



**HAL**  
open science

# Microplasma micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique : caractérisation et application à la nanostructuration de surface

Grégory Arnoult

► **To cite this version:**

Grégory Arnoult. Microplasma micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique : caractérisation et application à la nanostructuration de surface. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011. Français. NNT : 2011INPL008N . tel-01748921

**HAL Id: tel-01748921**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748921>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

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

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

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

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

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE  
ECOLE DOCTORALE : Énergie Mécanique Matériaux  
Institut Jean Lamour – Département Chimie et Physique des Solides et des  
Surfaces

**THÈSE**

Présentée et soutenue publiquement le 10/02/2011  
Pour l'obtention du grade de Docteur de l'INPL  
(Spécialité : Science et ingénierie des matériaux et métallurgie)

Par

Grégory ARNOULT

Microplasma micro-ondes en cavité résonnante à la pression  
atmosphérique : caractérisation et application à la  
nanostructuration de surface

<b>Directeur de thèse :</b>	Thierry BELMONTE	Directeur de recherche CNRS, Institut Jean Lamour (NANCY)
<b>Co-directeur de thèse :</b>	Gérard HENRION	Directeur de recherche CNRS, Institut Jean Lamour (NANCY)
<b><u>Composition du jury :</u></b>		
<i>Rapporteurs :</i>	Patrice RAYNAUD	Directeur de recherche CNRS, Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (TOULOUSE)
	Abdou DJOUADI	Professeur des universités, Institut des Matériaux Jean Rouxel (NANTES)
<i>Examineurs :</i>	Christelle DUBLANCHE-TIXIER	Maître de conférences, Université de Limoges (LIMOGES)
	Manuel DOSSOT	Maître de conférences, Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (NANCY)



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE  
ECOLE DOCTORALE : Énergie Mécanique Matériaux  
Institut Jean Lamour – Département Chimie et Physique des Solides et des  
Surfaces

**THÈSE**

Présentée et soutenue publiquement le 10/02/2011  
Pour l'obtention du grade de Docteur de l'INPL  
(Spécialité : Science et ingénierie des matériaux et métallurgie)

Par

Grégory ARNOULT

Microplasma micro-ondes en cavité résonnante à la pression  
atmosphérique : caractérisation et application à la  
nanostructuration de surface

<b>Directeur de thèse :</b>	Thierry BELMONTE	Directeur de recherche CNRS, Institut Jean Lamour (NANCY)
<b>Co-directeur de thèse :</b>	Gérard HENRION	Directeur de recherche CNRS, Institut Jean Lamour (NANCY)
<b><u>Composition du jury :</u></b>		
<i>Rapporteurs :</i>	Patrice RAYNAUD	Directeur de recherche CNRS, Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (TOULOUSE)
	Abdou DJOUADI	Professeur des universités, Institut des Matériaux Jean Rouxel (NANTES)
<i>Examineurs :</i>	Christelle DUBLANCHE-TIXIER	Maître de conférences, Université de Limoges (LIMOGES)
	Manuel DOSSOT	Maître de conférences, Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (NANCY)



*A la femme de ma vie,  
Qui est toujours là pour moi quand j'en ai le besoin.  
Je ne saurai lui dire combien je l'aime.  
Sans elle, je n'en serais pas là.  
Merci clémentine.*





## REMERCIEMENTS

Je voudrais commencer par remercier mes deux encadrants, Messieurs Thierry Belmonte et Gérard Henrion, qui pendant ces trois années m'ont soutenu, encouragé, voir parfois même supporter. Pour leur patience et leur disponibilité de tous les instants, un grand merci. Ce fut un plaisir de travailler à leur côté.

Je suis reconnaissant envers Monsieur Abdou Djouadi qui a accepté, de présider mon jury de thèse. Je remercie également Monsieur Patrice Raynaud d'avoir aimablement accepté d'être rapporteur. Et je dois aussi remercier Madame Christelle Dublanche-Tixier et Monsieur Manuel Dossot qui ont jugé mon travail.

Cette thèse n'aurait pas été celle qu'elle est sans le soutien de toute l'équipe ESPRITS. Je remercie donc tous les membres de l'équipe qui ont été quotidiennement à mes côtés et plus particulièrement Cédric Noel, Grégory Marcos, Rodrigo Perito Cardoso, Thomas Gries et Francis Kosior pour leur aide précieuse.

En dehors de l'équipe, d'autres personnes m'ont apporté leur soutien et leur connaissance. Je remercie donc Pascal Boulet, Sylvain Weber, Benoit Remy et Jean Marie Hiver pour leurs connaissances.

Aux responsables des services administratifs, informatiques et de reprographie, merci pour le travail quotidien que vous apportez et qui nous rend de nombreux services.

Et enfin, beaucoup plus personnel, je remercie mes parents qui m'ont soutenus tout au long de mes longues études. Sans eux je ne serai jamais arrivé jusque là.

Pour finir, merci à toi Clémentine, grâce à toi j'ai pu tenir le cap et ta présence à mes côtés, même si tu es trop loin de moi, m'a toujours soutenu et aidé. Je ne pourrai jamais assez te remercier. Sans toi ces années n'auraient sans doute été aussi agréables et belles.

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>3</b>
<b>CHAPITRE 1 : Etude bibliographique .....</b>	<b>9</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>9</b>
<b>I. Approches bottom-up .....</b>	<b>10</b>
I.1. PECVD localisée .....	10
I.2. Nanoparticules .....	13
I.3. Gabarits .....	18
<b>II. Approches top-down.....</b>	<b>20</b>
II.1. Assembler avec des champs électriques .....	20
II.2. Utiliser de hautes températures pour contrôler les énergies de surface .....	22
<b>Conclusion .....</b>	<b>23</b>
<b>Références .....</b>	<b>24</b>
<b>CHAPITRE 2 : Etude de la micro-post-décharge.....</b>	<b>41</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>41</b>
<b>I. Dispositif expérimental .....</b>	<b>41</b>
<b>II. Etude de la micro-post-décharge.....</b>	<b>44</b>
II.1. Evolution de la forme de la micro-post-décharge .....	44
II.2. Composition de la micro-post-décharge.....	46
II.3. Température de la micro-post-décharge.....	47
II.4. Écoulement laminaire / turbulent.....	53
II.5. Diminution du diamètre du jet par recombinaison sur les parois de l'orifice .	56
<b>Conclusion .....</b>	<b>61</b>
<b>Références .....</b>	<b>63</b>

<b>CHAPITRE 3 : Micro-dépôt CVD.....</b>	<b>67</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>67</b>
<b>I. Dispositif expérimental .....</b>	<b>67</b>
<b>II. Etude des dépôts.....</b>	<b>69</b>
<b>II.1. Morphologie, vitesse de dépôt et composition .....</b>	<b>69</b>
<b>II.2. Etude au microscope électronique à balayage.....</b>	<b>73</b>
II.2.a : Les structures « en nid » .....	73
II.2.b : Les structures hexagonales .....	75
II.2.c : Les nanostructures .....	76
<b>II.3 : Analyse du dépôt par spectroscopie micro-raman .....</b>	<b>78</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>83</b>
<b>Références.....</b>	<b>84</b>

## **CHAPITRE 4 : Les mécanismes de formation des nanostructures**

.....**89**

<b>Introduction.....</b>	<b>89</b>
<b>I. Le démouillage du dépôt de silice .....</b>	<b>89</b>
<b>I.1. Description du phénomène.....</b>	<b>89</b>
<b>I.2. Estimation de la température de surface.....</b>	<b>91</b>
I.2.a. Paroi 1 .....	92
I.2.b. Paroi 2 .....	93
I.2.c. Paroi 3 .....	94
I.2.d. Le maillage.....	94
I.2.e. Les données .....	95
<b>I.3. Résultats.....</b>	<b>97</b>
I.3.a. Comparaison modèle et expériences .....	98
I.3.b. Température de surface .....	99
<b>II. Le flambage du dépôt de silice.....</b>	<b>100</b>
<b>II.1. Description du phénomène .....</b>	<b>101</b>
II.1.a. Cas d'une contrainte uniaxiale.....	101

II.1.b. Cas d'une contrainte biaxiale .....	104
II.1.c. Des rides aux gouttelettes .....	105
II.1.d. Les cordons de téléphone .....	107
<b>II.2. Les dépôts de silice .....</b>	<b>108</b>
II.2.a. Les contraintes thermiques .....	108
II.2.b. Les contraintes intrinsèques.....	109
II.2.c. Origine des structures hexagonales.....	111
<b>Conclusion .....</b>	<b>112</b>
<b>Références.....</b>	<b>114</b>
 <b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	 <b>119</b>

# **INTRODUCTION**

## **GENERALE**



## INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, les progrès technologiques et industriels tendent à aller vers le toujours plus petit. L'électronique, la mécanique, la chimie, l'optique et la biologie entre autres, cherchent à étudier et à maîtriser le nanométrique. Un des exemples les plus marquants de notre époque est la diminution en taille des composants électroniques. La loi de Moore prédisant que tous les deux ans, le nombre de transistors sur une puce de silicium serait doublé, ne se révèle inexacte que depuis quelques années. En effet, descendre la taille des composants devient de plus en plus difficile.

L'une des méthodes les plus répandues et étudiées, permettant la création d'objet toujours plus petit, est l'élaboration par plasma. De nombreuses industries, comme la métallurgie, l'électronique, l'optique, utilisent aujourd'hui des plasmas à basse pression qui sont relativement bien connus et maîtrisés. Leurs possibilités sont nombreuses, comme les traitements de gravure, de dépôt de couches minces, de fonctionnalisation ou de traitement thermochimique. En effet les plasmas peuvent être employés pour plusieurs raisons. Ils sont une source d'espèces actives très utilisée en dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), une source de chaleur pour les traitements thermochimiques, une source de flux de matière utilisée en lithographie ou encore une source de photon dans l'éclairage, domaine le plus porteur industriellement avec les écrans-plasmas.

Le principal inconvénient de ces techniques est la mise en place de tels dispositifs de traitement dans les lignes de fabrication industrielles. Les équipements de mise sous vide se révèlent souvent coûteux et viennent augmenter considérablement les temps de production. Surtout, ils requièrent un changement de technologie, ce qui est le plus souvent rédhibitoire.

L'alternative la plus étudiée est l'utilisation de plasmas à la pression atmosphérique. Ces sources sont très versatiles et offrent la possibilité de traiter différentes problématiques (dépôt, nettoyage, fonctionnalisation, etc.) en changeant simplement la forme d'excitation ou la nature des gaz, pouvant ainsi remplacer les plasmas à basse pression dans un certain nombre de cas. Nous pouvons citer parmi les plasmas atmosphériques les plus répandus les décharges de type DBD (Dielectric Barrier Discharge), les torches micro-ondes et les micro-décharges. Pour notre part, nous étudierons les plasmas générés en cavité résonnante micro-ondes.

Dans l'optique d'aller toujours vers le plus petit, un réacteur plasma micro-ondes en cavité résonnante fonctionnant à la pression atmosphérique a été développé à l'Institut Jean-

Lamour (IJL, UMR 7198) dans l'équipe ESPRITS (Expériences et Simulations des Plasmas Réactifs - Interaction plasma-surface et Traitement des Surfaces).

Ce réacteur plasma présente la particularité de pouvoir fournir une post-décharge de petite dimension (de l'ordre du millimètre). Un mélange Ar-O<sub>2</sub> est utilisé comme gaz composant le plasma. L'aspect filamentaire de ce type de plasma est une des caractéristiques majeures du dispositif. De plus, la post-décharge se trouve notamment composée d'oxygène atomique, espèce active très utilisée par exemple en PECVD ou pour la fonctionnalisation de surface.

Notre travail a consisté à mettre au point ce réacteur plasma et à caractériser la post-décharge résultante. Après avoir maîtrisé les principaux paramètres pouvant jouer notamment sur la forme de la post-décharge, nous nous sommes intéressés à son utilisation en tant que source plasma pour des applications de traitements de surfaces.

Nous avons ainsi étudié des dépôts de films minces de SiO<sub>x</sub> à partir d'hexaméthylsiloxane (HMDSO) en utilisant la post-décharge comme source d'oxygène atomique permettant la décomposition du précurseur organosilicié. L'HMDSO est utilisé ici car il est assez simple à manipuler et il a été souvent étudié, nous permettant d'obtenir sur lui de nombreuses informations.

Sur ces dépôts de SiO<sub>x</sub>, nous avons pu voir l'apparition de nanostructures auto-organisées. Les mécanismes de formations de ces structures ont été étudiés. De telles formations de structures sont aujourd'hui le centre d'intérêt de nombreuses études visant à obtenir des nano-objets.

Par conséquent, le plan adopté dans ce mémoire est le suivant :

Dans le chapitre 1, nous dresserons l'état de l'art des travaux actuels dans le domaine des nanosciences menés au moyen de plasmas froids fonctionnant à la pression atmosphérique. Nous mettrons principalement l'accent sur les méthodologies mises en œuvre et les caractéristiques spécifiques des plasmas froids à pression atmosphérique par des exemples issus de la littérature scientifique. Nous verrons ainsi comment ces plasmas se différencient des plasmas sous vide.

Dans le chapitre 2, nous étudierons une post-décharge micro-ondes de taille millimétrique créée à partir d'un trou percé dans une cavité résonnante. L'objectif est ici d'étudier les caractéristiques de la post-décharge dans des conditions différentes. Nous verrons en quoi le contrôle de l'écoulement de la post-décharge est assuré par le débit total du mélange gazeux choisi pour créer le plasma.



Dans le chapitre 3, nous étudierons les différents dépôts obtenus en utilisant le dispositif expérimental présenté dans le chapitre précédent. La composition des dépôts, leur morphologie ainsi que leur vitesse de croissance seront analysées. L'apparition de différentes structures sera observée en détail. Et finalement nous regarderons plus précisément les contraintes présentes dans le film ainsi que la nature des liaisons chimiques formées grâce à une étude des films minces en spectroscopie Raman.

