifier si l'oxydation s'étend au-delà de la surface et donc plus profondément dans le volume, nous avons réalisé des mesures de diffraction des rayons X à angle rasant. Les spectres sont présentés à la Figure 45. Premièrement, le substrat de silice présente un doublet attribuable à la structure du Si(100) à 33° et un autre à 62°. Les pics associés au substrat sont aussi présents pour les nanoparticules d'argent non traitées, mais avec une perte d'intensité. Cette couche est caractérisée par un fort signal des plans d'argent (111), (200), (220) à 38°, 44° et 64° [147]. Après 10 passages, les pics associés au substrat et à l'argent diminuent, pendant que de nouveaux pics plus larges apparaissent dans la région de 33° et 55°. Ceux-ci sont associés à l'argent oxydé, soit les plans (111) et (200) de Ag_2O [148]. Après 100 passages, on observe en effet une plus grande oxydation des nanoparticules d'argent avec une augmentation significative des ratios $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$. De ceci, inspirés des travaux de *Han et al*, il peut être suggéré que la diminution du signal SERS de l'oxyde d'argent pour 100 passages n'est pas forcément liée à un changement de morphologie, mais plutôt à une augmentation du niveau d'oxydation au-delà de la surface qui diminue le facteur d'accroissement (voir Figure 18) [34].

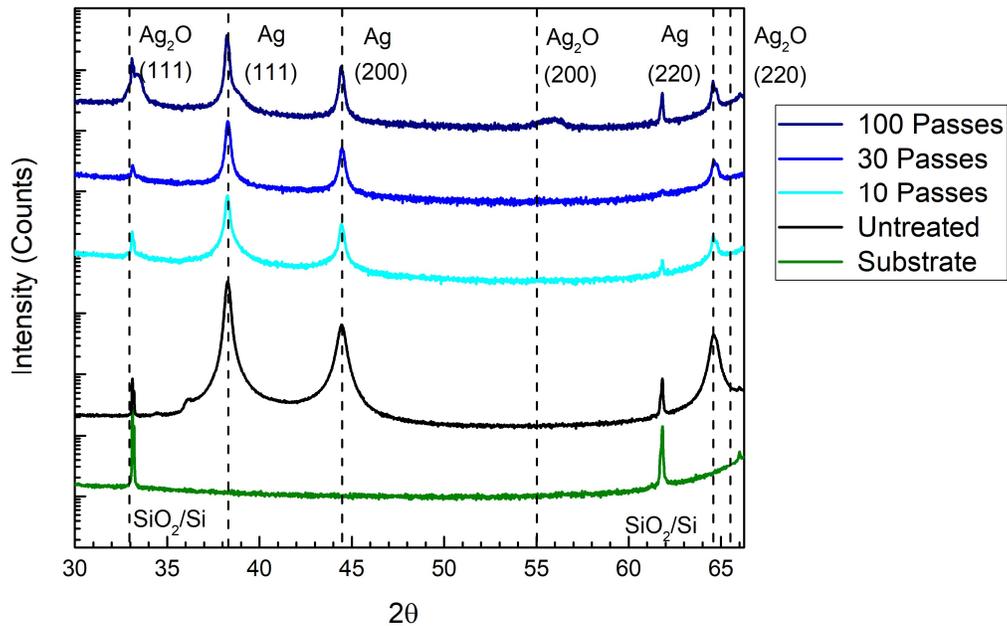


Figure 45: Spectre de diffraction de rayons X des nanoparticules d'argent après un traitement à 35mm. Les résultats sont montrés pour 10, 30 et 100 passages.

3.3 Analyse des émissions optiques du jet de plasma

De toute évidence, les résultats obtenus à 10 mm versus 35 mm montrent des dynamiques de modification des nanoparticules d'argent bien distinctes, ce qui suggère plusieurs différences au niveau de l'interaction plasma-surface. En particulier, les changements observés à 10 mm semblent survenir plus rapidement à 35 mm. Cependant, dans ce dernier cas, des modifications additionnelles apparaissent. Pour mieux comprendre le sens physique de ces différences, nous avons réalisé des mesures par spectroscopie optique d'émission du jet de plasma. Ces analyses ont été réalisées en fonction de la distance après le tube pour des séparations entre le tube et le substrat de 10mm et 35 mm. Plus précisément, le signal optique global a été enregistré de 300 à 700 nm au moyen d'un spectromètre Acton Spectrapro 2300i muni d'un réseau de 2400 traits par mm. Le détecteur est une caméra matricielle. Pour obtenir une bonne distribution spatiale, les mesures ont été collectées à tous les 1 mm avec un collimateur placé au bout de la fibre optique. Ici, la résolution spatiale est du même ordre de grandeur que le pas de mesure. Comme discuté à la Section 2.2, nous avons estimé la température du gaz grâce à des analyses d'élargissement spectral de deux raies de l'argon (826,45 nm et 840,82 nm). Pour ces mesures nécessitant une haute résolution spectrale, nous avons eu recours à un monochromateur THR1000 (HORIBA Yvon Jobin) muni d'un réseau de 1800 traits par mm. Le détecteur est un photomultiplicateur (Hamamatsu, modèle R636-10).

La Figure 46 présente deux spectres d'émission typiques du jet de plasma micro-onde dans l'argon ouvert à l'air ambiant. Ici, les spectres sont enregistrés à la même distance par rapport au tube (3 mm) pour les deux différentes distances jet-substrat présentées à la Figure 36. De manière générale, en plus des raies d'argon, on distingue les systèmes OH (A-X, 308.9 nm), NH (A-X, 336 nm), NO (A-X, 358.4 nm), N₂ (C-B, 337 nm) et N₂⁺ (B-X, 391.4 nm) [149]. D'un point de vue expérimental, nous avons vu à la Figure 29 que la température de la surface pouvait varier en fonction du temps de traitement. Cependant, aucun changement majeur n'a été remarqué au niveau des intensités d'émission optique en fonction du temps.

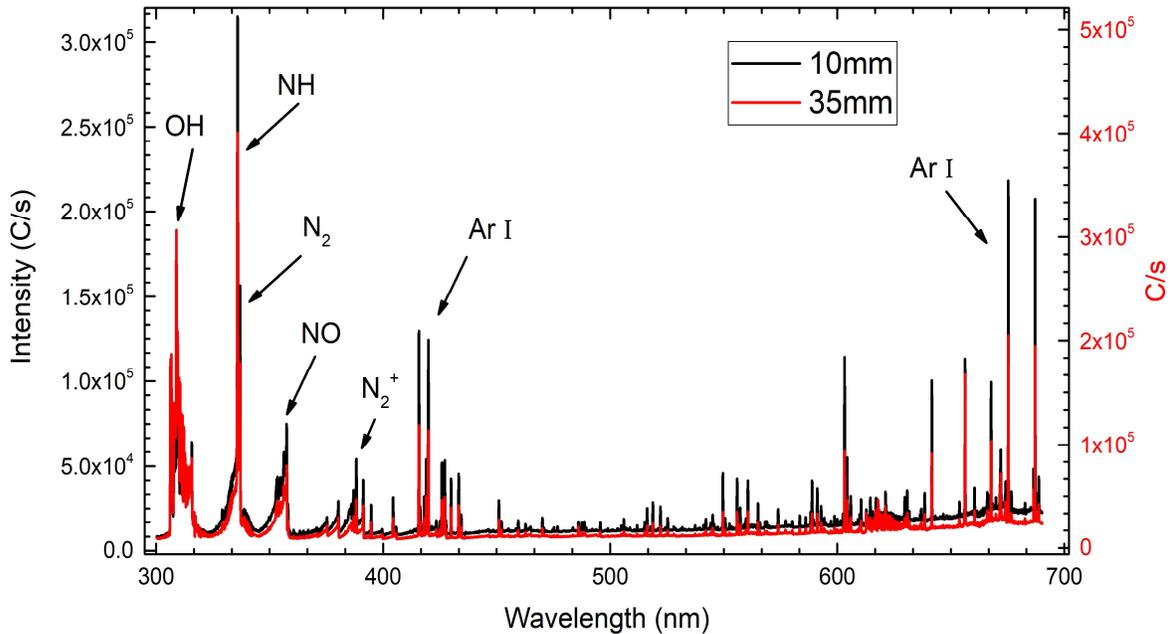


Figure 46 : Spectre d'émission optique du jet de plasma micro-onde d'argon à 3mm du tube de silice fondue pour les deux distances jet-substrat utilisées pour les traitements.