Dans le dernier chapitre, afin de pouvoir contrôler au mieux les structures que nous obtenons sur nos dépôts de silice réalisés dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés aux mécanismes de formation de ces structures. Nous verrons donc comment un premier mécanisme de démouillage de la surface de silice a été écarté grâce à une modélisation des phénomènes thermiques conduisant à l'élévation de la température de surface lors de la phase de dépôt. Puis nous verrons comment des contraintes en compression présentes dans le film peuvent induire différentes structurations de surface, allant du réseau de gouttelettes, à un enchevêtrement de « cordons de téléphone », expliquant ainsi l'origine des différentes structures observées sur nos couches minces de silice.

Enfin, en conclusion, nous résumerons les principaux résultats obtenus lors de ce travail, et nous verrons les développements et perspectives qu'ils permettent d'envisager.



**CHAPITRE 1 :**  
**Etude bibliographique**



## CHAPITRE 1 : Etude bibliographique

### Introduction

Le recours à des plasmas froids fonctionnant à la pression atmosphérique pour obtenir ou faire croître des nanostructures sur des surfaces est apparu il y a environ 10 ans avec le regain d'intérêt pour les plasmas atmosphériques et le développement des micro-décharges qui s'en est suivi [1-5]. Les premières nanostructures ont été obtenues en reproduisant les conditions de croissance de nanotubes de carbone qui avaient été établies sous vide quelques années auparavant [6-10]. La première approche a donc consisté à exploiter les plasmas atmosphériques pour réaliser avec des procédés plus simples de mise en œuvre ce qui avait été obtenu à basse pression.

L'avènement des micro-plasmas a largement contribué à réorienter les études vers des utilisations où tout traitement ponctuel s'avère nécessaire. Le meilleur exemple en est certainement le domaine de l'interaction plasma-biomatériau où l'usage de la pression atmosphérique ouvre largement l'éventail des possibilités d'étude [11-15]. Ainsi, la technologie des biopuces a émergé de la fusion entre biotechnologie et technologies de micro/nanofabrication qui recourent largement aux plasmas [16].

Les traitements à pression atmosphérique présentent des spécificités propres. Par exemple, les plasmas froids à pression atmosphérique se distinguent des plasmas froids sous vide par des flux de diffusion laminaires faibles et le plus souvent négligeables devant les autres flux de transfert de matière. L'augmentation de la pression a également comme conséquence de produire spontanément à faible densité de puissance des plasmas filamenteux de petites dimensions [17-20]. Les plasmas à pression atmosphérique présentent donc des particularités que ne permettent pas de reproduire les plasmas sous vide notamment. Nous tâcherons donc d'illustrer en quoi les procédés plasmas à pression atmosphérique peuvent ne pas être de simples ersatz des procédés plasmas basse pression.

La réalisation en une seule étape de nanostructures auto-assemblées sur des surfaces au moyen de plasmas atmosphériques a été observée, d'abord sous vide [21-24], puis plus récemment à pression atmosphérique [25-28]. Elle relève de l'approche top-down. La matière s'organise sur un substrat qui sous l'effet du plasma donne spontanément naissance à des architectures de tailles nanométriques.

Inversement, les possibilités de faire croître des objets nanométriques à partir de plasmas atmosphériques pour les assembler, ce qui constitue l'approche bottom-up, sont apparues avant les premières réalisations top-down [29-32], avec des succès manifestes, mais encore modestes. A ce jour, toutes les réalisations de ce type sont micrométriques, mais les développements récents portant sur la réalisation de nano-plasmas en phase liquide [33] laissent imaginer une transposition possible vers le nano-monde. En effet, la possibilité d'utiliser des interfaces ou des milieux liquides laisse entrevoir d'étonnants développements pour les plasmas froids à haute pression dans le domaine des nanosciences. Ainsi, il est par exemple possible aujourd'hui de remonter localement, *id est* à une échelle submicronique, à la composition d'un milieu liquide sondé par spectroscopie d'émission optique [34].

Nous proposons d'établir dans ce chapitre un état de l'art des travaux actuels dans le domaine des nanosciences menés au moyen de plasmas froids fonctionnant à la pression atmosphérique. Cette liste non exhaustive existe dans le cas des plasmas sous vide [35] et plusieurs ouvrages ont été rédigés sur le sujet [36-37] qui mettent en lumière l'apport des plasmas à basse pression pour la synthèse de nanostructures. Ici, nous allons mettre principalement l'accent sur les méthodologies mises en œuvre et les spécificités des plasmas froids à pression atmosphérique, aspects dont nous verrons qu'ils se différencient notablement de ce qui a été observé sous vide.

## **I. Approches bottom-up**

L'élaboration d'objets individuels à l'échelle micrométrique par plasma à pression atmosphérique recourt aujourd'hui à trois principales voies distinctes. La première est basée sur le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) en localisant le revêtement obtenu en une zone de dimensions aussi réduites que possible. La seconde porte sur l'utilisation de nanoparticules. La dernière recourt à des gabarits.

### **I.1. PECVD localisée**

La possibilité de « localiser » les revêtements de type PECVD est apparue dès 2001. Jiang *et al.* [29] utilisent le caractère filamentaire d'une décharge à barrière diélectrique (DBD) fonctionnant à 260 torrs pour produire à partir d'un mélange Ar-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> un ensemble de colonnes de type polymère-plasma qui croissent le long de streamers organisés en réseau.

Ces auteurs parlent pour la première fois de PECVD localisée. Simultanément, et sans que l'aspect localisé de leur revêtement soit mis en exergue, Babayan *et al.* [30] réalisent pourtant des dépôts localisés de silice à partir d'un jet de plasma radiofréquence (RF) à pression atmosphérique issu d'un mélange O<sub>2</sub>-He.

Il faut toutefois attendre 2003 pour voir apparaître les premières approches bottom-up avec d'une part, les études sur la PECVD de carbone à partir de micro-décharges d'un mélange Ar-CH<sub>4</sub> qui ont été menées au Japon dans le groupe de Shimizu [31-32] et d'autre part avec les travaux de PECVD sous vide à partir de capillaire de Höllander *et al.* permettant de déposer soit de la silice à partir d'hexaméthylsiloxane (HMDSO) et d'oxygène soit des hydrocarbures à partir d'acétylène [38-40]. C'est dans ce cadre que la PECVD localisée est formalisée. Un dépôt est dit "localisé" lorsque au moins une de ses dimensions caractéristiques peut être considérée comme ponctuelle (c'est-à-dire très petite par rapport aux autres). En ce sens, le dépôt localisé diffère du dépôt de films minces. Il permet, par assemblage d'éléments 0D, de construire des objets 1, 2 ou 3D. En 2004, Kikuchi *et al.* [41] proposent un réacteur comparable à celui de Höllander *et al.* mais fonctionnant cette fois-ci à la pression atmosphérique et avec un plasma issu d'un mélange O<sub>2</sub>/He.

Rapidement, il s'avère que la PECVD localisée permet d'atteindre des vitesses de dépôt exceptionnellement élevées, *i.e.* jusqu'à quelques centaines de micromètres par seconde, même si la densité des matériaux déposés est probablement inférieure à celle des mêmes matériaux massifs. Les rendements de conversion des précurseurs sont proches de 100% pour des puissances plasmas dissipées faibles. Il a été constaté que cette caractéristique ne dépend pas spécifiquement de la pression et qu'à ce titre, la PECVD localisée n'exploite pas une spécificité quelconque des plasmas atmosphériques. L'origine en est principalement due aux conditions hydrodynamiques qui permettent d'entraîner par turbulence l'un des deux précurseurs dans le jet localisé de l'autre [42].

Ces procédés peuvent s'appuyer sur n'importe quelle source d'excitation du plasma qui peut être mise en œuvre de manière directe ou transférée (plasma micro-ondes d'un mélange Ar-O<sub>2</sub> [42], micro-décharges micro-ondes d'un mélange Ar-CH<sub>4</sub> [31-32], plasma DC [43]). L'aspect essentiel de ces procédés réside dans la localisation de l'un des deux précurseurs réactifs au moyen de capillaires en quartz [31-32] ou en alumine [42] (*fig. 1*). Actuellement, la plupart des procédés basés sur l'utilisation de capillaires permet de localiser des plots sur quelques dizaines de micromètres (largeur à mi-hauteur de la distribution généralement gaussienne d'épaisseur).

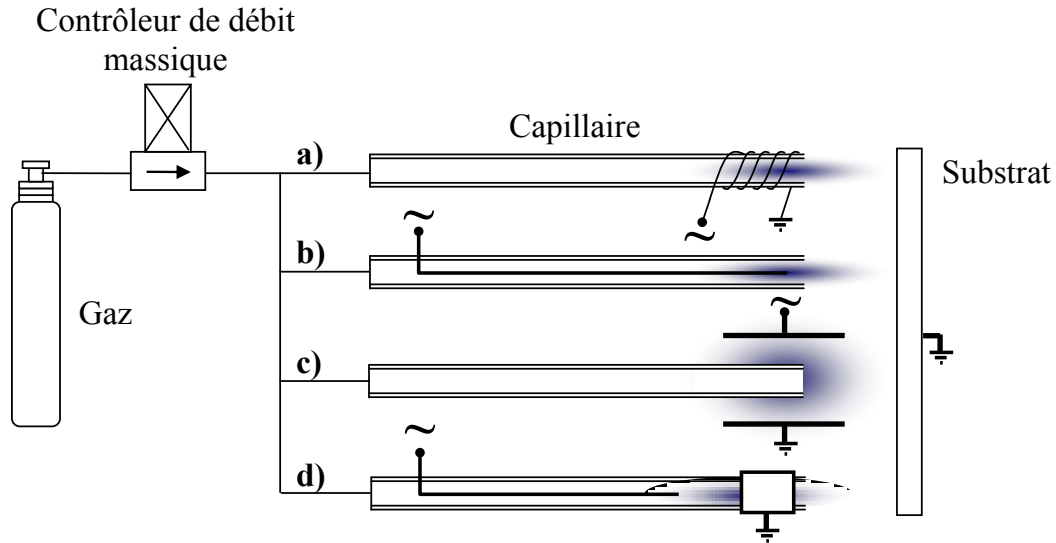


fig. 1 : exemple de procédés de PECVD localisés : a) Plasma haute fréquence excité par une bobine extérieure au tube capillaire (voir e.g. [31],[32]), b) Plasma haute fréquence excité par une antenne à l'intérieure du tube capillaire (voir e.g. [25-28]), c) Plasma RF extérieur au tube capillaire (voir e.g. [38-41]), d) Plasma de type DBD dans un tube capillaire (voir e.g. [30])

D'un point de vue pratique, il est commode de travailler avec des micro-ondes plutôt qu'avec de la radio-fréquence, plus délicate à mettre en œuvre pour obtenir des accords de puissance stables. Cela induit cependant de devoir blinder toute une région autour du capillaire de manière à éviter l'émission de micro-ondes. Le plasma est en général amorcé au moyen d'une source DC haute tension supplémentaire. Quelques watts suffisent à l'entretien du plasma. L'intérêt que présentent les micro-ondes pour ce type de technologie laisse à penser qu'il serait certainement possible d'utiliser des technologies « strip » [44-48] pour déposer sur des lignes plutôt que sur des points (fig. 2).

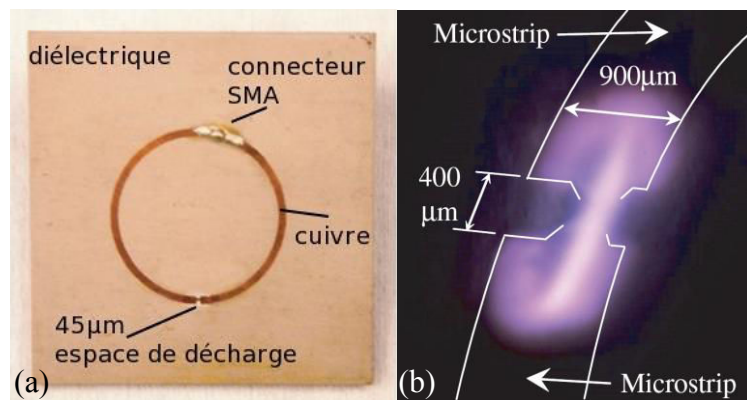


fig. 2 : exemple de technologie « strip » (a) et photographie (b) d'une décharge d'argon à la pression atmosphérique à 1 W à l'aide de ce dispositif [46]



La possibilité de localiser les traitements par des micro-plasmas a été également exploitée dans des domaines autres que le dépôt comme la gravure notamment. Ickichi *et al.* [16] effectuent dès 2003 un traitement localisé à ultra-haute vitesse de wafers de silicium à partir d'un micro-jet plasma d'une centaine de micromètres de rayon. La source est excitée à 100 MHz. Ils parviennent à graver le silicium à partir d'halogènes à des vitesses avoisinant les 70  $\mu\text{m/s}$  et le quartz à quelques 200 nm/s. Là aussi, il semble que le caractère localisé du traitement et l'hydrodynamique des gaz permettent d'accroître de plusieurs ordres de grandeur les cinétiques de gravure [49-50]. Cette capacité de gravure est aussi exploitée dans le domaine des matériaux biologiques [13], [51-52] mais à une échelle qui reste macroscopique (*fig. 3*). On trouve enfin qu'il est possible d'oxyder ou de nettoyer localement des métaux ou des alliages métalliques au moyen de plasmas localisés [53].



*fig. 3 : source plasma utilisée en médecine: (à gauche) le plasma aiguille avec (à droite) la décharge à son extrémité [52].*

## **I.2. Nanoparticules**

Compte tenu de la définition qui en a été faite, un dépôt suffisamment localisé pourrait s'apparenter à une nanoparticule adhérente sur une surface. D'où l'idée d'utiliser des nanoparticules comme unité de base pour la formation d'un dépôt localisé.

Utiliser les plasmas atmosphériques pour faire croître ces nanoparticules en phase gazeuse n'exploite aucune des spécificités particulières des plasmas haute pression. Toutefois, la nature filamentaire ou homogène (décharge Townsend) du plasma peut avoir des conséquences sur les distributions en taille de particules [54]. L'interaction entre un filament de plasma et la paroi, qui peut être le siège d'un dépôt CVD, permet la production de particules d'une distribution en taille différente de celle correspondant aux particules produites dans la phase gazeuse.