Pour mieux comprendre la distribution spatiale du jet de plasma pour les deux configurations, 10 et 35 mm, la Figure 47 compare les intensités des raies Ar (416.58 nm) [21] et N_2^+ (391.44 nm) [149] en fonction de la distance par rapport à la fin du tube. Ces raies ont été choisies comme l'argon représente le gaz principal du plasma et qu'en première approximation le N_2^+ représente l'air ambiant interagissant avec le plasma d'argon. En partant de valeurs similaires (et donc de propriétés fondamentales du jet de plasma similaires), on observe une diminution importante de la raie d'argon dans les deux cas, mais avec une décroissance plus importante pour 10 mm que pour 35 mm. Quant à N_2^+ , on note une tendance différente. En partant de valeurs similaires, on remarque d'abord une augmentation dans les premiers millimètres puis une diminution abrupte en allant vers le porte-substrat.

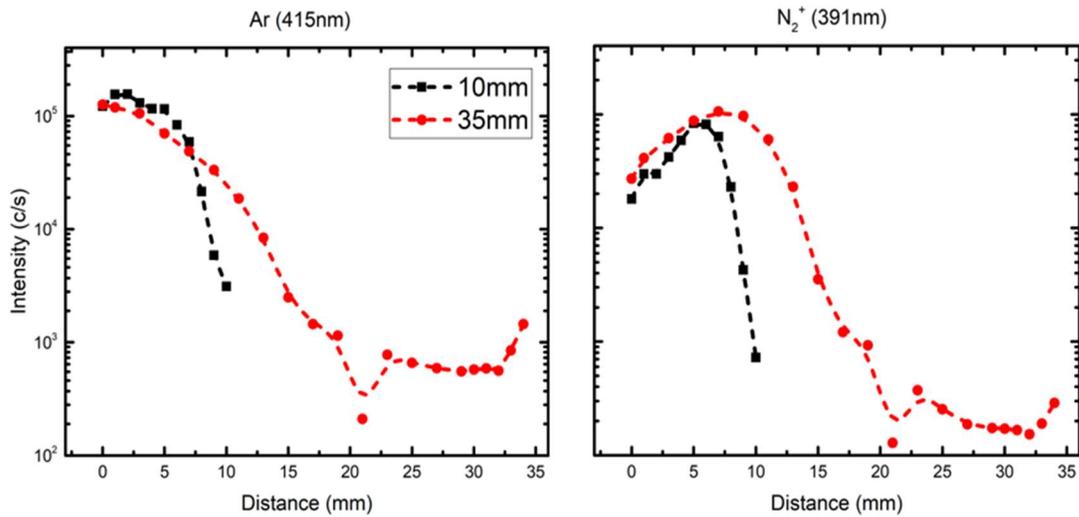


Figure 47 : Évolution des intensités d'émission de l'Ar et N_2^+ de la poste décharge du plasma micro-onde d'argon selon la distance par rapport au tube de silice.

La diminution d'intensité des raies d'argon peut être liée à plusieurs facteurs, notamment (i) une baisse de la densité et de la température des électrons impliqués dans la cinétique de création des niveaux excités, (ii) une baisse de la densité d'atomes d'argon par le plus grand mélange avec l'air ambiant et (iii) des phénomènes de désexcitation collisionnelle des niveaux excités par collisions avec les atomes et les molécules de l'air ambiant [99], [100], [129], [150]–[152]. Quant à l'augmentation de l'intensité de N_2^+ , elle résulte d'un mécanisme de transfert de charge entre l'ion d'argon du plasma principal et les molécules d'azote de l'air ambiant [152]. À la Figure 47, on note que le maximum de N_2^+ apparaît plus loin à 35 mm qu'à 10 mm, ce qui suggère une plus forte contribution de l'air ambiant dans la première condition. Il est toutefois difficile de pousser ces analyses spectroscopiques beaucoup plus loin sans un couplage avec une modélisation hydrodynamique de l'écoulement, spécifiques à nos conditions [99].

La Figure 48 montre l'évolution de la température du gaz obtenue par des mesures d'élargissement spectral des raies de l'argon à 826,45 nm et 840,82 nm. Dans les deux cas, on note une augmentation de la température du gaz par rapport à celle dans le plasma principal (environ 1560 K [25]). Comme discuté précédemment, ceci s'explique par l'incorporation d'azote

et d'oxygène de l'air ambiant dans le flux d'argon [89], [129]. De plus, le point d'inflexion des courbes semble être à une distance plus grande à 35 qu'à 10 mm, confirmant ainsi une plus forte proportion de l'air ambiant à 35 qu'à 10 mm. Enfin, la diminution abrupte de la température du gaz au voisinage du substrat pour 10 mm semble être déterminée par la condition limite imposée par le porte-substrat. À 35 mm, cet effet semble moins important : la température semble plus constante au voisinage du substrat. Pour information, cette dernière condition a été comparée à celles sans porte-substrat. Des tendances et valeurs quasi identiques ont été observées dans les deux cas, ce qui confirme un plus faible effet du porte-substrat à 35 qu'à 10 mm.

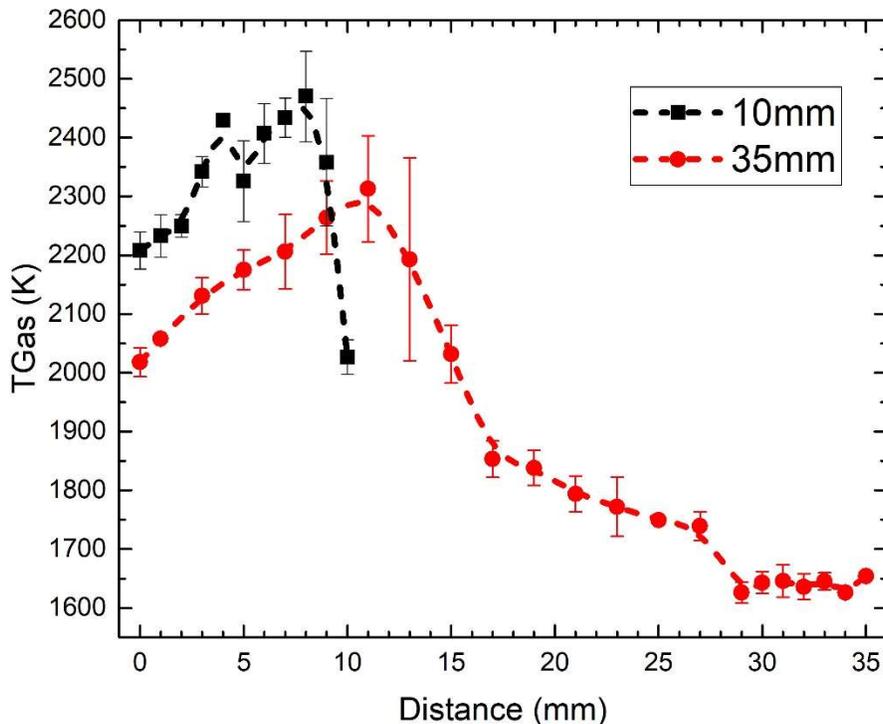


Figure 48 : Évolution de la température du gaz dans le jet de plasma micro-onde d'argon obtenue par analyse des raies spectrales d'argon (826.45nm et 840.82nm) selon la distance à partir de l'ouverture du tube dans l'air ambiant pour les deux conditions de distances de traitement.

Comme discuté au chapitre précédent [146], la température du gaz ne reflète pas directement celle du substrat : cette dernière devrait en effet être dictée par l'équilibre entre les processus de chauffage par le gaz chaud émanant du plasma principal et les processus de pertes de chaleur de la plaque vers le gaz froid environnant. La Figure 49 présente la valeur de la

température de surface pour 10 et 35 mm. Dans les deux cas, on observe des profils de températures extrêmement similaires, autant à l'échelle d'un seul passage que sur le temps total de traitement (100 passages). De ceci, on peut suggérer que les changements structuraux observés à 10 versus à 35 mm ne résultent pas directement de différences dans l'apport d'énergie thermique, mais plutôt d'autres facteurs liés à la présence de l'air ambiant.

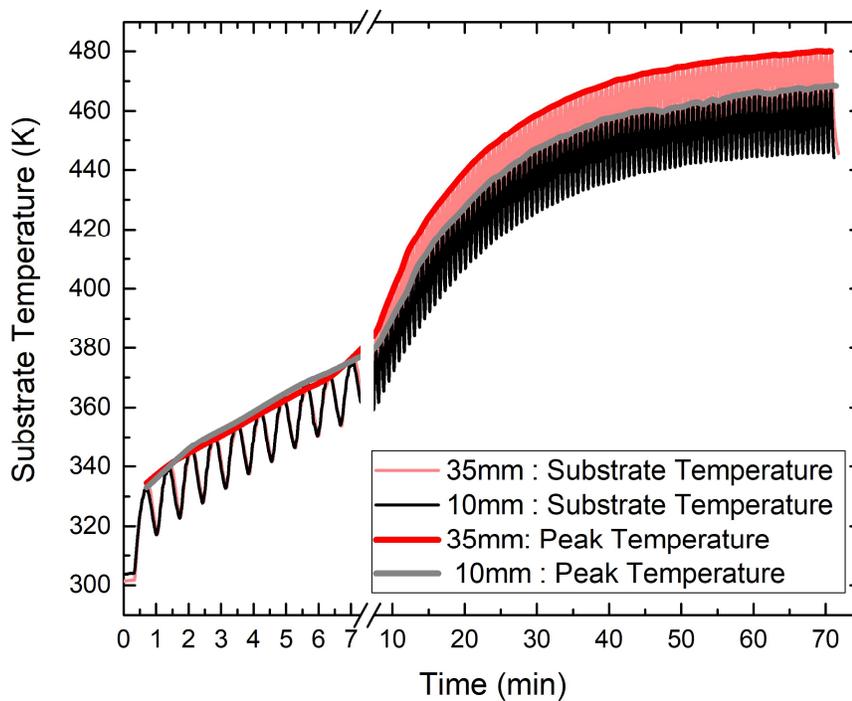


Figure 49 : Évolution de la température du substrat obtenue par un thermocouple selon la distance à partir de l'ouverture du tube dans l'air ambiant pour les deux conditions de distances.

3.4 Discussions et conclusions

L'analyse MEB des nanoparticules d'argent déposées par *spin coating* présentée dans les sections précédentes montre une différence claire de taille et de morphologies entre les traitements à 10 versus ceux à 35 mm. Plus spécifiquement, en comparant les tailles des structures, la condition à courte distance montre des particules plus petites de quelques micromètres de diamètre. Pour la condition plus éloignée, la taille moyenne est beaucoup plus grande. Toutefois, des particules plus petites sont aussi présentes entre les plus gros assemblages, avec des valeurs similaires à celles de la condition 10 mm. Outre la différence en taille, la principale différence entre les traitements à 10 versus ceux à 35 mm est la morphologie. À faible distance, nous avons observé que les nanoparticules forment des structures polygonales avec des arêtes bien définies alors qu'à plus grande distance, nous avons noté en plus des structures florales. Le traitement à 10 mm laisse un lit de nanoparticules frittées assez homogènes alors que le traitement à 35 mm fait apparaître des fractures de sorte que le substrat de SiO_2/Si devient visible. Ainsi, les plus grandes tailles à 35 mm semblent grandement liées à l'effet de repliement donnant lieu aux structures florales.

Au niveau de la dynamique temporelle, c'est-à-dire en fonction du nombre de passages, on note plusieurs similitudes entre les deux traitements. En particulier, à 10 mm, la taille des particules augmente fortement au cours des 10 premiers passages puis atteint un certain plateau à l'échelle du micromètre. Durant les passages subséquents, il semble que c'est essentiellement la forme des particules qui change, donnant lieu à des polygones avec des arêtes bien définies. Ainsi, les nanoparticules d'argent semblent être gouvernées par trois phénomènes soulevés dans la littérature [60]. Le premier est une coalescence des nanoparticules d'argent après l'enlèvement de leur coquille organique menant à des structures de quelques micromètres. Celui-ci se passe principalement dans les premiers instants du traitement. Le deuxième est le frittage de la couche mince formant un lit sur lequel reposent les plus grandes structures. Encore une fois ce phénomène est observé après seulement 10 passages et ne semble pas évoluer beaucoup par la suite. Pour le troisième, les arêtes se définissent et les côtés deviennent de moins en moins arrondis et donc de plus en plus polygonaux. Ce phénomène de « croissance cristalline »

impliquant un transport de matière et de « l'attachement orienté » des nanoparticules [153], [154] semble être plus progressif et n'est complètement observé qu'après 100 passages. À 35 mm, on observe des comportements similaires, mais beaucoup plus rapides. Cependant, on note un quatrième phénomène qui s'ajoute à ceux observés à faible distance : la couche se scinde, puis se replie pour donner lieu à des macrostructures florales.

Quant aux propriétés optiques mesurées par spectroscopie Raman, les traitements donnent lieu à des signatures similaires. Dans les deux cas, on observe une diminution des signaux carbonés puis l'apparition d'un pic lié à l'oxydation de la surface métallique. Ce dernier aspect est confirmé par des analyses de la structure Ag MNN par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X. De plus, le signal lié à l'oxydation ne fait que croître avec le nombre de passage à 10 mm, alors qu'il passe par un maximum entre 30 et 60 passages à 35 mm. Comme les deux traitements conduisent à des interfaces abruptes susceptibles de produire une amplification du signal Raman de l'oxyde, un autre enjeu est forcément présent. À ce sujet, il est important de rappeler qu'à 10 mm, des analyses complémentaires par spectroscopie Raman confocale révèlent que cette coquille carbonée n'a pas entièrement disparu même après 100 passages alors qu'elle semble beaucoup plus absente pour 35 mm, 100 passages.

Les différences et similarités observées entre les deux conditions de traitements par plasma nous poussent à nous questionner sur les liens qui peuvent être faits avec les caractéristiques du jet de plasma micro-onde ouvert à l'air ambiant. Le premier volet est l'apport d'énergie thermique. En supposant des apports directement liés à la température du gaz, les deux conditions dépassent largement la valeur du point de fusion de l'argent (961,8°C). Toutefois, en observant les valeurs mesurées par le thermocouple, elles s'avèrent beaucoup plus basses que celles du gaz. Néanmoins, ces températures sont suffisantes pour engendrer des modifications importantes des nanoparticules d'argent, notamment des phénomènes de frittage et de coalescence [27]. Comme les valeurs de températures du substrat sont similaires à 10 et à 35 mm (Figure 49), les distinctions entre les deux procédés ne peuvent s'expliquer par l'apport de chaleur et semblent donc davantage liées à une plus forte interaction avec l'air ambiant. À 35 mm, on peut en effet s'attendre à de plus fortes populations d'espèces oxydantes [155]. Couplées aux hautes températures, ces espèces peuvent non seulement produire une oxydation importante

des nanoparticules, elles peuvent également fortement contribuer à l'enlèvement de la coquille organique inhérente au processus de dépôt par *spin coating*. Dans ces conditions, pour de mêmes températures, le frittage devient alors beaucoup plus rapide. Ainsi, pour le frittage, les espèces oxydantes jouent un rôle comparable au bombardement ionique dans les plasmas d'argon à basse pression (voir Figure 6) [21]. À la lumière de ces résultats, il semble donc important de maintenir une certaine proportion de nanoparticules (et donc de la coquille organique qui prévient le frittage et la coalescence) pour maintenir les effets plasmoniques et SERS.

Conclusion

En somme, l'objectif de ce travail de recherche était d'explorer la possibilité de modifier des films de nanoparticules d'argent obtenues par *spin-coating* en balayant la surface avec un jet de plasma hors équilibre thermodynamique dans l'argon à la pression atmosphérique. En effet, après avoir réalisé une revue détaillée de la littérature scientifique correspondante, nous avons exposé que les plasmas représentaient des options intéressantes pour ajuster la résistivité électrique et l'activité optique (effets plasmoniques et SERS) de ces nanostructures. Cependant, la majorité des traitements par plasma utilisés pour ce type d'applications reposent sur de relativement faibles températures du gaz. Ainsi, cette étude se démarque par le recours à un champ électrique de haute fréquence (2450 MHz) pour la production d'un jet de plasma d'argon ouvert à l'air ambiant. Caractérisé par des températures des espèces neutres beaucoup plus élevées que celles des jets de plasmas froids produits par des champs de plus basse fréquence [25], ce système semble donc ouvrir la voie à de nouvelles possibilités de traitements.