L'essentiel des études menées dans ce domaine [55-62] s'appuie sur des sources plasmas micro-ondes qui présentent, selon Bang *et al.* [55], les intérêts suivants : elles peuvent être facilement mises en œuvre et sont peu coûteuses, elles permettent de réaliser des traitements au défilé et d'assurer ainsi une production de masse et enfin, elles sont assez compactes et facilement adaptables pour diverses applications. Il est possible d'élaborer en phase gazeuse un grand nombre de nanoparticules différentes. Ainsi nous pouvons obtenir :

- Des nanoparticules de SnO<sub>2</sub> [56] via un plasma d'argon dans une enceinte contenant de l'O<sub>2</sub> et du SnCl<sub>4</sub> sous forme de vapeur. Le SnO<sub>2</sub> vient donc se déposer sur une des parois de l'enceinte.
- Des nanoparticules de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [57-58] à partir de VOCl<sub>3</sub> via une torche plasma micro-onde à pression atmosphérique contenant un mélange Ar-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>.
- Des nanoparticules de ZnO [57, 59] à partir de granules de Zn via une torche plasma micro-onde à pression atmosphérique contenant un mélange Ar-O<sub>2</sub>.
- Des nanoparticules de TiN [60] à partir d'un mélange H<sub>2</sub>-TiCl<sub>4</sub> vapeur via une torche plasma micro-onde à pression atmosphérique contenant un mélange Ar-N<sub>2</sub>.
- Des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> [60, 61] à partir d'un mélange H<sub>2</sub>-TiCl<sub>4</sub> vapeur via une torche plasma micro-onde à pression atmosphérique contenant un mélange Ar-O<sub>2</sub>.
- Des nanoparticules photocatalytiques de TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> [62] à partir d'un mélange de tétraisopropoxide de titane [TTIP, Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>] et d'H<sub>2</sub>O porté par N<sub>2</sub> et injecté dans un réacteur plasma micro-onde à la pression atmosphérique.
- La plupart des catalyseurs servant à la synthèse de nanotubes de carbone à partir d'un mélange du métallocène choisi et d'Ar. Le mélange gazeux est placé dans un microplasma DC créé à la sortie d'un capillaire en acier inoxydable servant de cathode inséré dans un tube aussi en acier inoxydable servant d'anode [63-66]. Les particules de catalyseurs sont recueillies à la sortie des gaz.

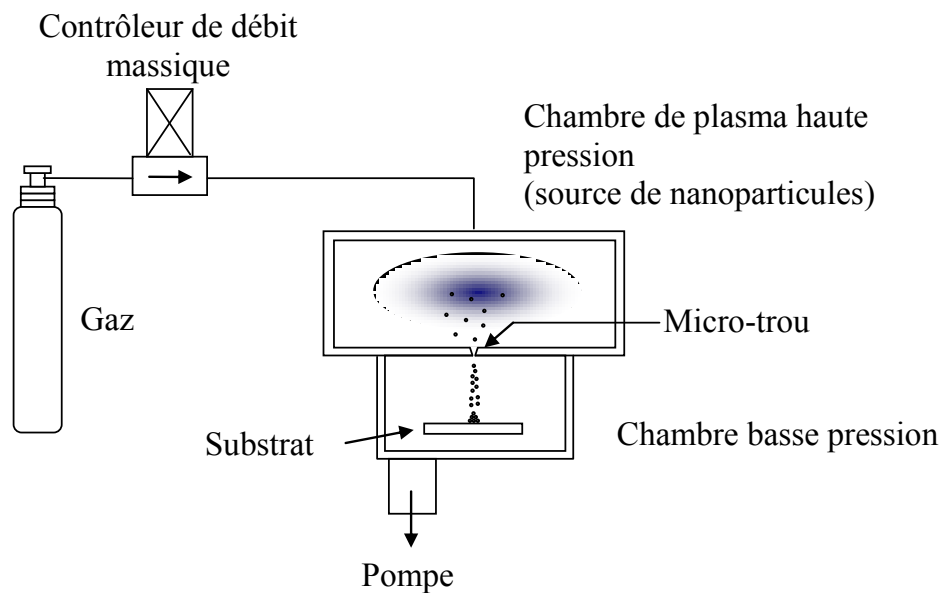
Il est aussi possible d'obtenir des nanoparticules de silicium par vaporisation de silicium cristallin au moyen d'un mini-arc atmosphérique d'argon [67]. Un principe similaire est utilisé pour la synthèse de nanocubes d'oxyde de cadmium [68]. Des particules de métaux nobles (Au [69] et Pt [70]) ont été produites d'une part au moyen d'un plasma RF d'hélium et d'oxygène [69] et d'autre part à l'aide d'un plasma AC d'hydrogène avec une électrode liquide servant à collecter facilement les particules de Pt produites [70].

Des nanoparticules polymériques ont été produites via un plasma DBD d'argon à partir de précurseurs polytétrafluoroéthylène (PTFE) [71] et fluorocarbone [72], via aussi un plasma atmosphérique d'un mélange H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> et de siloxane en tant que précurseur [73]. Un plasma RF à la pression atmosphérique a aussi été utilisé avec comme précurseur du furane [74]. Enfin, concernant les nanoparticules de carbone, on peut noter la formation de sphères de graphite [75], de Diamond Like Carbon (DLC) [76], de fullerènes [77], de feuilles de graphène [78], de nanodisques [79], de bâtonnets [80] ou de « feuilles de papier froissé » (crumpled paper sheets) [81] (*tab. 1*).

Nanoparticules obtenues	Type de plasma utilisé	Gaz utilisés	Référence
Sphère de graphite	Microplasma à la pression atmosphérique		75
Diamond Like Carbon (DLC)	DBD	CH <sub>4</sub> -Ar	76
Fullerène	Plasma RF à la pression atmosphérique. La cathode de la forme d'une aiguille est placée au centre d'une anode cylindrique	Ar-He pour le plasma et des hydrocarbures comme précurseurs	77
Feuille de graphène	Plasma atmosphérique micro-onde. Le précurseur provient d'un tube millimétrique d'alumine.	Ar pour le plasma et un mélange Ar-éthanol pour le précurseur	78
Nanodisque	Plasma DC généré entre deux électrodes de graphite	He	79
Bâtonnets	Microdécharge atmosphérique utilisant des nanotubes de carbone comme cathode dans une chambre de Microscope Electronique à Balayage (MEB)	CH <sub>4</sub>	80
Feuille de papier froissé	DBD cylindrique	Ar-CO <sub>2</sub> pour le plasma et C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> comme précurseur	81

*tab. 1 : récapitulatif des différentes techniques utilisées pour élaborer des nanoparticules de carbones*

La première équipe à avoir proposé d'utiliser des nanoparticules pour déposer des structures localisées est celle de Di Fonzo *et al.* [82] en 2000 sur la base des travaux du même groupe [83-87] qui trois ans plus tôt, avait mis au point un procédé de dépôt de particules hypersoniques produites dans un plasma (HPPD pour hypersonic plasma particle deposition). L'idée de base s'appuie sur la possibilité d'obtenir une distribution mono-dispersée en taille de nanoparticules à partir d'un plasma puis de les projeter à grande vitesse sur une surface (*fig. 4*). La vitesse des particules est fixée au moyen d'un gradient de pression qui est établi entre la source plasma et la chambre de dépôt communiquant entre elles par une buse.



*fig. 4 : Production d'un jet hypersonique de nanoparticules au moyen de deux chambres opérant à des pressions différentes (voir e.g. [16],[41],[86])*

Pour atteindre une taille micrométrique de dépôt, il est nécessaire de focaliser le jet de particules au moyen de lentilles aérodynamiques [88]. Actuellement, la largeur à mi-hauteur des dépôts est au mieux de l'ordre de quelques dizaines de micromètres (*fig. 5*).

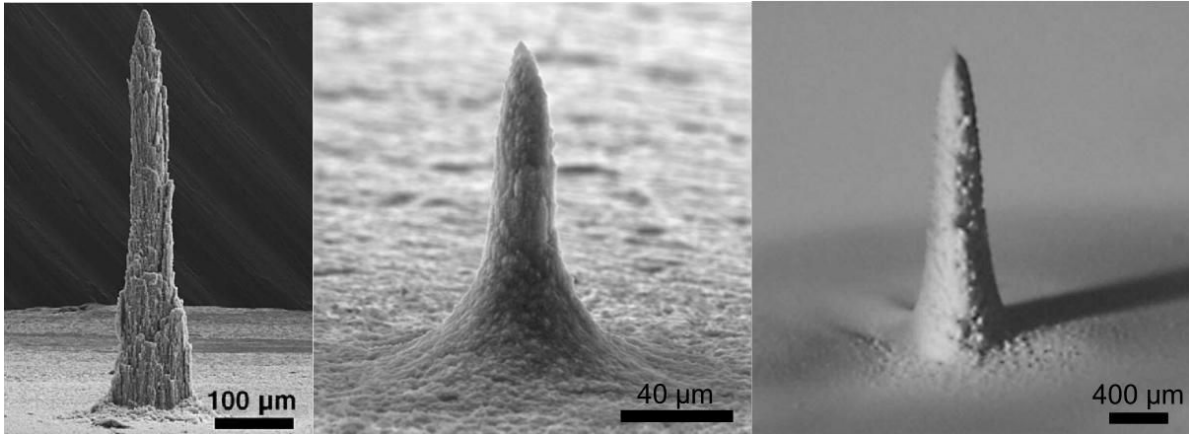


fig. 5 : exemple de micro-dépôts localisés produits par différentes méthodes, de gauche à droite : dépôt de tungstène, de SiC et de SiO<sub>x</sub> (d'après [138],[88],[38].)

Une autre méthode proposée pour obtenir des dépôts localisés à partir de nano-poudres consiste à focaliser la trajectoire des nanoparticules au moyen d'une haute tension sur le principe emprunté à la xérogaphie [89] (fig. 6). Le plasma n'est utilisé que comme une source monodisperse de nanoparticules chargées [90]. Dans ce cas, les résolutions atteintes sont améliorées de manière spectaculaire, puisque les motifs déposés ont une dimension caractéristique qui peut atteindre 100 nm.

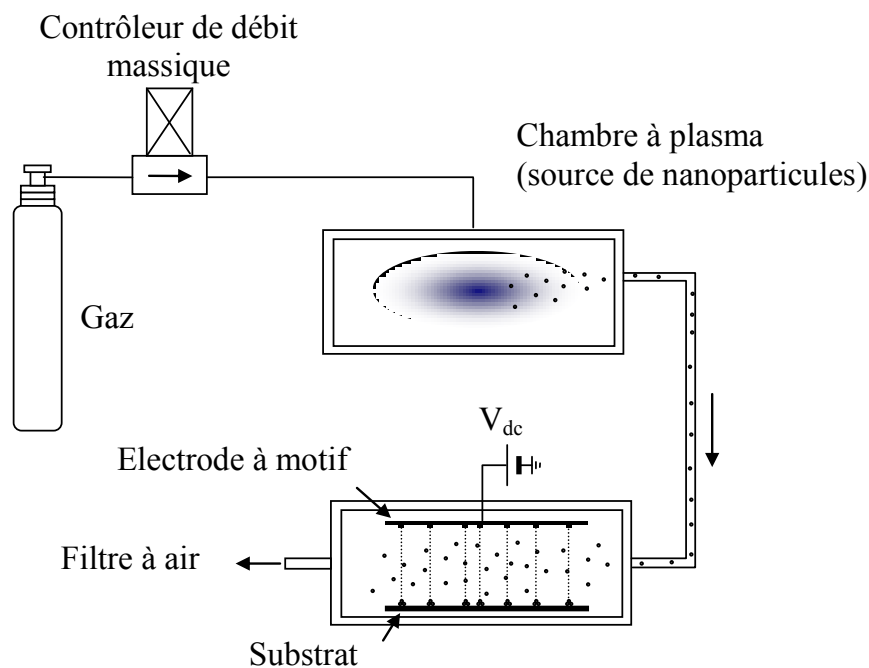


fig. 6 : Principe du procédé de xérogaphie. Le plasma ne sert que de source de production de nanoparticules. Les particules chargées sont ensuite déviées par la haute tension appliquée sur une électrode à motifs pour venir s'écraser sur le substrat en reproduisant le motif choisi (voir e.g. [90])

### I.3. Gabarits

Dans l'objectif d'assurer la croissance de nano-objets, il est possible de partir de *gabarits* (templates). Cette démarche est radicalement différente de celle décrite au paragraphe précédent en ce sens qu'elle nécessite de partir de nano-objets et non de les élaborer « ex nihilo ». Ainsi, il est envisageable d'utiliser des nanoparticules pour les traiter par CVD au moyen de plasmas à pression atmosphérique en les recouvrant d'un autre matériau [91-95]. Ces traitements peuvent s'opérer en lit fluidisé [96-100]. La difficulté principale associée à ces traitements consiste à séparer les particules des agrégats qu'elles forment sous l'effet des forces considérables de cohésion inter-particulaire. Il est alors nécessaire d'ajouter des dispositifs supplémentaires, comme par exemple des émetteurs ultrasonore [97], pour apporter l'énergie nécessaire afin de désagréger des particules dont les diamètres se situent vers 100 nm (fig. 7). Cet écueil peut être évité en disposant d'une source de nanoparticules.