Notre premier sous-objectif visait donc à réaliser des traitements de nanoparticules d'argent dans ces nouvelles conditions opératoires. En ayant recours à des analyses d'élargissement spectral par spectroscopie optique d'émission, nous avons pu enregistrer des températures des espèces neutres entre 1500 et 2200 K pour ce jet de plasma. Dans ces conditions, nous avons pu obtenir des modifications assez singulières par rapport aux méthodes plus habituelles basées sur les recuits thermiques et les plasmas beaucoup plus froids. En particulier, dans le cadre d'un article récemment soumis au journal *Nanotechnology*, nous avons pu montrer que pour une distance entre le jet de plasma et le substrat de 10 mm, il était possible de former des microstructures polygonales munies d'arêtes bien définies. Accompagnées d'une oxydation de la surface, ces microstructures ont donné lieu à l'apparition d'un fort signal Raman à 960 cm^{-1} . Par ailleurs, nos résultats montrent qu'il y a une différence morphologique considérable des nanoparticules d'argent lorsqu'elles sont traitées à 10 mm ou 35 mm. Bien que les deux conditions conduisent à la formation de microstructures polygonales réparties sur un lit

de nanoparticules frittées, le traitement à 35 mm mène en plus à des phénomènes de fracture et de repliement et donc à des microstructures florales. De plus, le signal Raman lié à l'oxydation ne fait que croître avec le nombre de passage à 10 mm, alors qu'il passe par un maximum entre 30 et 60 passages à 35 mm. En lien avec notre deuxième sous-objectif, nous avons aussi pu établir des liens entre les propriétés fondamentales du plasma et les caractéristiques des nanoparticules d'argent après les traitements. De ceci, nous avons pu conclure que les différences ne s'expliquaient pas par des variations d'apport d'énergie thermique au substrat (les deux conditions donnent lieu à des températures du substrat comparables), mais plutôt par une plus forte présence d'espèces oxydantes à 35 mm. Ces espèces jouent un rôle majeur dans l'enlèvement de la coquille organique inhérente au processus de dépôt par *spin coating* et donc dans la cinétique de frittage et de coalescence des nanoparticules.

Ainsi, nos travaux ont montré le fort potentiel des jets de plasma produits par des champs électromagnétiques de haute fréquence pour la modification des nanoparticules d'argent. De toute évidence, plusieurs autres applications en nanoscience et nanotechnologies pourraient bénéficier de tels traitements caractérisés avec un fort apport d'énergie thermique couplé à des espèces réactives de l'air ambiant. De ceci, on peut envisager que la beauté scientifique et esthétique de l'ensemble des phénomènes mis en jeu se retrouve probablement dans des systèmes différents, voire complètement inattendus. Par exemple, les phénomènes menant à des repliements des couches de nanoparticules peuvent être observés et étudiés dans des applications très distantes des particules à l'échelle du nanomètre aux propriétés électriques et/ou plasmoniques. En effet, il est fascinant d'apercevoir ces phénomènes à différents ordres de grandeur dans le monde qui nous entoure. À ce sujet, l'étude du craquement de couches à quelques ordres de grandeur supérieurs permet d'évaluer le stress et l'épaisseur dans des peintures comme *La Jeune Fille à la perle* de Johannes Vermeer de 1665 [156], permettant de connaître les différentes couches de peinture qui ont été déposées. Cela nous surprend encore plus quand nous observons des couches de glace ou de terre épaisses de quelques mètres et s'étendant sur des kilomètres qui forment des structures s'apparentant à celles observées dans

cette recherche [157]. Tout ceci nous rappelle l'étendue des forces de la nature qui régissent ces phénomènes physiques, dont plusieurs ne sont pas encore compris.

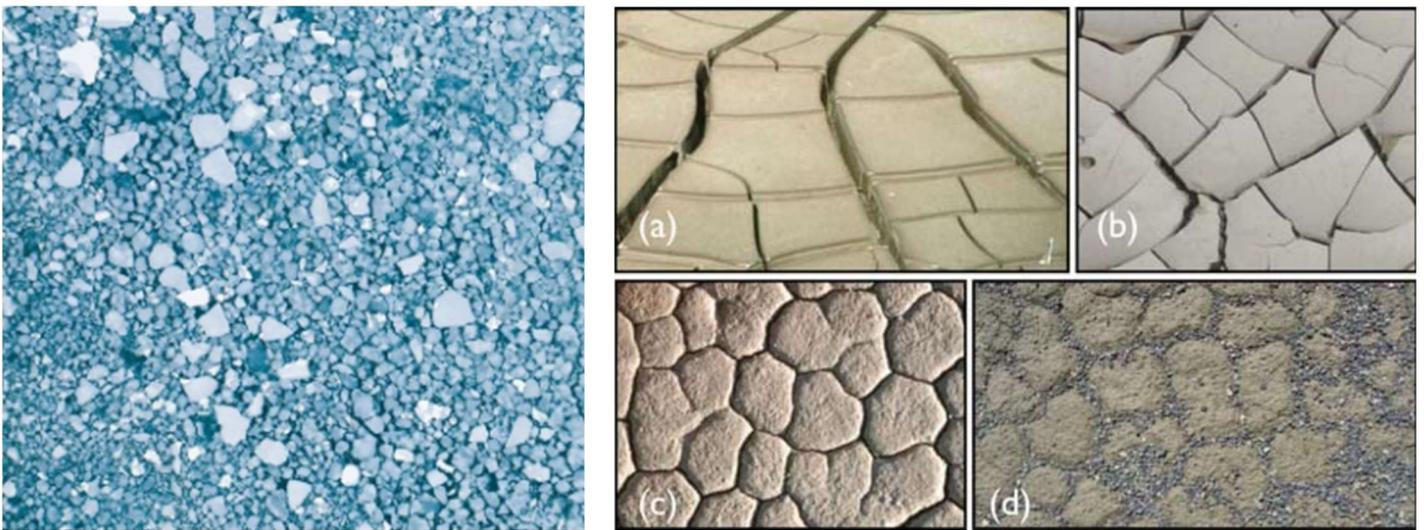


Figure 50 : Toile La Jeune Fille à la perle de Johannes Vermeer (Haut). Tiré de [156] montrant des signes de craquement de couche , îlots de glaces dans l'eau (Bas-Gauche) (Tiré de Instagram :66North) et Craquements de couche de terre . (Bas- droite) Tiré de [157]

Références bibliographiques

- [1] S. Magdassi, A. Bassa, Y. Vinetsky, and A. Kamyshny, "Silver nanoparticles as pigments for water-based ink-jet inks," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 11, pp. 2208–2217, 2003.
- [2] Y. K. Hong *et al.*, "Controlled two-dimensional distribution of nanoparticles by spin-coating method," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 5, pp. 844–846, 2002.
- [3] K. M. M. Abou El-Nour, A. Eftaiha, A. Al-Warthan, and R. A. A. Ammar, "Synthesis and applications of silver nanoparticles," *Arab. J. Chem.*, vol. 3, no. 3, pp. 135–140, 2010.
- [4] S. Wünscher *et al.*, "Localized atmospheric plasma sintering of inkjet printed silver nanoparticles," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 47, pp. 24569–24576, 2012.
- [5] W. Shen, X. Zhang, Q. Huang, Q. Xu, and W. Song, "Preparation of solid silver nanoparticles for inkjet printed flexible electronics with high conductivity," *Nanoscale*, vol. 6, no. 3, pp. 1622–1628, 2014.
- [6] A. Zendehtnam, J. Ghasemi, and A. Zendehtnam, "Employing cold atmospheric plasma (Ar, He) on Ag thin film and their influences on surface morphology and anti-bacterial activity of silver films for water treatment," *Int. Nano Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 157–164, 2018.
- [7] T. A. Dankovich and D. G. Gray, "Bactericidal paper impregnated with silver nanoparticles for point-of-use water treatment," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 5, pp. 1992–1998, 2011.
- [8] S. G. Velhal, S. D. Kulkarni, and R. V. Latpate, "Fungal mediated silver nanoparticle synthesis using robust experimental design and its application in cotton fabric," *Int. Nano Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 257–264, 2016.
- [9] M. G. Kong, M. Keidar, and K. Ostrikov, "Plasmas meet nanoparticles-where synergies can advance the frontier of medicine," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 17, 2011.

- [10] A. Nikiforov *et al.*, “Non-thermal plasma technology for the development of antimicrobial surfaces: A review,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 20, 2016.
- [11] C. M. Hsu, H. C. Li, S. T. Lien, J. Z. Chen, I. C. Cheng, and C. C. Hsu, “Deposition of ZnO thin films by an atmospheric pressure plasma jet-assisted process: The selection of precursors,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 43, no. 2, pp. 670–674, 2015.
- [12] M. Brongersma, L and P. Kik, G., *Surface Plasmon Nanophotonics*. 2007.
- [13] H. Yu, Y. Peng, Y. Yang, and Z. Y. Li, “Plasmon-enhanced light–matter interactions and applications,” *npj Comput. Mater.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–14, 2019.
- [14] K. Daoudi *et al.*, “Structural effects of silver-nanoprism-decorated Si nanowires on surface-enhanced Raman scattering,” *Nanotechnology*, vol. 31, no. 25, 2020.
- [15] C. Zhang, B. Q. Chen, and Z. Y. Li, “Optical origin of subnanometer resolution in tip-enhanced raman mapping,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 21, pp. 11858–11871, 2015.
- [16] Y. Yang *et al.*, “Controlled fabrication of silver nanoneedles array for SERS and their application in rapid detection of narcotics,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 8, pp. 2663–2669, 2012.
- [17] K. R. Catchpole and A. Polman, “Plasmonic Solar Cells,” *Opt. Soc. Am.*, vol. 16, no. 26, 2008.
- [18] W. Y. Rho *et al.*, “Recent advances in plasmonic dye-sensitized solar cells,” *J. Solid State Chem.*, vol. 258, no. October 2017, pp. 271–282, 2018.
- [19] M. Vaseem, S. K. Lee, J. G. Kim, and Y. B. Hahn, “Silver-ethanolamine-formate complex based transparent and stable ink: Electrical assessment with microwave plasma vs thermal sintering,” *Chem. Eng. J.*, vol. 306, pp. 796–805, 2016.
- [20] J. Niittynen, R. Abbel, M. Mäntysalo, J. Perelaer, U. S. Schubert, and D. Lupo, “Alternative sintering methods compared to conventional thermal sintering for inkjet printed silver nanoparticle ink,” *Thin Solid Films*, vol. 556, pp. 452–459, 2014.
- [21] S. Ma, V. Bromberg, L. Liu, F. D. Egitto, P. R. Chiarot, and T. J. Singler, “Low temperature plasma sintering of silver nanoparticles,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 293, pp. 207–215, 2014.