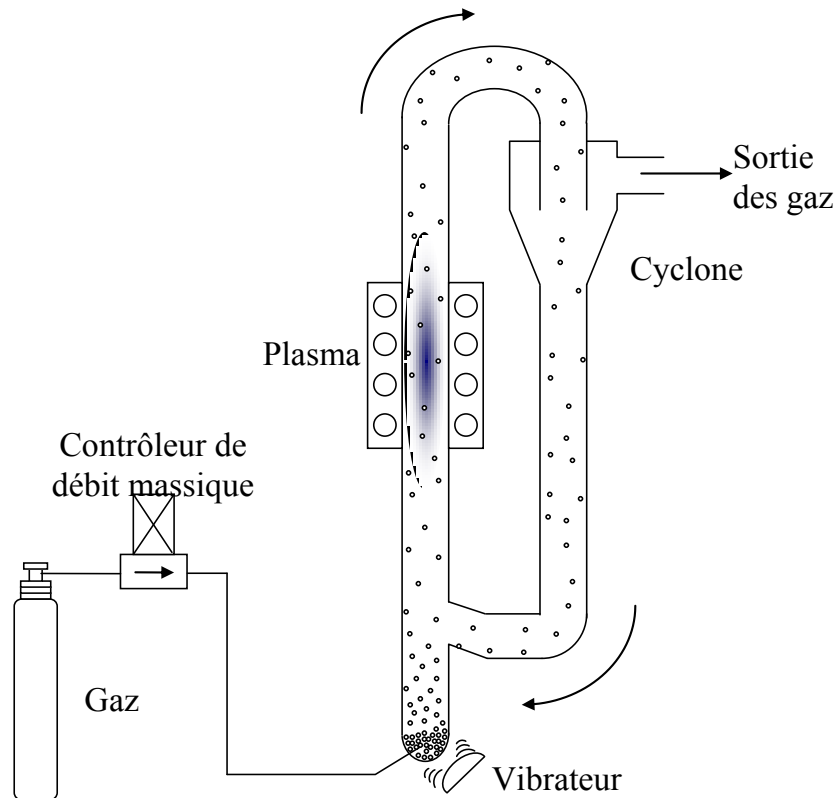
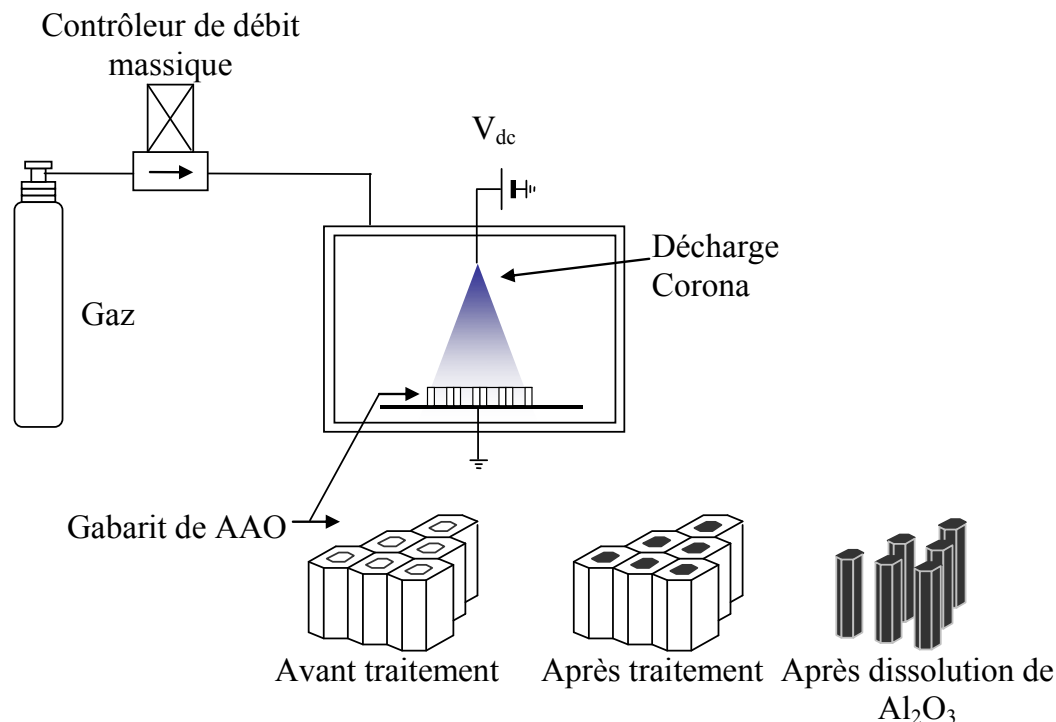


fig. 7 : procédé en lit fluidisé de revêtements de nanoparticules. Les agrégats de nanoparticules d'une centaine de nanomètres sont désagrégés au moyen d'un dispositif vibrant permettant de vaincre les forces de cohésion inter-particules. Les poudres sont ensuite fluidisées pour passer dans un plasma où elles sont recouvertes, filtrées dans un cyclone et réinjectées dans le procédé (voir e.g. [99])

De manière plus originale, Li *et al.* [101-102] ont proposé dès 2003 d'utiliser comme gabarits de l'alumine anodisée (Anodic Aluminum Oxide - AAO) qui peut être décrite comme un ensemble de pores débouchants uniformes et parallèles entre eux (*fig. 8*). Ils ont ainsi pu produire des nanofils [101] et des nanotubes [102] de carbone.



*fig. 8 : exemple de procédé basé sur l'utilisation de gabarits (voir e.g. [73]). Les pores d'une plaque d'alumine anodisée (AAO pour Anodic Aluminum Oxide) sont utilisés pour faire croître des nanofils que l'on récupère en dissolvant l'alumine dans une solution d'hydroxyde de sodium*

Sur les surfaces, il est commode de partir de plots de catalyseurs pré-déposés. C'est notamment le cas de la croissance des nanotubes par des procédés Vapeur-Liquide-Solide (VLS). Il suffit de localiser, préalablement à l'introduction de la phase carburante, des nanoparticules de catalyseurs sur la surface. Cela peut se faire au moyen de n'importe quel procédé conduisant soit à une répartition choisie des plots catalytiques [103-107], soit aléatoire, comme dans le cas des procédés plasmas à pression atmosphérique [63-65, 108]. De nombreuses équipes ont pensé à utiliser des plasmas atmosphériques pour faire croître des nanotubes de carbone [109-130]. Une revue détaillée sur le sujet est déjà disponible [125].

Les procédés plasmas opérant à la pression atmosphérique seraient plus intéressants que les procédés sous vide parce qu'ils permettraient de produire plus facilement des nanotubes mono-paroi (Single Wall – SW). Les raisons de ce constat, pressenti dès 2005 par Hinkov [111], seraient d'après les travaux de Nozaki *et al.* [119],[131] que les plasmas atmosphériques permettraient d'éviter les dommages induits par les ions énergétiques sur les nanotubes en cours de croissance. Les gaines, pourtant sièges d'une forte chute de potentiel mais très collisionnelles, conduiraient à une distribution en énergie des ions déplacée vers les faibles énergies. Il faut ajouter à cet argument le fait qu'à haute pression, l'énergie des espèces neutres est également faible en raison d'un libre parcours moyen faible. Sans quoi, il serait possible de recourir à des post-décharges sous vide pour obtenir des résultats comparables. Ainsi, selon ces auteurs, la croissance des nanotubes de carbone mono-paroi serait assurée par des ions peu énergétiques de type  $CH_4^+$  ou  $CH_3^+$ .

On trouve également la possibilité de faire croître des nano-cônes de silicium par un procédé que l'on peut assimiler à ceux utilisés pour la croissance de nanotubes [132].

## II. Approches top-down

### II.1. Assembler avec des champs électriques

L'auto-organisation de nanostructures par des procédés plasmas fonctionnant à la pression atmosphérique a été observée lors du dépôt d'oxydes métalliques [25]. Le recours à des oxydes provient de leur caractère semi-conducteur qui induit des mécanismes de diffusion gouvernés par des porteurs de charges. Il s'ensuit que ces processus diffusionnels peuvent être orientés par l'utilisation de champs électriques [133].

Cette approche a été mise en œuvre par Mariotti *et al.* [25-28, 134-135] au moyen d'un procédé capillaire dérivé du principe de celui présenté dans les références [31-32, 136-139]. La haute tension y est appliquée directement sur un filament métallique qui sert de source d'apport de métal au lieu d'être appliquée sur une bobine entourée autour du capillaire où se trouve le filament métallique. Ces auteurs ont proposé d'exploiter l'idée de recourir à des oxydes de la manière suivante. Au moyen d'une source inductive, le plasma créé permet de produire des nanoparticules à partir du filament métallique [31-32],[136-139]. Le filament est oxydé sous forme de  $MoO_2$  ou  $MoO_3$  selon de débit d'oxygène. Ces deux oxydes ont des températures d'évaporation respectives de 1373 K et de 1068 K.



Les plasmas produits ont des températures comprises dans cette gamme et dont les valeurs dépendent du débit. Ils sont donc assez chauds pour permettre l'évaporation d'oxydes de type  $\text{MoO}_2$  et la fusion de  $\text{MoO}_3$ . Dans ce cas, il y a production de gouttelettes éjectées en phase gazeuse dont le refroidissement conduit à une sphéroïdisation pendant la phase de solidification et à la synthèse de nanosphères. Cette phase peut-être interrompue en raccourcissant la distance plasma échantillon, ce qui produit des formes irrégulières. En revanche, la consommation du filament au cours du temps permet de modifier le couplage de la haute tension appliquée tout en augmentant la distance filament substrat [26, 28]. Il s'en suit que la température du filament comme celle du gaz diminue, conduisant à un état fortement hors équilibre. La croissance de  $\text{MoO}_3$  sur la surface s'opère alors suivant un mode totalement contrôlé par les processus cinétiques. Ceci donne lieu à la formation de nanofeuillets de  $\text{MoO}_3$ .

Il est donc possible en recourant à des plasmas atmosphériques d'orienter la croissance et la morphologie de nanostructures sur des surfaces. Si la versatilité de ce type de procédé constitue un atout majeur ainsi que sa capacité à localiser les traitements sur des surfaces micrométriques, il n'est toutefois pas démontré ni exclu que le plasma joue un véritable rôle sur la synthèse des nanostructures.

Toutefois, ce dispositif de type post-décharge s'avère n'être d'aucune utilité pour organiser des nanostructures en architectures fonctionnelles. Ce problème a été résolu en utilisant le filament métallique comme antenne [25-28],[134-135]. Il est ainsi possible de soumettre la surface à un flux important de particules chargées issues du plasma et de créer également une distribution de champ électrique issue du champ électromagnétique appliqué sur le filament pour créer le plasma [25]. Ce phénomène n'est d'ailleurs pas spécifique au dépôt d'oxyde puisqu'il a pu être observé également avec des dépôts de carbone permettant d'établir des connexions directionnelles entre des nanocristaux de silicium ou des nanoparticules d'argent réparties aléatoirement sur une surface [25].

La modélisation de ces phénomènes de croissance directionnelle de connexion entre des plots [134-135] a révélé que la distribution de champ électrique autour d'une connexion en cours de croissance affecte la diffusion de surface des adatoms et constitue la principale force motrice de l'auto-organisation. Ainsi, il s'avère que la présence d'une particule sur la surface permet d'exacerber localement le champ électrique et de modifier l'isotropie de la croissance. Il serait donc intéressant de contrôler indépendamment le plasma et la distribution de champ électrique à la surface, le procédé utilisé dans les références [25-28, 134-135] couplant ces deux paramètres.

L'auto-organisation de micro-filaments est à la base du procédé de Jiang *et al.* [29]. Les filaments d'une DBD fonctionnant à 260 torrs se disposant les uns par rapport aux autres en réseau permettent de produire à partir d'un mélange Ar-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> des colonnes réparties suivant le même réseau que celui des streamers. Les colonnes formées sont de tailles macroscopiques disposées à 3 mm environ les unes des autres. Elles sont constituées de particules d'une centaine de nanomètres. Il semble probable que les poudres chargées qui se forment en phase gazeuse viennent s'empiler sur les colonnes où le champ électrique est localement exacerbé par effet de pointe.

Si l'auto-organisation de micro-filaments n'est pas simple à contrôler [140], elle permettrait, en travaillant sous forte pression, d'atteindre une taille de streamer sub-micrométrique. Au-delà, il reste préférable de recourir à des matrices de microplasmas [141-143].

## **II.2. Utiliser de hautes températures pour contrôler les énergies de surface**

Pour la synthèse de nanotubes de carbone suivant le mécanisme VLS, il est nécessaire de partir de gouttelettes de fer réparties sur la surface du substrat qui sert à leur croissance. La formation de telles gouttelettes est le plus souvent assurée par démouillage d'une couche nanométrique de fer déposée par des procédés divers. Ce mécanisme conduit spontanément à la formation de nanoparticules catalytiques de fer [144-145]. Ce processus est étudié de manière plus fondamentale dans le cas, par exemple, du démouillage de la silice native sur des substrats *SOI* (silicon-on-insulator) [146-147].

Dans les chapitres suivants, nous verrons en détails comment, en suivant l'idée d'un démouillage d'une couche mince à haute température, nous avons utilisé une micro-post-décharge micro-ondes à la pression atmosphérique pour créer, sur des substrats conducteurs thermiques, des nanostructures semi-auto-organisées (nanoplots et nanocellules) de matériaux isolants thermiques (silice) [148-149].

Nous avons procédé par CVD localisée à partir d'hexaméthylsiloxane injecté dans des post-décharges Ar-O<sub>2</sub> d'environ 500 μm de diamètre. Le dispositif ainsi que le rôle conjugué d'une part des hautes températures mises en œuvre (la post-décharge atteint quelque 1800 K) qui définissent l'énergie d'interface entre substrat et dépôt, et d'autre part des contraintes qui résultent des forts gradients thermiques, seront étudiés dans la suite de ce manuscrit.

Le recours aux contraintes pour nano-structurer des surfaces [150] tout comme le contrôle de l'énergie libre d'interface [151] est déjà utilisé. Dans le premier cas, des fissures sont ainsi formées avec des motifs réguliers dans un film mince par relaxation des contraintes lors un traitement de recuit. Dans le second, l'auto-assemblage résulte de la minimisation de l'énergie libre d'interface.

Ce type d'approches permet de s'interroger sur le rôle précis du plasma dans la formation de ces nanostructures. A titre d'exemple, la formation de nano-fils d'oxyde de fer peut être aussi bien réalisée par plasma RF [152] que par simple oxydation thermique [153]. Evidemment, la voie plasma offre une plus grande versatilité, notamment parce qu'elle permet de produire de tels nano-fils à basse température. De plus, dans l'exemple cité, il est également possible de faire croître des nano-ceintures en jouant sur la température de croissance [154-155]. Mais il existe des conditions d'oxydation thermique qui permettent aussi de sélectionner la morphologie des nano-oxydes formés dans une large palette de formes possibles [156-157]. Le fait de disposer d'un flux d'ions directionnel dans le cas des plasmas sous vide procure une versatilité supplémentaire au procédé mais il est délicat aujourd'hui de conclure que cette spécificité puisse être étendue au cas des plasmas à pression atmosphérique.