- [22] S. Wünscher, S. Stumpf, J. Perelaer, and U. S. Schubert, "Towards single-pass plasma sintering: Temperature influence of atmospheric pressure plasma sintering of silver nanoparticle ink," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 9, pp. 1642–1649, 2014.
- [23] A. Sonawane, M. A. Mujawar, and S. Bhansali, "Effects of cold atmospheric plasma treatment on the morphological and optical properties of plasmonic silver nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 31, no. 36, p. 365706, Sep. 2020.
- [24] W. Yan, Z. J. Han, W. Z. Liu, X. P. Lu, B. Toan Phung, and K. Ostrikov, "Designing atmospheric-pressure plasma sources for surface engineering of nanomaterials," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 33, no. 2, pp. 479–490, 2013.
- [25] A. Durocher-Jean, E. Desjardins, and L. Stafford, "Characterization of a microwave argon plasma column at atmospheric pressure by optical emission and absorption spectroscopy coupled with collisional-radiative modelling," *Phys. Plasmas*, vol. 26, no. 6, p. 063516, 2019.
- [26] S. Reuter, J. Winter, A. Schmidt-Bleker, H. Tresp, M. U. Hammer, and K. D. Weltmann, "Controlling the ambient air affected reactive species composition in the effluent of an argon plasma jet," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 40, no. 11 PART1, pp. 2788–2794, 2012.
- [27] K.-S. Moon *et al.*, "Thermal behavior of silver nanoparticles for low-temperature interconnect applications," *J. Electron. Mater.*, vol. 34, no. 2, pp. 168–175, Feb. 2005.
- [28] Q. Huang, W. Shen, Q. Xu, R. Tan, and W. Song, "Properties of polyacrylic acid-coated silver nanoparticle ink for inkjet printing conductive tracks on paper with high conductivity," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 147, no. 3, pp. 550–556, Oct. 2014.
- [29] J. Zhang, X. Li, X. Sun, and Y. Li, "Surface enhanced Raman scattering effects of silver colloids with different shapes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 25, pp. 12544–12548, 2005.
- [30] K. G. Stampelcoskie, J. C. Scaiano, V. S. Tiwari, and H. Anis, "Optimal size of silver nanoparticles for surface-enhanced raman spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 5, pp. 1403–1409, 2011.

- [31] M. K. Oh *et al.*, "Morphological and SERS Properties of Silver Nanorod Array Films Fabricated by Oblique Thermal Evaporation at Various Substrate Temperatures," *Nanoscale Mater.*, vol. 8, no. 1, pp. 528–532, Apr. 2015.
- [32] B. J. Wiley, S. H. Im, Z. Y. Li, J. McLellan, A. Siekkinen, and Y. Xia, "Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 32, pp. 15666–15675, 2006.
- [33] Y. Lu, G. L. Liu, and L. P. Lee, "High-density silver nanoparticle film with temperature-controllable interparticle spacing for a tunable surface enhanced Raman scattering substrate," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 1, pp. 5–9, 2005.
- [34] Y. Han, R. Lupitskyy, T. M. Chou, C. M. Stafford, H. Du, and S. Sukhishvili, "Effect of oxidation on surface-enhanced raman scattering activity of silver nanoparticles: A quantitative correlation," *Anal. Chem.*, vol. 83, no. 15, pp. 5873–5880, 2011.
- [35] C.-B. Wang, G. Deo, and I. E. Wachs, "Interaction of Polycrystalline Silver with Oxygen, Water, Carbon Dioxide, Ethylene, and Methanol: In Situ Raman and Catalytic Studies," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 27, pp. 5645–5656, Jul. 1999.
- [36] A. Hu *et al.*, "Low temperature sintering of Ag nanoparticles for flexible electronics packaging," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 15, pp. 2008–2011, 2010.
- [37] A. H. Alshehri *et al.*, "Enhanced Electrical Conductivity of Silver Nanoparticles for High Frequency Electronic Applications," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 12, pp. 7007–7010, Dec. 2012.
- [38] W. Liu *et al.*, "Recent Progress in Rapid Sintering of Nanosilver for Electronics Applications," *Micromachines*, vol. 9, no. 7, p. 346, Jul. 2018.
- [39] S.L. Kang, *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*, Butterworth., vol. 1st ed. 2005.
- [40] K. S. Kim, J. O. Bang, Y. H. Choa, and S. B. Jung, "The characteristics of Cu nanopaste sintered by atmospheric-pressure plasma," *Microelectron. Eng.*, vol. 107, pp. 121–124, 2013.

- [41] I. Reinhold *et al.*, "Argon plasma sintering of inkjet printed silver tracks on polymer substrates," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 21, pp. 3384–3388, 2009.
- [42] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*. 1999.
- [43] J. Perelaer, B.-J. de Gans, and U. S. Schubert, "Ink-jet Printing and Microwave Sintering of Conductive Silver Tracks," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 16, pp. 2101–2104, Aug. 2006.
- [44] F. M. Wolf, J. Perelaer, S. Stumpf, D. Bollen, F. Kriebel, and U. S. Schubert, "Rapid low-pressure plasma sintering of inkjet-printed silver nanoparticles for RFID antennas," *J. Mater. Res.*, vol. 28, no. 9, pp. 1254–1261, 2013.
- [45] J. Perelaer, R. Jani, M. Grouchko, A. Kamyshny, S. Magdassi, and U. S. Schubert, "Plasma and microwave flash sintering of a tailored silver nanoparticle ink, yielding 60% bulk conductivity on cost-effective polymer foils," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 29, pp. 3993–3998, 2012.
- [46] M. M. Hilali *et al.*, "Effect of Ag Particle Size in Thick-Film Ag Paste on the Electrical and Physical Properties of Screen Printed Contacts and Silicon Solar Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 1, p. A5, 2006.
- [47] K. Komeya and H. Inoue, "Sintering of aluminium nitride: Particle size dependence of sintering kinetics," *J. Mater. Sci.*, vol. 4, no. 12, pp. 1045–1050, 1969.
- [48] B. C. Kim, J. H. Lee, J. J. Kim, and T. Ikegami, "Rapid rate sintering of nanocrystalline indium tin oxide ceramics: Particle size effect," *Mater. Lett.*, vol. 52, no. 1–2, pp. 114–119, 2002.
- [49] K. Balantrapu, M. McMurrin, and D. V. Goia, "Inkjet printable silver dispersions: Effect of bimodal particle-size distribution on film formation and electrical conductivity," *J. Mater. Res.*, vol. 25, no. 5, pp. 821–827, 2010.
- [50] T. Belmonte, G. Arnoult, G. Henrion, and T. Gries, "Nanoscience with non-equilibrium plasmas at atmospheric pressure," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 36, 2011.
- [51] M. Mitronika, J. Profili, A. Goulet, L. Stafford, A. Granier, and M. Richard-Plouet, "Modification of the optical properties and nano-crystallinity of anatase TiO₂ nanoparticles