## **Conclusion**

Ce chapitre nous a permis de voir que les plasmas atmosphériques présentent une simplicité de mise en œuvre qui les rend attractifs comme source dans des procédés d'élaboration de nano-objets. Les méthodologies actuelles se basent principalement sur celles plus connues que l'on applique dans les procédés sous vide. Les spécificités des plasmas à haute pression, comme la petite dimension des plasmas, leur auto-organisation ou leur filamentation n'ont été que peu ou pas exploitées dans l'élaboration de nanomatériaux.

Nous verrons donc par la suite comment à l'aide d'un dispositif microplasma micro-onde à la pression atmosphérique, que nous étudierons initialement en détails, nous allons pouvoir réaliser des nanostructures auto-organisées de silice.

Le procédé que nous avons développé se situe donc pleinement dans cette perspective d'utiliser des procédés plasma haute pression afin d'obtenir des résultats similaires aux techniques basse pression.

## Références

- [1] U. Kogelschatz, «Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications», *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 23, 2003, p. 1-46.
- [2] A. Schutze, J.Y. Jeong, S.E. Babayan, J. Park, G.S. Selwyn, et R.F. Hicks, «The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources», *IEEE transactions on plasma science*, vol. 26, 1998, p. 1685-1694.
- [3] F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R. Gadri, P. Ségur, et C. Mayoux, «Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier», *Journal of Applied Physics*, vol. 83, 1998, p. 2950-2957.
- [4] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, et S. Okazaki, «Stable glow plasma at atmospheric pressure», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 21, 1988, p. 838-840.
- [5] Y.B. Golubovskii, V.A. Maiorov, J. Behnke, et J.F. Behnke, «Modelling of the homogeneous barrier discharge in helium at atmospheric pressure», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, 2003, p. 39.
- [6] K. Tachibana, «Current status of microplasma research», *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, vol. 1, 2006, p. 145-155.
- [7] Q. Wang, D. Economou, et V. Donnelly, «Simulation of a direct current microplasma discharge in helium at atmospheric pressure», *Journal of Applied Physics*, vol. 100, 2006.
- [8] R. Foest, M. Schmidt, et K. Becker, «Microplasmas, an emerging field of low-temperature plasma science and technology», *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 248, 2006, p. 87-102.
- [9] K. Makasheva, E. Serrano, G. Hagelaar, J. Boeuf, et L. Pitchford, «A better understanding of microcathode sustained discharges», *Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 49, 2007, p. B233-B238.
- [10] X. Aubert, G. Bauville, J. Guillon, B. Lacour, V. Puech, et A. Rousseau, «Analysis of the self-pulsing operating mode of a microdischarge», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 16, 2007, p. 23-32.

- [11] E. Stoffels, A.J. Flikweert, W.W. Stoffels, et G.M.W. Kroesen, «Plasma needle: a non-destructive atmospheric plasma source for fine surface treatment of (bio) materials», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 11, 2002, p. 383.
- [12] M. Laroussi, «Low temperature plasma-based sterilization: overview and state-of-the-art», *Plasma Processes and Polymers*, vol. 2, 2005, p. 391-400.
- [13] G. Fridman, M. Cooper, G. Nagaraj, M. Peddinghaus, M. Balasubramanian, V.N. Vasilets, A.F. Gutsol, A. Fridman, et G. Friedman, «Applied plasma medicine», *IEEE Transactions on plasma science*, vol. 35, 2007, p. 1559-1566.
- [14] M. Boudam, M. Moisan, B. Saoudi, C. Popovici, N. Gherardi, et F. Massines, «Bacterial spore inactivation by atmospheric-pressure plasmas in the presence or absence of UV photons as obtained with the same gas mixture», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, 2006, p. 3494-3507.
- [15] F. Iza, G.J. Kim, S.M. Lee, J.K. Lee, J.L. Walsh, Y.T. Zhang, et M.G. Kong, «Microplasmas: sources, particle kinetics, and biomedical applications», *Plasma Processes and Polymers*, vol. 5, 2008, p. 322-344.
- [16] T. Ichiki, Y. Sugiyama, R. Taura, T. Koidesawa, et Y. Horiike, «Plasma applications for biochip technology», *Thin Solid Films*, vol. 435, 2003, p. 62-68.
- [17] R. Cardoso, T. Belmonte, C. Noël, F. Kosior, et G. Henrion, «Filamentation in argon microwave plasma at atmospheric pressure», *Journal of Applied Physics*, vol. 105, 2009, p. 093306-093306.8.
- [18] I. Brauer, C. Punset, H. Purwins, et J.P. Boeuf, «Simulations of self-organized filaments in a dielectric barrier glow discharge plasma», *Journal of Applied Physics*, vol. 85, 1999, p. 7569-7572.
- [19] J. Ráhel et D. Sherman, «The transition from a filamentary dielectric barrier discharge to a diffuse barrier discharge in air at atmospheric pressure», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, 2005, p. 547-554.
- [20] A. Maximov et H. Schlüter, «On filamentation in microwave discharges at elevated pressures», *Physica Scripta*, vol. 60, 1999, p. 556-561.
- [21] K. Ostrikov, J.D. Long, P.P. Rutkevych, et S. Xu, «Synthesis of functional nanoassemblies in reactive plasmas», *Vacuum*, vol. 80, 2006, p. 1126-1131.
- [22] J. Ho, I. Levchenko, et K. Ostrikov, «Deterministic control of plasma-assembled self-organized Ge/Si quantum dot arrays», *Journal of Applied Physics*, vol. 101, 2007, p. 094309-094309.10.

- [23] F.L. Wang, J.C. Jiang, et E.I. Meletis, «Self-assembled Co nanorods in diamond-like carbon thin films synthesized by plasma-assisted magnetron sputtering», *Applied Physics Letters*, vol. 83, 2003, p. 2423-2425.
- [24] S. Mitani, T. Teraji, et T. Ito, «Formation of self-assembled platinum particles on diamond and their embedding in diamond by microwave plasma chemical vapor depositions», *Diamond and Related Materials*, vol. 15, 2006, p. 1544-1549.
- [25] D. Mariotti, V. Švrček, et D. Kim, «Self-organized nanostructures on atmospheric microplasma exposed surfaces», *Applied Physics Letters*, vol. 91, 2007, p. 183111.
- [26] D. Mariotti, H. Lindström, A.C. Bose, et K.K. Ostrikov, «Monoclinic beta-MoO<sub>3</sub> nanosheets produced by atmospheric microplasma: application to lithium-ion batteries», *Nanotechnology*, vol. 19, 2008, p. 495302.
- [27] D. Mariotti, A.C. Bose, et K. Ostrikov, «Atmospheric-Microplasma-Assisted Nanofabrication: Metal and Metal-Oxide Nanostructures and Nanoarchitectures», *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 37, 2009, p. 1027-1033.
- [28] D. Mariotti et K. Ostrikov, «Tailoring microplasma nanofabrication: From nanostructures to nanoarchitectures», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, 2009, p. 092002.
- [29] N. Jiang, S.F. Qian, L. Wang, et H.X. Zhang, «Localized material growth by a dielectric barrier discharge», *Thin solid films*, vol. 390, 2001, p. 119-122.
- [30] S. Babayan, J. Jeong, A. Schütze, J. Tu V, M. Moravej, G. Selwyn, et R. Hicks, «Deposition of silicon dioxide films with a non-equilibrium atmospheric-pressure plasma jet», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 10, 2001, p. 573-578.
- [31] Y. Shimizu, T. Sasaki, T. Ito, K. Terashima, et N. Koshizaki, «Fabrication of spherical carbon», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, 2003, p. 2940-2944.
- [32] Y. Shimizu, T. Sasaki, C. Liang, A. Bose, T. Ito, K. Terashima, et N. Koshizaki, «Cylindrical metal wire surface coating with multiwalled carbon nanotubes by an atmospheric-pressure microplasma CVD technique», *Chemical Vapor Deposition*, vol. 11, 2005, p. 244-249.
- [33] D. Staack, A. Gutsol, G. Friedman, et A. Fridman, *Preliminary evaluation of low power pulsed corona discharge for characterization of liquids*, S. Guçeri and A. Fridman, 2008.
- [34] D. Staack, A. Fridman, A. Gutsol, Y. Gogotsi, et G. Friedman, «Nanoscale corona discharge in liquids, enabling nanosecond optical emission spectroscopy», *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, 2008, p. 8020-8024.

- [35] J. Zheng, R. Yang, L. Xie, J. Qu, Y. Liu, et X. Li, «Plasma-assisted approaches in inorganic nanostructure fabrication», *Advanced Materials*, vol. 22, 2010, p. 1451-1473.
- [36] K. Ostrikov et S. Xu, *Plasma-Aided Nanofabrication: From Plasma Sources to Nanoassembly*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [37] K. Ostrikov, *Plasma Nanoscience: Basic Concepts and Applications of Deterministic Nanofabrication*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [38] A. Holländer et L. Abhinandan, «Localized deposition by  $\mu$ -jet-CVD», *Surface and Coatings Technology*, vol. 174, 2003, p. 1175-1177.
- [39] L. Abhinandan et A. Holländer, «Localized deposition of hydrocarbon using plasma activated chemical vapour deposition», *Thin Solid Films*, vol. 457, 2004, p. 241-245.
- [40] K. Silmy, A. Holländer, A. Dillmann, et J. Thömel, «Micro-jet plasma CVD with HMDSO/O<sub>2</sub>», *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, 2005, p. 368-371.
- [41] T. Kikuchi, Y. Hasegawa, et H. Shirai, «RF microplasma jet at atmospheric pressure: Characterization and application to thin film processing», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, 2004, p. 1537-1543.
- [42] R. Cardoso, T. Belmonte, G. Henrion, T. Gries, et E. Tixhon, «Analysis of mass transport in an atmospheric pressure remote plasma-enhanced chemical vapor deposition process», *Journal of Applied Physics*, vol. 107, 2010, p. 024909-024909.7.
- [43] B. Farouk, D. Staack, T. Farouk, A. Gutsol, et Fridman A., «Atmospheric-pressure plasma microdischarges for high-rate deposition», *International Conference on Mechanical Engineering*, 2007, p. 29-31.
- [44] J.J. Narendra, T.A. Grotjohn, et J. Asmussen, «Microstripline applicators for creating microplasma discharges with microwave energy», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 17, 2008, p. 035027.
- [45] J. Kim, M. Katsurai, D. Kim, et H. Ohsaki, «Microwave-excited atmospheric-pressure plasma jets using a microstrip line», *Applied Physics Letters*, vol. 93, 2008, p. 191505-191508
- [46] F. Iza et J. Hopwood, «Split-ring resonator microplasma: Microwave model, plasma impedance and power efficiency», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 14, 2005, p. 397-406.
- [47] J. Hopwood, F. Iza, S. Coy, et D.B. Fenner, «A microfabricated atmospheric-pressure microplasma source operating in air», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, 2005, p. 1698-1703.

- [48] J. Hopwood et F. Iza, «Ultrahigh frequency microplasmas from 1 pascal to 1 atmosphere», *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 19, 2004, p. 1145-1150.
- [49] J. Park, S. Kyung, et G. Yeom, «Plasma etching of SiO<sub>2</sub> using remote-type pin-to-plate dielectric barrier discharge», *Journal of Applied Physics*, vol. 104, 2008, p. 083302 - 083302.5
- [50] T. Okumura, M. Saitoh, Y. Yashiro, et T. Kimura, «Fine pattern etching of molybdenum thin film and silicon substrate by using atmospheric line-shaped microplasma source», *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, vol. 42, 2003, p. 3995-3999.
- [51] N. Mericam-Bourdet, M. Laroussi, A. Begum, et E. Karakas, «Experimental investigations of plasma bullets», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, 2009, p. 055207.
- [52] E.P. Laan, E. Stoffels, et M. Steinbuch, «Development of a smart positioning sensor for the plasma needle», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 15, 2006, p. 582.
- [53] M.C. Kim, S.H. Yang, J.H. Boo, et J.G. Han, «Surface treatment of metals using an atmospheric pressure plasma jet and their surface characteristics», *Surface and Coatings Technology*, vol. 174, 2003, p. 839-844.
- [54] N. Jidenko, C. Jimenez, F. Massines, et J.P. Borra, «Nano-particle size-dependent charging and electro-deposition in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure for thin SiO<sub>x</sub> film deposition», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, 2007, p. 4155.
- [55] C.U. Bang, Y.C. Hong, et H.S. Uhm, «Synthesis and characterization of nano-sized nitride particles by using an atmospheric microwave plasma technique», *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, 2007, p. 5007-5011.
- [56] J. Im, J. Lee, et D. Park, «Synthesis of nano-sized tin oxide powder by argon plasma jet at atmospheric pressure», *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, 2008, p. 5471-5475.
- [57] J.H. Kim, Y.C. Hong, et H.S. Uhm, «Synthesis of oxide nanoparticles via microwave plasma decomposition of initial materials», *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, 2007, p. 5114-5120.
- [58] D.H. Shin, C.U. Bang, Y.C. Hong, et H.S. Uhm, «Preparation of vanadium pentoxide powders by microwave plasma-torch at atmospheric pressure», *Materials Chemistry and Physics*, vol. 99, 2006, p. 269-275.