- thin film using low pressure O₂ plasma treatment," *Thin Solid Films*, vol. 709, p. 138212, Sep. 2020.
- [52] Y. Sui, C. A. Zorman, and R. M. Sankaran, "Plasmas for additive manufacturing," *Plasma Process. Polym.*, vol. 17, no. 5, pp. 1–25, 2020.
- [53] P. Photopoulos *et al.*, "Size control of Ag nanoparticles for SERS sensing applications," *Procedia Eng.*, vol. 25, pp. 280–283, 2011.
- [54] K. Morgenstern, G. Rosenfeld, and G. Comsa, "Decay of two-dimensional Ag islands on Ag(111)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 12, pp. 2113–2116, 1996.
- [55] F. Behafarid and B. Roldan Cuenya, "Coarsening phenomena of metal nanoparticles and the influence of the support pre-treatment: Pt/TiO₂(110)," *Surf. Sci.*, vol. 606, no. 11–12, pp. 908–918, 2012.
- [56] M. José-Yacamán, C. Gutierrez-Wing, M. Miki, D. Q. Yang, K. N. Piyakis, and E. Sacher, "Surface diffusion and coalescence of mobile metal nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 19, pp. 9703–9711, 2005.
- [57] K. Winkler, T. Wojciechowski, M. Liszewska, E. Górecka, and M. Fiałkowski, "Morphological changes of gold nanoparticles due to adsorption onto silicon substrate and oxygen plasma treatment," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 25, pp. 12729–12736, 2014.
- [58] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 19, no. 1–2, pp. 35–50, 1961.
- [59] P. Pandey, S. Kunwar, M. Sui, M.-Y. Li, Q. Zhang, and J. Lee, "Effect of Annealing Temperature on Morphological and Optical Transition of Silver Nanoparticles on c -Plane Sapphire," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 18, no. 5, pp. 3466–3477, May 2017.
- [60] S. B. Simonsen, I. Chorkendorff, S. Dahl, M. Skoglundh, J. Sehested, and S. Helveg, "Ostwald ripening in a Pt/SiO₂ model catalyst studied by in situ TEM," *J. Catal.*, vol. 281, no. 1, pp. 147–155, 2011.
- [61] J. Tang, P. Photopoulos, A. Tserepi, and D. Tsoukalas, "Two-dimensional nanoparticle self-

- assembly using plasma-induced Ostwald ripening," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 23, 2011.
- [62] J. Fang *et al.*, "Gold mesostructures with tailored surface topography and their self-assembly arrays for surface-enhanced Raman spectroscopy," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 12, pp. 5006–5013, 2010.
- [63] Z. Liu *et al.*, "Highly sensitive, uniform, and reproducible surface-enhanced Raman spectroscopy from hollow Au-Ag alloy nanourchins," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 15, pp. 2431–2439, 2014.
- [64] S. Duan, G. Tian, Y. Ji, J. Shao, Z. Dong, and Y. Luo, "Theoretical modeling of plasmon-enhanced raman images of a single molecule with subnanometer resolution," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 30, pp. 9515–9518, 2015.
- [65] P. L. Knight, "The Principles of Nonlinear Optics," *Optica Acta: International Journal of Optics*, vol. 32, no. 1. pp. 1–2, 1985.
- [66] Robert W. Boyd, *Nonlinear Optics*, vol. 4, no. 1. 2002.
- [67] M. Futamata, Y. Maruyama, and M. Ishikawa, "Microscopic morphology and SERS activity of Ag colloidal particles," *Vib. Spectrosc.*, vol. 30, no. 1, pp. 17–23, 2002.
- [68] W. A. Weimer and M. J. Dyer, "Tunable surface plasmon resonance silver films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 19, pp. 3164–3166, 2001.
- [69] H. H. Wang *et al.*, "Highly raman-enhancing substrates based on silver nanoparticle arrays with tunable sub-10 nm gaps," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 4, pp. 491–495, 2006.
- [70] S. Nie and S. R. Emory, "Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering," *Science (80-.)*, vol. 275, no. 5303, pp. 1102–1106, 1997.
- [71] J. Kneipp, H. Kneipp, W. L. Rice, and K. Kneipp, "Optical probes for biological applications based on surface-enhanced Raman scattering from indocyanine green on gold nanoparticles," *Anal. Chem.*, vol. 77, no. 8, pp. 2381–2385, 2005.
- [72] H. Xu, J. Aizpurua, M. Käll, and P. Apell, "Electromagnetic contributions to single-molecule

- sensitivity in surface-enhanced Raman scattering,” *Phys. Rev. E*, vol. 62, no. 3, pp. 4318–4324, Sep. 2000.
- [73] N. Ravi Chandra Raju, K. Jagadeesh Kumar, and A. Subrahmanyam, “Physical properties of silver oxide thin films by pulsed laser deposition: Effect of oxygen pressure during growth,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 13, 2009.
- [74] C. B. Wang, G. Deo, and I. E. Wachs, “Interaction of Polycrystalline Silver with Oxygen, Water, Carbon Dioxide, Ethylene, and Methanol: In Situ Raman and Catalytic Studies,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 27, pp. 5645–5656, 1999.
- [75] B. M. Weckhuysen, J. M. Jehng, and I. E. Wachs, “In situ Raman spectroscopy of supported transition metal oxide catalysts: $^{18}\text{O}_2$ - $^{16}\text{O}_2$ isotopic labeling studies,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 31, pp. 7382–7387, 2000.
- [76] H. Conrads and M. Schmidt, “Plasma generation and plasma sources,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 9, no. 4, pp. 441–454, 2000.
- [77] J. Hopwood *et al.*, “Review of inductively coupled,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 1, pp. 109–116, 1992.
- [78] M. C. Kim *et al.*, “Surface modification for hydrophilic property of stainless steel treated by atmospheric-pressure plasma jet,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 171, no. 1–3, pp. 312–316, 2003.
- [79] L. Wang, W. Ning, M. Fu, C. Wu, and S. Jia, “An experimental study of photoresist material etching by an atmospheric-pressure plasma jet with Ar/air mixed gas,” *J. Plasma Phys.*, vol. 79, no. 5, pp. 683–689, 2013.
- [80] J. Winter, R. Brandenburg, and K. D. Weltmann, “Atmospheric pressure plasma jets: An overview of devices and new directions,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 24, no. 6, 2015.
- [81] M. C. Bouzidi, “Étude d’une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) homogène dans l’azote à pression atmosphérique : Effet mémoire et Optimisation du transfert de Puissance,” Dec. 2013.

- [82] F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, and N. Gherardi, "Atmospheric pressure low temperature direct plasma technology: Status and challenges for thin film deposition," *Plasma Process. Polym.*, vol. 9, no. 11–12, pp. 1041–1073, 2012.
- [83] K. h. Schoenbach, R. Verhappen, T. Tessnow, F. E. Peterkin, and W. W. Byszewski, "Microhollow cathode discharges," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 13, no. November 1995, p. 13, 1995.
- [84] D. D. Hsu and D. B. Graves, "Microhollow cathode discharge stability with flow and reaction," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 23, pp. 2898–2907, 2003.
- [85] D. Mariotti and R. M. Sankaran, "Perspectives on atmospheric-pressure plasmas for nanofabrication," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 17, 2011.
- [86] E. Iordanova, J. M. Palomares, A. Gamero, A. Sola, and J. J. A. M. Van Der Mullen, "A novel method to determine the electron temperature and density from the absolute intensity of line and continuum emission: Application to atmospheric microwave induced Ar plasmas," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 15, 2009.
- [87] M. Moisan, G. Sauve, Z. Zakrzewski, and J. Hubert, "An atmospheric pressure waveguide-fed microwave plasma torch: The TIA design," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 3, no. 4, pp. 584–592, 1994.
- [88] J. Jonkers, A. Hartgers, L. J. M. Selen, J. A. M. van der Mullen, and D. C. Schram, "The influence of nitrogen entrainment on argon plasmas created by the 'Torche à Injection Axiale' (TIA)," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 8, no. 1, p. 49, 1999.
- [89] A. Durocher-Jean, N. Delnour, and L. Stafford, "Influence of N₂, O₂, and H₂ admixtures on the electron power balance and neutral gas heating in microwave Ar plasmas at atmospheric pressure," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 47, p. 475201, Nov. 2019.
- [90] A. Durocher-Jean, "Diagnostics spectroscopiques de plasmas d'argon à la pression atmosphérique en présence d'espèces réactives," 2019.
- [91] P. Vinchon, X. Glad, G. Robert-Bigras, R. Martel, A. Sarkissian, and L. Stafford, "A

- combination of plasma diagnostics and Raman spectroscopy to examine plasma-graphene interactions in low-pressure argon radiofrequency plasmas," *J. Appl. Phys.*, vol. 126, no. 23, 2019.
- [92] P. Vinchon, X. Glad, G. R. Bigras, A. Sarkissian, R. Martel, and L. Stafford, "Plasma-graphene interactions: combined effects of positive ions, vacuum-ultraviolet photons, and metastable species," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 54, no. 29, p. 295202, Jul. 2021.
- [93] A. Yanguas-Gil, K. Focke, J. Benedikt, and A. Von Keudell, "Optical and electrical characterization of an atmospheric pressure microplasma jet for ArC H4 and Ar C2 H2 mixtures," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 10, 2007.
- [94] W. L. T. Chen, J. Heberlein, and E. Pfender, "Diagnostics of a thermal plasma jet by optical emission spectroscopy and enthalpy probe measurements," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 14, no. 3, pp. 317–332, 1994.
- [95] B. N. Sismanoglu, J. Amorim, J. A. Souza-Corrêa, C. Oliveira, and M. P. Gomes, "Optical emission spectroscopy diagnostics of an atmospheric pressure direct current microplasma jet," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 11–12, pp. 1287–1293, 2009.
- [96] N. K. Joshi, S. N. Sahasrabudhe, K. P. Sreekumar, and N. Venkatramani, "Axial variation of electron number density in thermal plasma spray jets," *Eur. Phys. J. D*, vol. 26, no. 2, pp. 215–219, 2003.
- [97] S. Hübner, S. Hofmann, E. M. Van Veldhuizen, and P. J. Bruggeman, "Electron densities and energies of a guided argon streamer in argon and air environments," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 22, no. 6, 2013.
- [98] W. Van Gaens and A. Bogaerts, "Erratum: Kinetic modelling for an atmospheric pressure argon plasma jet in humid air (*J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 275201)," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, no. 7, 2014.
- [99] F. P. Saint, A. Durocher-Jean, R. K. Gangwar, N. Y. Mendoza Gonzalez, S. Coulombe, and L. Stafford, "Spatially-Resolved Spectroscopic Diagnostics of a Miniature RF Atmospheric Pressure Plasma Jet in Argon Open to Ambient Air," *Plasma*, vol. 3, no. 2, pp. 38–53, 2020.

- [100] P. J. Cullen and V. Milosavljević, "Spectroscopic characterization of a radio-frequency argon plasma jet discharge in ambient air," *Prog. Theor. Exp. Phys.*, vol. 2015, no. 6, pp. 1–17, 2015.
- [101] P. J. Bruggeman, N. Sadeghi, D. C. Schram, and V. Linss, "Gas temperature determination from rotational lines in non-equilibrium plasmas: A review," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 23, no. 2, 2014.
- [102] S. Hofmann, A. F. H. van Gessel, T. Verreycken, and P. Bruggeman, "Power dissipation, gas temperatures and electron densities of cold atmospheric pressure helium and argon RF plasma jets," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 20, no. 6, p. 065010, Dec. 2011.
- [103] F. Labelle, A. Durocher-Jean, and L. Stafford, "On the rotational–translational equilibrium in non-thermal argon plasmas at atmospheric pressure," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 30, no. 3, p. 035020, Mar. 2021.
- [104] L. Polavarapu, K. K. Manga, H. D. Cao, K. P. Loh, and Q.-H. Xu, "Preparation of Conductive Silver Films at Mild Temperatures for Printable Organic Electronics," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 14, pp. 3273–3276, Jul. 2011.
- [105] Y. H. Kim, D. K. Lee, H. G. Cha, C. W. Kim, and Y. S. Kang, "Synthesis and characterization of antibacterial Ag - SiO₂ nanocomposite," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 9, pp. 3629–3635, 2007.
- [106] K. Jamuna-Thevi, S. A. Bakar, S. Ibrahim, N. Shahab, and M. R. M. Toff, "Quantification of silver ion release, in vitro cytotoxicity and antibacterial properties of nanostructured Ag doped TiO₂ coatings on stainless steel deposited by RF magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 86, no. 3, pp. 235–241, 2011.
- [107] F.-R. F. Fan and A. J. Bard, "Chemical, Electrochemical, Gravimetric, and Microscopic Studies on Antimicrobial Silver Films," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 2, pp. 279–287, Jan. 2002.
- [108] R. Carles *et al.*, "Three Dimensional Design of Silver Nanoparticle Assemblies Embedded in Dielectrics for Raman Spectroscopy Enhancement and Dark-Field Imaging," *ACS Nano*, vol.

- 5, no. 11, pp. 8774–8782, Nov. 2011.
- [109] B. G. Prevo and O. D. Velev, “Controlled, Rapid Deposition of Structured Coatings from Micro- and Nanoparticle Suspensions,” *Langmuir*, vol. 20, no. 6, pp. 2099–2107, 2004.
- [110] B. Y. Ahn *et al.*, “Omnidirectional Printing of Flexible, Stretchable, and Spanning Silver Microelectrodes,” *Science (80-.)*, vol. 323, no. 5921, pp. 1590–1593, Mar. 2009.
- [111] J. R. Morones *et al.*, “The bactericidal effect of silver nanoparticles,” *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, pp. 2346–2353, Oct. 2005.
- [112] M. Raza, Z. Kanwal, A. Rauf, A. Sabri, S. Riaz, and S. Naseem, “Size- and Shape-Dependent Antibacterial Studies of Silver Nanoparticles Synthesized by Wet Chemical Routes,” *Nanomaterials*, vol. 6, no. 4, p. 74, Apr. 2016.
- [113] H. Balout, N. Tarrat, J. Puibasset, S. Ispas, C. Bonafos, and M. Benoit, “Density Functional Theory Study of the Spontaneous Formation of Covalent Bonds at the Silver/Silica Interface in Silver Nanoparticles Embedded in SiO₂ : Implications for Ag + Release,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, no. 8, pp. 5179–5189, Aug. 2019.
- [114] N. Kalfagiannis *et al.*, “Plasmonic silver nanoparticles for improved organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 104, pp. 165–174, 2012.
- [115] Z. M. Abd El-Fattah *et al.*, “Plasmonics in Atomically Thin Crystalline Silver Films,” *ACS Nano*, vol. 13, no. 7, pp. 7771–7779, Jul. 2019.
- [116] E. Petryayeva and U. J. Krull, “Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 706, no. 1, pp. 8–24, Nov. 2011.
- [117] A. Sujith *et al.*, “Surface enhanced Raman scattering analyses of individual silver nanoaggregates on living single yeast cell wall,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 10, 2008.
- [118] X. S. Shen, G. Z. Wang, X. Hong, and W. Zhu, “Nanospheres of silver nanoparticles: agglomeration, surface morphology control and application as SERS substrates,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 34, p. 7450, 2009.

- [119] A. Scarangella *et al.*, "Detection of the conformational changes of Discosoma red fluorescent proteins adhered on silver nanoparticles-based nanocomposites via surface-enhanced Raman scattering," *Nanotechnology*, vol. 30, no. 16, p. 165101, Apr. 2019.
- [120] X. Lu, M. Rycenga, S. E. Skrabalak, B. Wiley, and Y. Xia, "Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 60, no. 1, pp. 167–192, May 2009.
- [121] Z.-Y. Li, "Mesoscopic and Microscopic Strategies for Engineering Plasmon-Enhanced Raman Scattering," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 6, no. 16, p. 1701097, Aug. 2018.
- [122] C. Bonafos *et al.*, "The 3D Design of Multifunctional Silver Nanoparticle Assemblies Embedded in Dielectrics," *Phys. status solidi*, vol. 217, no. 6, p. 1900619, Mar. 2020.
- [123] C. Richmonds and R. M. Sankaran, "Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 13, p. 131501, Sep. 2008.
- [124] V. S. S. K. Kondeti, U. Gangal, S. Yatom, and P. J. Bruggeman, "Ag + reduction and silver nanoparticle synthesis at the plasma–liquid interface by an RF driven atmospheric pressure plasma jet: Mechanisms and the effect of surfactant ," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 35, no. 6, p. 061302, 2017.
- [125] N. Abbas, M. R. Shad, M. Hussain, S. M. Z. Mehdi, and U. Sajjad, "Fabrication and characterization of silver thin films using physical vapor deposition, and the investigation of annealing effects on their structures," *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 11, p. 116437, Oct. 2019.
- [126] J. S. Kang, J. Ryu, H. S. Kim, and H. T. Hahn, "Sintering of inkjet-printed silver nanoparticles at room temperature using intense pulsed light," *J. Electron. Mater.*, vol. 40, no. 11, pp. 2268–2277, 2011.
- [127] N. R. Srinivasan, P. A. Shankar, and R. Bandyopadhyaya, "Plasma treated activated carbon impregnated with silver nanoparticles for improved antibacterial effect in water disinfection," *Carbon N. Y.*, vol. 57, pp. 1–10, Jun. 2013.