- [59] S.C. Liao, H.F. Lin, et S.W. Hong, «Novel synthesis, properties and applications of nanostructured zinc oxide.»
- [60] H.S. Uhm, Y.C. Hong, et D.H. Shin, «A microwave plasma torch and its applications», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 15, 2006, p. S26-S34.
- [61] C.U. Bang, Y.C. Hong, D.H. Shin, et H.S. Uhm, «Preparation of N-doped TiO<sub>2</sub> nanopowders by microwave plasma-torch», 2005, p. 18-22.
- [62] H. Bai, C. Chen, C. Lin, W. Den, et C. Chang, «Monodisperse nanoparticle synthesis by an atmospheric pressure plasma process: an example of a visible light Photocatalyst», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, 2004, p. 7200-7203.
- [63] W. Chiang et R.M. Sankaran, «Microplasma synthesis of metal nanoparticles for gas-phase studies of catalyzed carbon nanotube growth», *Applied Physics Letters*, vol. 91, 2007, p. 121503.
- [64] W. Chiang et R.M. Sankaran, «Synergistic effects in bimetallic nanoparticles for low temperature carbon nanotube growth», *Advanced Materials*, vol. 20, 2008, p. 4857-4861.
- [65] W. Chiang et R.M. Sankaran, «In-Flight Dimensional Tuning of Metal Nanoparticles by Microplasma Synthesis for Selective Production of Diameter-Controlled Carbon Nanotubes», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, 2008, p. 17920-17925.
- [66] Y.C. Hong et H.S. Uhm, «Production of carbon nanotubes by microwave plasma torch at atmospheric pressure», *Physics of Plasmas*, vol. 12, 2005, p. 053504.
- [67] M. Liu, G. Lu, et J. Chen, «Synthesis, assembly, and characterization of Si nanocrystals and Si nanocrystal-carbon nanotube hybrid structures», *Nanotechnology*, vol. 19, 2008, p. 265705.
- [68] J. Kim, Y. Hong, et H. Uhm, «Direct synthesis and characterization of CdO nanocubes», *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, vol. 46, 2007, p. 4351-4354.
- [69] F. Demoisson, M. Raes, H. Terry, J. Guillot, H.N. Migeon, et F. Reniers, «Characterization of gold nanoclusters deposited on HOPG by atmospheric plasma treatment», *Surface and Interface Analysis*, vol. 40, 2008, p. 566-570.
- [70] K.Y. Joung, J.H. Shim, I. Koo, M.S. Lee, et W.M. Lee, «Plasma-chemical reduction method for preparing Pt nano particles used for fuel cell electrodes», *ECS Meeting Abstracts*, vol. 502, Fév. 2006, p. 29.

- [71] Y. Guo, J. Zhang, J. Xu, et J. Yu, «Variable morphology of PTFE-like polymer nanocrystals fabricated by oriented plasma polymerization at atmospheric pressure», *Applied Surface Science*, vol. 254, 2008, p. 3408-3411.
- [72] Y. Guo, J. Zhang, J. Xu, R. Zhou, et J. Yu, «Nano-particulate coating on cotton fabric through DBD», *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, Shanghai: 2007.
- [73] M. Rahman, R. Amsarani, D. Mooney, J. MacElroy, et D. Dowling, «Effect of process parameters on chemistry, growth rate and nano-sized particulate formation of atmospheric plasma deposited, nm thick siioxane coatings», *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 9, 2009, p. 3506-3513.
- [74] A. Gok et L. Oksuz, «Atmospheric pressure plasma deposition of polyfuran», *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 44, 2007, p. 1095-1099.
- [75] Q. Zou et M. Wang, «Fabrication of carbon nanomaterials by atmospheric pressure microplasma», *Micro and Nano Letters*, vol. 4, 2009, p. 63-68.
- [76] X. Bian, Q. Chen, Y. Zhang, L. Sang, et W. Tang, «Deposition of nano-diamond-like carbon films by an atmospheric pressure plasma gun and diagnostic by optical emission spectrum on the process», *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, 2008, p. 5383-5385.
- [77] T. Terajima, K. Chaudhary, K. Inomata, et H. Koinuma, «Fabrication of carbonaceous thin films and clusters using the low temperature rf plasma generated under atmospheric pressure», *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, vol. 13, 2003, p. 231-243.
- [78] A. Dato, V. Radmilovic, Z. Lee, J. Phillips, et M. Frenklach, «Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets», *Nano Letters*, vol. 8, 2008, p. 2012-2016.
- [79] T. Meguro, N. Tsuji, S. Saito, Y. Yamamoto, T. Mise, et K. Watanabe, «Formation of convex carbon micro and nano-disk by atmospheric plasma system», *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, 2008, p. 5356-5359.
- [80] Q. Zou, M. Wang, Y. Li, et L. Zou, «Synthesis of carbon nanomaterials by atmospheric pressure microdischarge», *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 157, 2009, p. 557-565.
- [81] M. Moreno-Couranjou, M. Monthieux, J. Gonzalez-Aguilar, et L. Fulcheri, «A non-thermal plasma process for the gas phase synthesis of carbon nanoparticles», *Carbon*, vol. 47, 2009, p. 2310-2321.

- [82] F. Di Fonzo, A. Gidwani, M.H. Fan, D. Neumann, D.I. Iordanoglou, J.V.R. Heberlein, P.H. McMurry, S.L. Girshick, N. Tymiak, W.W. Gerberich, et al., «Focused nanoparticle-beam deposition of patterned microstructures», *Applied Physics Letters*, vol. 77, 2000, p. 910.
- [83] N.P. Rao, H.J. Lee, M. Kelkar, D.J. Hansen, J.V.R. Heberlein, P.H. McMurry, et S.L. Girshick, «Nanostructured materials production by hypersonic plasma particle deposition», *Nanostructured Materials*, vol. 9, 1997, p. 129-132.
- [84] N.P. Rao, N. Tymiak, J. Blum, A. Neuman, H.J. Lee, S.L. Girshick, P.H. McMurry, et J. Heberlein, «Hypersonic plasma particle deposition of nanostructured silicon and silicon carbide», *Journal of Aerosol Science*, vol. 29, 1998, p. 707-720.
- [85] N.P. Rao, S.L. Girshick, et P.H. McMurry, «Production of nanostructured materials by hypersonic plasma particle deposition», U.S. Patent 5874134, 1999.
- [86] N.P. Rao, J. Heberlein, W.W. Gerberich, et S.L. Girshick, «Apparatus and method for synthesizing films and coatings by focused particle beam deposition», U.S. Patent US 2004/0046130 A1, 2004.
- [87] J. Blum, N. Tymiak, A. Neuman, Z. Wong, N.P. Rao, S.L. Girshick, W.W. Gerberich, P.H. McMurry, et J.V.R. Heberlein, «The effect of substrate temperature on the properties of nanostructured silicon carbide films deposited by hypersonic plasma particle deposition», *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 1, 1999, p. 31-42.
- [88] S.L. Girshick, «Aerosol processing for nanomanufacturing», *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 10, 2007, p. 935-945.
- [89] C.R. Barry, N.Z. Lwin, W. Zheng, et H.O. Jacobs, «Printing nanoparticle building blocks from the gas phase using nanoxerography», *Applied Physics Letters*, vol. 83, 2003, p. 5527-5529.
- [90] J.J. Cole, E. Lin, C.R. Barry, et H.O. Jacobs, «Continuous nanoparticle generation and assembly by atmospheric pressure arc discharge», *Applied Physics Letters*, vol. 95, 2009, p. 113101.
- [91] V. Vons, Y. Creighton, et A. Schmidt-Ott, «Nanoparticle production using atmospheric pressure cold plasma», *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 8, 2006, p. 721-728.
- [92] E. Marino, T. Huijser, Y. Creighton, et A. Van der Heijden, «Synthesis and coating of copper oxide nanoparticles using atmospheric pressure plasmas», *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, 2007, p. 9205-9208.

- [93] W. He, Z. Guo, Y. Pu, L. Yan, et W. Si, «Polymer coating on the surface of zirconia nanoparticles by inductively coupled plasma polymerization», *Applied Physics Letters*, vol. 85, 2004, p. 896-898.
- [94] R. Szabová, L. Černáková, M. Wolfová, et M. Černáka, «Coating of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the plasma activated polypropylene fibers», *Acta Chimica Slovaca*, vol. 2, 2009, p. 70-76.
- [95] C. Nessim, M. Boulos, et U. Kogelschatz, «In-flight coating of nanoparticles in atmospheric-pressure DBD torch plasmas», *EPJ Applied Physics*, vol. 47, 2009, p. 22819.1-22819.5
- [96] T. Mori, K. Tanaka, T. Inomata, A. Takeda, et M. Kogoma, «Development of silica coating methods for powdered pigments with atmospheric pressure glow plasma», *Thin Solid Films*, vol. 316, 1998, p. 89-92.
- [97] T. Nakajima, K. Tanaka, et al., «Development of powder antifoamer by atmospheric pressure glow plasma», *Thin Solid Films*, vol. 386, 2001, p. 208-212.
- [98] S. Ogawa, A. Takeda, M. Oguchi, K. Tanaka, T. Inomata, et M. Kogoma, «Zirconia coating on amorphous magnetic powder by atmospheric pressure glow plasma», *Thin Solid Films*, vol. 386, 2001, p. 213-216.
- [99] K. Tanaka, M. Kogoma, et Y. Ogawa, «Fluorinated polymer coatings on PLGA microcapsules for drug delivery system using atmospheric pressure glow plasma», *Thin Solid Films*, vol. 506, 2006, p. 159-162.
- [100] S.H. Jung, S.M. Park, S.H. Park, et S.D. Kim, «Surface Modification of Fine Powders by Atmospheric Pressure Plasma in a Circulating Fluidized Bed Reactor», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, 2004, p. 5483-5488.
- [101] M. Li, Z. Hu, X. Wang, Q. Wu, et Y. Chen, «Template-directed synthesis of carbon nanowires using pulsed corona plasma at atmospheric pressure», *Thin Solid Films*, vol. 435, 2003, p. 116-119.
- [102] M. Li, Z. Hu, X. Wang, Q. Wu, Y. Chen, et Y.L. Tian, «Low-temperature synthesis of carbon nanotubes using corona discharge plasma at atmospheric pressure», *Diamond and Related Materials*, vol. 13, 2004, p. 111-115.
- [103] K.B.K. Teo, M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, D.G. Hasko, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk, et D. Pribat, «Uniform patterned growth of carbon nanotubes without surface carbon», *Applied Physics Letters*, vol. 79, 2001, p. 1534-1536.

- [104] S. Fan, M. Chapline, N. Franklin, T. Tomblor, A. Cassell, et H. Dai, «Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties», *Science*, vol. 283, 1999, p. 512-514.
- [105] B.Q. Wei, R. Vajtai, Y. Jung, J. Ward, R. Zhang, G. Ramanath, et P.M. Ajayan, «Microfabrication technology: Organized assembly of carbon nanotubes», *Nature*, vol. 416, 2002, p. 495-496.
- [106] V. Merkulov, D. Lowndes, Y. Wei, G. Eres, et E. Voelkl, «Patterned growth of individual and multiple vertically aligned carbon nanofibers», *Applied Physics Letters*, vol. 76, 2000, p. 3555-3557.
- [107] J.I. Sohn, S. Lee, Y. Song, S. Choi, K. Cho, et K. Nam, «Patterned selective growth of carbon nanotubes and large field emission from vertically well-aligned carbon nanotube field emitter arrays», *Applied Physics Letters*, vol. 78, 2001, p. 901-903.
- [108] V. Vons, A. Schmidt-Ott, Y. Creighton, et M. Barankin, «Nanoparticle production using cold atmospheric pressure plasmas», *2006 AIChE Spring Annual Meeting - 5th World Congress on Particle Technology*, Orlando, FL: 2006.
- [109] C.K. Chen, W.L. Perry, H. Xu, Y. Jiang, et J. Phillips, «Plasma torch production of macroscopic carbon nanotube structures», *Carbon*, vol. 41, 2003, p. 2555-2560.
- [110] G. Cota-Sanchez, G. Soucy, A. Huczko, et H. Lange, «Induction plasma synthesis of fullerenes and nanotubes using carbon black-nickel particles», *Carbon*, vol. 43, 2005, p. 3153-3166.
- [111] I. Hinkov, S. Farhat, et C.D. Scott, «Influence of the gas pressure on single-wall carbon nanotube formation», *Carbon*, vol. 43, 2005, p. 2453-2462.
- [112] O. Jasek, M. Eliás, L. Zajícková, V. Kudrle, M. Bublan, J. Matejková, A. Rek, J. Bursík, et M. Kadlecíková, «Carbon nanotubes synthesis in microwave plasma torch at atmospheric pressure», *Materials Science and Engineering: C*, vol. 26, 2006, p. 1189-1193.
- [113] O. Jasek, M. Elias, L. Zajickova, Z. Kucerova, J. Matejkova, A. Rek, et J. Bursik, «Discussion of important factors in deposition of carbon nanotubes by atmospheric pressure microwave plasma torch», *journal of physics and chemistry of solids*, vol. 68, 2007, p. 738-743.
- [114] S.J. Kyung, Y.H. Lee, C. Kim, J.H. Lee, et G.Y. Yeom, «Field emission properties of carbon nanotubes synthesized by capillary type atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapor deposition at low temperature», *Carbon*, vol. 44, 2006, p. 1530-1534.

- [115] S. Kyung, Y. Lee, C. Kim, J. Lee, et G. Yeom, «Deposition of carbon nanotubes by capillary-type atmospheric pressure PECVD», *Thin Solid Films*, vol. 506, 2006, p. 268-273.
- [116] S.J. Kyung, M. Voronko, Y.H. Lee, C.W. Kim, J.H. Lee, et G.Y. Yeom, «Growth of carbon nanotubes by atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapor deposition using NiCr catalyst», *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, 2007, p. 5378-5382.
- [117] Y.H. Lee, S.J. Kyung, C.W. Kim, et G.Y. Yeom, «Characteristic of carbon nanotubes synthesized by pin-to-plate type atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapor deposition at low temperature», *Carbon*, vol. 44, 2006, p. 807-808.
- [118] K.H. Lee, H.S. Jang, G.Y. Eom, B.J. Lee, D. Burk, L. Overzet, et G.S. Lee, «The enhanced growth of multi-walled carbon nanotubes using an atmospheric pressure plasma jet», *Materials Letters*, vol. 62, 2008, p. 3849-3851.
- [119] T. Nozaki et K. Okazaki, «Carbon Nanotube Synthesis in Atmospheric Pressure Glow Discharge: A Review», *Plasma Processes and Polymers*, vol. 5, 2008, p. 300-321.
- [120] H. Yoshiki, T. Okada, K. Hirai, et R. Hatakeyama, «Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotube Bundles using Atmospheric-Pressure Microplasma», *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, p. 9276-9279.
- [121] J. Chae, M. Li, H. Ki, Y. Kwak, et B. Kim, «Characteristics and thermodynamics of carbon nanotubes synthesized via corona plasma deposition», *The 33rd IEEE International Conference on Plasma Science*, vol. 06CH37759, 2006, p. 468-468.
- [122] N. Jiang, H. Chen, et S. Qian, «A novel reactive gas source and its application to carbon nanotube film deposition», *Chinese Physics Letters*, vol. 22, 2005, p. 161-163.
- [123] L. Mishra, K. Shibata, H. Ito, N. Yugami, et Y. Nishida, «Pulsed corona discharge as a source of hydrogen and carbon nanotube production», *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 32, 2004, p. 1727-1733.
- [124] A. Matsushita, M. Nagai, K. Yamakawa, M. Hiramatsu, A. Sakai, M. Hori, T. Goto, et S. Zaima, «Growth of Carbon Nanotubes by Microwave-excited Non-Equilibrium Atmospheric-Pressure Plasma», *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, vol. 43, 2004, p. 424-425.
- [125] T. Nozaki, Y. Kimura, et K. Okazaki, «Carbon nanotubes deposition in catalytic CVD», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 35, 2002, p. 2779-2784.
- [126] O. Smiljanic, B.L. Stansfield, J.P. Dodelet, A. Serventi, et S. Désilets, «Gas-phase synthesis of SWNT by an atmospheric pressure plasma jet», *Chemical Physics Letters*, vol. 356, 2002, p. 189-193.

- [127] B. Choi, W. Kim, Y. Kim, J. Lee, J. Park, W. Kim, et D. Shin, «Investigation on growth behavior of CNTs synthesized by atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapor deposition system on Fe catalyzed substrate», *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, 2008, p. 4999-5003.
- [128] X. Liang, H. Wang, Y. Liu, B. Chao, et L. Zhou, «Plasma jet assisted synthesis of carbon nanotubes by in-situ bimetallic catalysts», *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*, vol. 20, 2005, p. 250-254.
- [129] Y. Zhang, C. Liu, et M. Zhang, «Carbon black and carbon nano-tubes produced from acetylene using non-thermal plasmas at atmospheric pressure», *Chemistry Letters*, 2000, p. 1204-1205.
- [130] A. Chandrashekar, J. Lee, G. Lee, M. Goeckner, et L. Overzet, «Gas-phase and sample characterizations of multiwall carbon nanotube growth using an atmospheric pressure plasma», *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, vol. 24, 2006, p. 1812-1817.
- [131] T. Nozaki, T. Karatsu, K. Ohnishi, et K. Okazaki, «A pressure-dependent selective growth of single-walled and multi-walled carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition», *Carbon*, vol.48, 2009, p.232-238.
- [132] H. Shirai, T. Kobayashi, et Y. Hasegawa, «Synthesis of silicon nanocones using rf microplasma at atmospheric pressure», *Applied Physics Letters*, vol. 87, 2005, p. 143112.
- [133] A. Atkinson, «Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature», *Reviews of Modern Physics*, vol. 57, 1985, p. 437-470.
- [134] I. Levchenko, K. Ostrikov, D. Mariotti, et V. Švrček, «Self-organized carbon connections between catalyst particles on a silicon surface exposed to atmospheric-pressure  $\text{Ar}^+ \text{CH}_4$  microplasmas», *Carbon*, vol.47, 2009, p.2379-2390.
- [135] I. Levchenko, K. Ostrikov, et D. Mariotti, «The Production of self-organized carbon connections between Ag nanoparticles using atmospheric microplasma synthesis», *Carbon*, vol.47, 2008, p.313-347.
- [136] Y. Shimizu, T. Sasaki, A. Chandra Bose, K. Terashima, et N. Koshizaki, «Development of wire spraying for direct micro-patterning via an atmospheric-pressure UHF inductively coupled microplasma jet», *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, 2006, p. 4251-4256.

- [137] A.C. Bose, Y. Shimizu, D. Mariotti, T. Sasaki, K. Terashima, et N. Koshizaki, «Flow rate effect on the structure and morphology of molybdenum oxide nanoparticles deposited by atmospheric-pressure microplasma processing», *Nanotechnology*, vol. 17, 2006, p. 5976.
- [138] Y. Shimizu, A. Bose, D. Mariotti, T. Sasaki, K. Kirihara, T. Suzuki, K. Terashima, et N. Koshizaki, «Reactive evaporation of metal wire and microdeposition of metal oxide using atmospheric pressure reactive microplasma jet», *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, vol. 45, 2006, p. 8228-8234.
- [139] Y. Shimizu, K. Koga, T. Sasaki, D. Mariotti, K. Terashima, et N. Koshizaki, «Localized deposition of metallic molybdenum particles in ambient air using atmospheric-pressure microplasma», *Microprocesses and Nanotechnology*, 2007, p. 174-175.
- [140] L. Dong, Y. He, Z. Yin, et Z. Chai, «Experimental observation of travelling hexagon patterns in dielectric barrier discharge», *Chinese Physics Letters*, vol. 20, 2003, p. 1524-1526.
- [141] J.G. Eden, S.J. Park, N.P. Ostrom, et K.F. Chen, «Recent advances in microcavity plasma devices and arrays: A versatile photonic platform», *Journal of Physics D, Applied Physics*, vol. 38, 2005, p. 1644-1648.
- [142] K.H. Becker, K.H. Schoenbach, et J.G. Eden, «Microplasmas and applications», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, 2006, p. R55-R70.
- [143] J. Chai, B. Li, et D.Y. Kwok, «Selective surface modification and patterning by a micro-plasma discharge», *Applied Physics Letters*, vol. 86, 2005, p. 034107.
- [144] D. Akinwande, N. Patil, A. Lin, Y. Nishi, et H.P. Wong, «Surface Science of Catalyst Dynamics for Aligned Carbon Nanotube Synthesis on a Full-Scale Quartz Wafer», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, 2009, p. 8002-8008.
- [145] G.D. Nessim, A.J. Hart, J.S. Kim, D. Acquaviva, J. Oh, C.D. Morgan, M. Seita, J.S. Leib, et C.V. Thompson, «Tuning of vertically-aligned carbon nanotube diameter and areal density through catalyst pre-treatment», *Nano Letters*, vol. 8, 2008, p. 3587-3593.
- [146] D.T. Danielson, D.K. Sparacin, J. Michel, et L.C. Kimerling, «Surface-energy-driven dewetting theory of silicon-on-insulator agglomeration», *Journal of Applied Physics*, vol. 100, 2006, p. 083507.
- [147] O. Pierre-Louis, A. Chame, et Y. Saito, «Dewetting of a Solid Monolayer», *Physical Review Letters*, vol. 99, 2007, p. 136101-136101.4.



- [148] G. Arnoult, R.P. Cardoso, T. Belmonte, et G. Henrion, «Flow transition in a small scale microwave plasma jet at atmospheric pressure», *Applied Physics Letters*, vol. 93, 2008, p. 191507.
- [149] G. Arnoult, T. Belmonte, et G. Henrion, «Self-organization of SiO<sub>2</sub>nanodots deposited by chemical vapor deposition using an atmospheric pressure remote microplasma», *Applied Physics Letters*, vol. 96, 2010, p. 101505.
- [150] N. Bowden, A. Terfort, J. Carbeck, et G. Whitesides, «Assembly of mesoscale objects into ordered two-dimensional arrays», *Science*, vol. 276, 1997, p. 233-235.
- [151] B.E. Alaca, H. Sehitoglu, et T. Saif, «Guided self-assembly of metallic nanowires and channels», *Applied Physics Letters*, vol. 84, 2004, p. 4669-4671.
- [152] M. Mozetič, U. Cvelbar, M. Sunkara, et S. Vaddiraju, «A method for the rapid synthesis of large quantities of metal oxide nanowires at low temperatures», *Advanced Materials*, vol. 17, 2005, p. 2138-2142.
- [153] Y. Fu, J. Chen, et H. Zhang, «Synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires by oxidation of iron», *Chemical Physics Letters*, vol. 350, 2001, p. 491-494.
- [154] Z. Chen, U. Cvelbar, M. Mozetic, J. He, et M.K. Sunkara, «Long-range ordering of oxygen-vacancy planes in r-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires and nanobelts», *Chemistry of Materials*, vol. 20, 2008, p. 3224-3228.
- [155] U. Cvelbar, Z. Chen, M. Sunkara, et M. Mozetič, «Spontaneous growth of superstructure  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowire and nanobelt arrays in reactive oxygen plasma», *Small*, vol. 4, 2008, p. 1610-1614.
- [156] Z. Dai, Z. Pan, et Z. Wang, «Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation», *Advanced Functional Materials*, vol. 13, 2003, p. 9-24.
- [157] S. Ren, Y.F. Bai, J. Chen, S.Z. Deng, N.S. Xu, Q.B. Wu, et S. Yang, «Catalyst-free synthesis of ZnO nanowire arrays on zinc substrate by low temperature thermal oxidation», *Materials Letters*, vol. 61, 2007, p. 666-670.



**CHAPITRE 2 :**  
**Etude de la micro-post-**  
**décharge**



## CHAPITRE 2 : Etude de la micro-post-décharge

### Introduction

Les microplasmas (dont une dimension caractéristique est submillimétrique) à pression atmosphérique fonctionnent en général à température modérée, c'est-à-dire proche de la température ambiante (typiquement de 300 à 600 K), et permettent de réaliser des traitements de surface locaux (dépôt de film mince, gravure, fonctionnalisation, contrôle de l'énergie de surface, ...) [1-4] . Dans la métallurgie, certaines applications ont besoin de sources de plasma de dimensions comparables mais fonctionnant à des températures plus élevées, typiquement entre 1000 et 2000 K. Moisan *et al.* [5] ont proposé il y a 15 ans, une source de plasma nommée « Torche à Injection Axiale » travaillant dans cette gamme de température, mais pour des dimensions millimétriques. Le plasma est créé à l'extérieur d'un guide d'ondes au moyen d'un câble coaxial le traversant perpendiculairement et amenant ainsi le champ électrique dans l'atmosphère environnante (contrôlée ou non).

Nous nous proposons maintenant d'étudier une post-décharge micro-onde de taille millimétrique (que nous désignerons abusivement sous le vocable de micro-post-décharge) créée à partir d'un trou percé dans une cavité résonnante présentant à la fois les caractéristiques dimensionnelles et de températures désirées. Le contrôle de l'écoulement de la post-décharge est assuré par le débit total du mélange gazeux choisi pour créer le plasma. L'objectif est ici d'étudier les caractéristiques de la post-décharge dans des conditions différentes : le diamètre de l'orifice, la puissance micro-onde, le débit total du mélange de gaz, sa composition et le confinement de la post-décharge permettant d'assurer une atmosphère contrôlée.

### I. Dispositif expérimental

Un réacteur plasma en cavité résonnante fonctionne de la façon suivante : une onde stationnaire micro-onde est créée au sein de la cavité dont les dimensions ont été définies de manière à ce que la résonance soit atteinte, et obtenir ainsi une amplification du champ électrique. Grâce à un système d'accord, le champ électrique est maximal au centre de la cavité.

Nous plaçons en ce point un tube à décharge dans lequel s'écoulent les gaz. Le champ électrique va accroître l'énergie cinétique des électrons libres du gaz. Quand cette dernière sera suffisamment élevée, les électrons pourront exciter et ioniser le gaz et former ainsi un plasma.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé une cavité résonnante parallélépipédique (*fig. 1*), de dimensions 85x70x43 mm<sup>3</sup>. L'alimentation micro-ondes se fait, via un câble coaxial, sur l'une des faces de la cavité. Pour assurer l'adaptation d'impédance et minimiser la puissance réfléchie, deux cylindres de Teflon® sont montés perpendiculairement à l'arrivée des micro-ondes.

Pour éviter une trop haute élévation de température de la cavité, qui engendrerait des variations de ses dimensions et donc une variation de l'accord, la cavité est refroidie par une circulation d'eau dans des tubes en cuivre soudés sur les parois extérieures.

Le générateur de type GMP 03 KE fourni par SAIREM, délivre dans les conditions d'utilisation courantes de l'étude, une puissance de 70 W à 120 W et ceci à une fréquence de 2,45 GHz.

Le tube à décharge en silice fondue, d'un diamètre extérieur de 30 mm et intérieur de 27 mm, traverse, de part en part, la cavité en son centre. L'extraction d'une post-décharge est rendue possible en perçant un orifice sur une plaque de cuivre, collée sur un des côtés du tube à décharge (*fig. 1*). La taille du trou, percé mécaniquement, est de 400 ou 600 µm. Le flux gazeux sort par ce trou et forme une post-décharge à l'extérieur. Cette post-décharge ne contient que des espèces neutres (pas d'émission d'espèces ionisées, aucune influence de la plaque faiblement polarisée sur la taille du plasma).

Les débits gazeux d'argon et d'oxygène sont contrôlés par deux débitmètres massiques et le débit gazeux total pour cette étude varie entre 0,2 et 5 Nlm (normaux litres par minute ou encore litres par minutes en conditions normales de température et de pression : 273 K et 1 atm). Le plasma est amorcé en utilisant une bobine de Ruhmkorff.