- [128] Z.-Y. Hu, Z.-H. Zhang, X.-W. Cheng, F.-C. Wang, Y.-F. Zhang, and S.-L. Li, "A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications," *Mater. Des.*, vol. 191, p. 108662, Jun. 2020.
- [129] A. Durocher-Jean *et al.*, "Deposition of anti-fog coatings on glass substrates using the jet of an open-to-air microwave argon plasma at atmospheric pressure," *Plasma Process. Polym.*, vol. 17, no. 8, p. 1900229, Apr. 2020.
- [130] E. Gaufrès *et al.*, "Hyperspectral Raman imaging using Bragg tunable filters of graphene and other low-dimensional materials," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 49, no. 1, pp. 174–182, Jan. 2018.
- [131] G. Robert Bigras, P. Vinchon, C. Allard, X. Glad, R. Martel, and L. Stafford, "Probing plasma-treated graphene using hyperspectral Raman," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 91, no. 6, p. 063903, Jun. 2020.
- [132] M. Moisan, Z. Zakrzewski, R. Pantel, and P. Leprince, "A Waveguide-Based Launcher to Sustain Long Plasma Columns through the Propagation of an Electromagnetic Surface Wave," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 12, no. 3, pp. 203–214, 1984.
- [133] S. Y. Moon, W. Choe, H. S. Uhm, Y. S. Hwang, and J. J. Choi, "Characteristics of an atmospheric microwave-induced plasma generated in ambient air by an argon discharge excited in an open-ended dielectric discharge tube," *Phys. Plasmas*, vol. 9, no. 9, p. 4045, 2002.
- [134] P. L. Redmond, A. J. Hallock, and L. E. Brus, "Electrochemical Ostwald ripening of colloidal Ag particles on conductive substrates," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 1, pp. 131–135, 2005.
- [135] F. Labelle, A. Durocher-Jean, and L. Stafford, "On the rotational-translational equilibrium in non-thermal argon plasmas at atmospheric pressure," *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2020.
- [136] A. M. Ferraria, A. P. Carapeto, and A. M. Botelho Do Rego, "X-ray photoelectron spectroscopy: Silver salts revisited," *Vacuum*, vol. 86, no. 12, pp. 1988–1991, 2012.

- [137] F. Papadopoulos *et al.*, "Common tasks in microscopic and ultrastructural image analysis using ImageJ," *Ultrastruct. Pathol.*, vol. 31, no. 6, pp. 401–407, 2007.
- [138] J. L. Shi, "Relations Between Coarsening and Densification and Mass Transport Path in Solid-state Sintering of Ceramics: Model Analysis," *J. Mater. Res.*, vol. 14, no. 4, pp. 1378–1388, Apr. 1999.
- [139] R. Zong, X. Wang, S. Shi, and Y. Zhu, "Kinetically controlled seed-mediated growth of narrow dispersed silver nanoparticles up to 120 nm: secondary nucleation, size focusing, and Ostwald ripening," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 9, p. 4236, 2014.
- [140] S. T. Gentry, S. F. Kendra, and M. W. Bezpalko, "Ostwald ripening in metallic nanoparticles: Stochastic kinetics," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 26, pp. 12736–12741, 2011.
- [141] V. K. Kaushik, "XPS core level spectra and Auger parameters for some silver compounds," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 56, no. 3, pp. 273–277, Jun. 1991.
- [142] M. Lundwall *et al.*, "Enhanced surface sensitivity in AES relative to XPS observed in free argon clusters," *Surf. Sci.*, vol. 594, no. 1–3, pp. 12–19, Dec. 2005.
- [143] P. J. Moyer *et al.*, "Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy of Single Carbon Domains on Individual Ag Nanoparticles on a 25 ms Time Scale," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 22, pp. 5409–5410, Jun. 2000.
- [144] D. Li, S. Wu, Q. Wang, Y. Wu, W. Peng, and L. Pan, "Ag@C Core–Shell Colloidal Nanoparticles Prepared by the Hydrothermal Route and the Low Temperature Heating–Stirring Method and Their Application in Surface Enhanced Raman Scattering," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 22, pp. 12283–12294, Jun. 2012.
- [145] C. Fauteux-Lefebvre, F. Lavoie, and R. Gosselin, "A Hierarchical Multivariate Curve Resolution Methodology To Identify and Map Compounds in Spectral Images," *Anal. Chem.*, vol. 90, no. 21, pp. 13118–13125, Nov. 2018.
- [146] J. Trahan, J. Profili, G. Robert-Bigras, M. Mitronika, M. Richard-Plouet, and L. Stafford, "Optical response of plasmonic silver nanoparticles after treatment by a warm microwave

- argon plasma jet," *Nanotechnology*, 2021.
- [147] M. R. Bindhu and M. Umadevi, "Silver and gold nanoparticles for sensor and antibacterial applications," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 128, pp. 37–45, 2014.
- [148] J. F. Pierson and C. Rousselot, "Stability of reactively sputtered silver oxide films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 1-4 SPEC. ISS., pp. 276–279, 2005.
- [149] Pearse and Gaydon, "Pearse_and_Gaydon.pdf." .
- [150] L. Potočnáková, J. Hnilica, and V. Kudrle, "Spatially resolved spectroscopy of an atmospheric pressure microwave plasma jet used for surface treatment," *Open Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 541–548, 2014.
- [151] M. Dünnbier *et al.*, "Stability and excitation dynamics of an argon micro-scaled atmospheric pressure plasma jet," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 24, no. 6, 2015.
- [152] S. Bornholdt, M. Wolter, and H. Kersten, "Characterization of an atmospheric pressure plasma jet for surface modification and thin film deposition," *Eur. Phys. J. D*, vol. 60, no. 3, pp. 653–660, 2010.
- [153] X. W. Low, C. Yuan, E. Rhoades, Q. Zhang, and L. A. Archer, "Encapsulation and Ostwald ripening of Au and Au-Cl complex nanostructures in silica shells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 13, pp. 1679–1684, 2006.
- [154] M. Agati, S. Boninelli, and A. Hamdan, "Atomic scale microscopy unveils the growth mechanism of 2D-like CuO nanoparticle agglomerates produced via electrical discharges in water," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 261, no. January, p. 124244, 2021.
- [155] A. Durocher-Jean, I. Rodríguez, S. Asadollahi, G. Laroche, and L. Stafford, "Deposition of anti-fog coatings on an open-to-air microwave argon glass substrates using the jet of plasma at atmospheric pressure," *to be Publ.*, vol. 1, no. 1, p. 496, 2019.
- [156] J. C. Flores, "Mean-field crack networks on desiccated films and their applications: Girl with a Pearl Earring," *Soft Matter*, vol. 13, no. 7, pp. 1352–1356, 2017.

- [157] L. Goehring, R. Conroy, A. Akhter, W. J. Clegg, and A. F. Routh, "Evolution of mud-crack patterns during repeated drying cycles," *Soft Matter*, vol. 6, no. 15, pp. 3562–3567, 2010.
- [158] J. M. Luther, P. K. Jain, T. Ewers, and A. P. Alivisatos, "Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 5, pp. 361–366, 2011.

Annexe

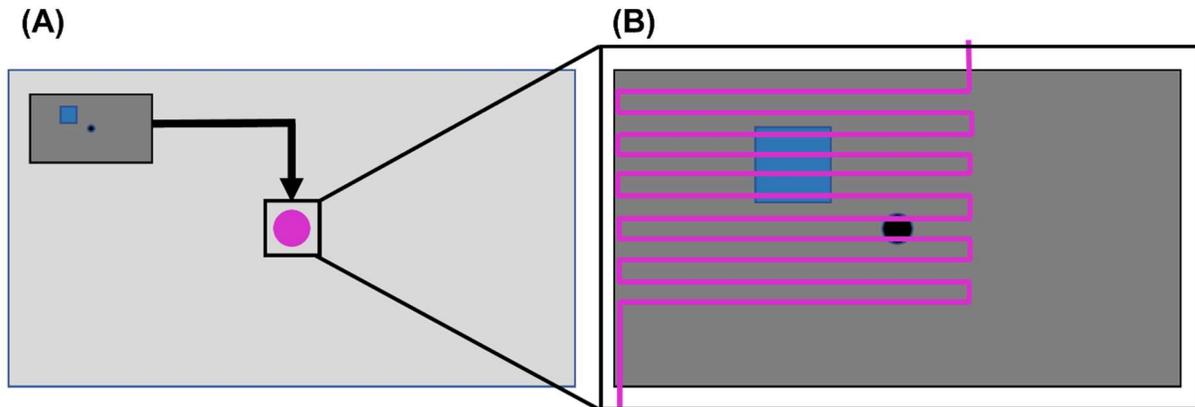


Figure 51 : (A) Schématisation du parcours (flèche noire) de la plaque d'aluminium avec le substrat (carré bleu) dans le réacteur vers le plasma lors de chaque passage. (B) Grossissement du parcours de la plaque sous le jet de plasma. Ici, le parcours relatif du plasma (rose) au-dessus de la plaque passant sur l'échantillon est aussi représenté. Comme le jet retourne à la position de départ (hors de l'échantillon) après chaque passage, il existe un long temps mort sans traitement entre chaque passage du jet de plasma dans la durée totale du traitement.