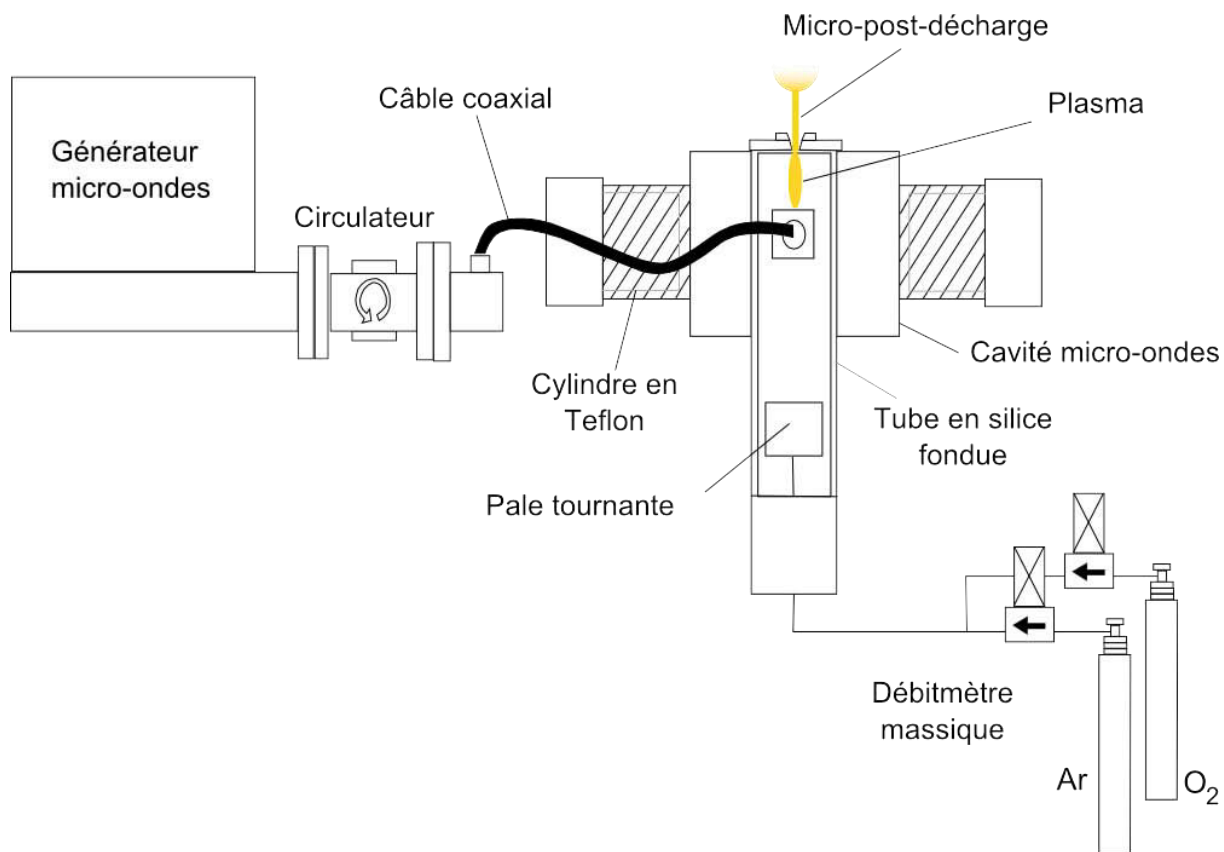


fig. 1 : schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la micro-post-décharge

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

Les gaz que nous avons utilisés sont décrits dans le Tableau 1 (*tab.1*). Certaines impuretés de ces gaz, les traces d'eau par exemple, nous ont été utiles pour la réalisation de nos mesures de température rotationnelle comme nous le verrons par la suite.

Gaz	Pureté (%)	Impuretés (ppm)	
Argon ARCAL 1	Ar 99,997	O <sub>2</sub>	5 ppm
		N <sub>2</sub>	10 ppm
		H <sub>2</sub>	5 ppm
		C <sub>n</sub> H <sub>n</sub>	3 ppm
		H <sub>2</sub> O	3 ppm
		CO <sub>2</sub>	5 ppm
Oxygène Alphagaz 1	>99,995	H <sub>2</sub> O	< 3 ppm
		C <sub>n</sub> H <sub>n</sub>	< 0,5 ppm

tab 1 : Spécifications des gaz utilisés (Données fournisseur)

## II. Etude de la micro-post-décharge

### II.1. Evolution de la forme de la micro-post-décharge

Nous avons pu remarquer que la forme de la micro-post-décharge évoluait avec le débit gazeux total. A faible débit, soit ici 0,48 Nlm, elle ressemble à une fine aiguille lumineuse longue de 10 cm environ. Son diamètre, de  $1,8 \pm 0,1$  mm, a été mesuré par inversion d'Abel d'un profil d'émission de OH à 306 nm. Ce profil a été acquis grâce à une caméra CCD (charge-coupled device) montée sur un spectromètre d'émission optique, ce que nous verrons plus en détail par la suite.

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

Nous obtenons le même phénomène pour l'orifice de 400  $\mu$ m, mais les débits sont plus faibles. Ainsi le jet diverge à partir de 0.3 Nlm (fig.3).

Afin de comprendre l'origine de cette transition, nous avons tout d'abord estimé la température de la micro-post-décharge.



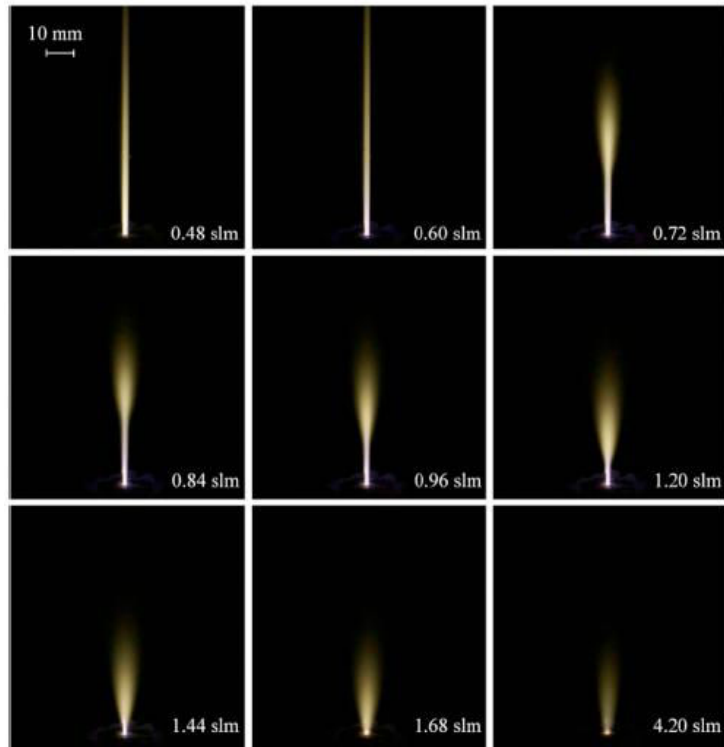


fig. 2 : forme de la micro-post-décharge en fonction du débit total des gaz (Ar : variable – 20 vol.% O<sub>2</sub> – puissance : 70 W – diamètre de sortie des gaz 600 μm)

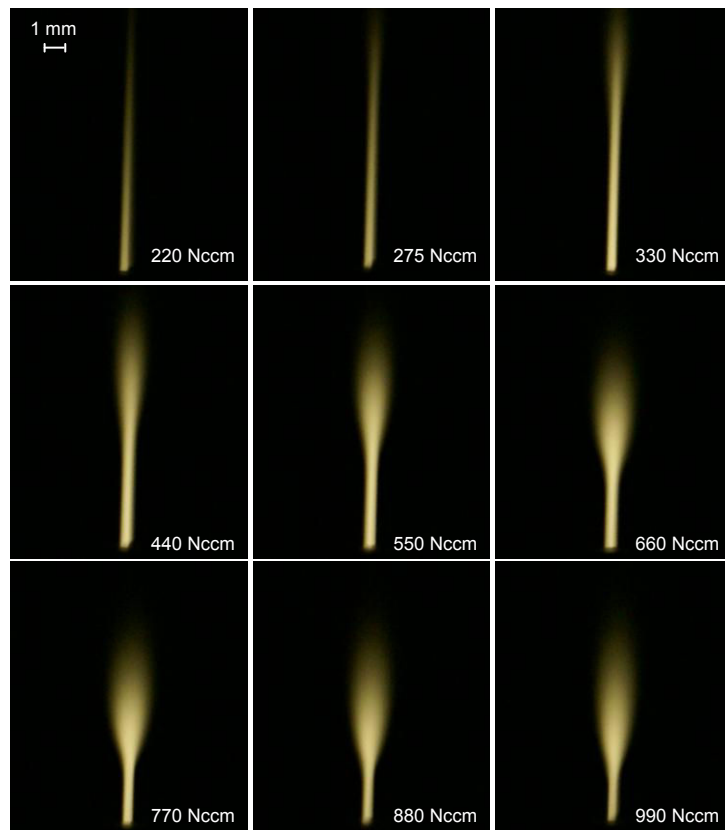


fig. 3 : forme de la micro-post-décharge en fonction du débit total des gaz (Ar : variable – 10 vol.% O<sub>2</sub> – puissance : 70 W – diamètre de sortie des gaz 400 μm)

## II.2. Composition de la micro-post-décharge

Afin de déterminer la température, il est tout d'abord nécessaire de connaître les espèces présentes dans la micro-post-décharge. Pour cela, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie d'émission optique du proche UV jusqu'au proche IR (de 200 à 1000 nm) en utilisant une fibre optique située à proximité du trou de sortie des gaz (fig.1).

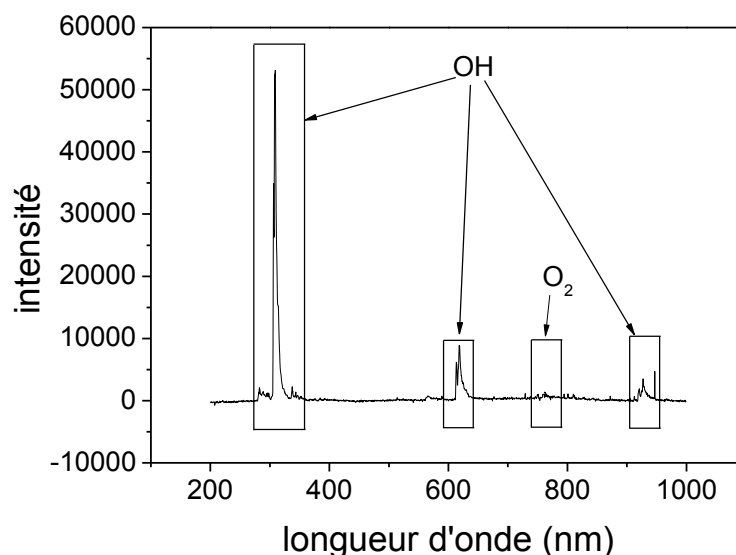


fig.4 : analyse de spectroscopie d'émission optique pour un diamètre de sortie de 600  $\mu\text{m}$ ,  
Ar : 0,5 Nlm - O<sub>2</sub> : 0,1 Nlm - puissance: 70 W

Les analyses de spectroscopie d'émission optique ont été effectuées à l'aide d'un monochromateur Triax 550 Jobin-Yvon, avec un réseau de 100 ou de 1200 traits/mm, selon le cas, et une ouverture de fente de 60  $\mu\text{m}$ , étant le meilleur compromis pour l'appareil entre intensité et résolution.

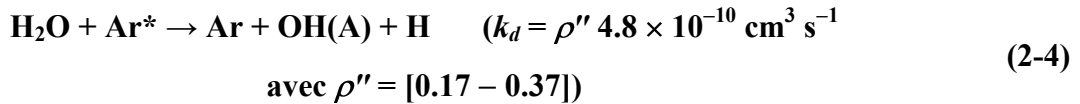
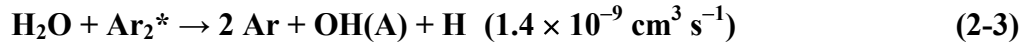
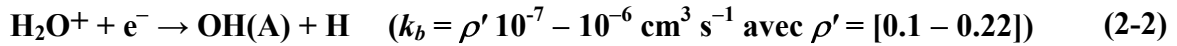
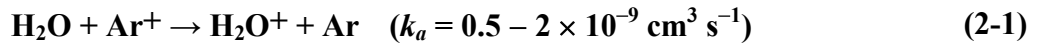
Les mesures de spectroscopie d'émission optique (fig.4) ont mis en évidence la présence des bandes d'émissions du système atmosphérique O<sub>2</sub> ( $b^1\Sigma_g^+$ ,  $v=0$ )  $\rightarrow$  O<sub>2</sub> ( $X^3\Sigma_g^-$ ,  $v=0$ ) à 760 nm, et O<sub>2</sub> ( $b^1\Sigma_g^+$ ,  $v=1$ )  $\rightarrow$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

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

### II.3. Température de la micro-post-décharge

La température rotationnelle d'une molécule est couramment utilisée pour mesurer la température d'un gaz. A la pression atmosphérique, nous considérons que le nombre de collisions entre les molécules est suffisamment important pour que la température du gaz et la température rotationnelle soient en équilibre [6-8].

La température de la micro-post-décharge est déterminée à partir de la température rotationnelle de OH déduite du spectre d'émission du radical [6]. Bien que l'utilisation de ce radical, en présence d'argon notamment, conduise à des estimations incorrectes de la température dès que le vide est assez faible, il en va autrement à la pression atmosphérique. En effet d'après Leblond *et al.* [9], les principaux mécanismes d'excitation de OH à l'origine de la transition observée sont les suivants:



Ainsi, en post-décharge, l'absence de métastables d'argon et de particules chargées ne permet donc pas de modifier l'équilibre des collisions rotationnelles entre les molécules du gaz et cet état. Par ailleurs, l'état OH (A) peut être quenché par Ar et O<sub>2</sub> [10] et possiblement par O, bien qu'il n'y ait pas de données à ce sujet. Toutefois, les sections efficaces de ces processus étant respectivement, pour Ar et O<sub>2</sub>, de 0,047 et de 18 Å<sup>2</sup>, le quenching de OH par ces espèces n'est pas assez fréquent pour modifier significativement l'équilibre rotationnel de la molécule avec ces mêmes espèces lorsque l'on est à haute pression (à la pression atmosphérique, dans le cas particulier de l'azote, 25 collisions suffisent pour atteindre l'équilibre [11]). De plus, Ar et O<sub>2</sub>, contrairement à CO<sub>2</sub> par exemple, ne présentent pas de vitesses de quenching qui dépendent du niveau rotationnel, ce qui n'engendre donc pas de déséquilibre de distribution. Nous pouvons donc conclure qu'à la pression atmosphérique,

l'équilibre thermique entre les différentes espèces est atteint et ainsi, en mesurant la température rotationnelle de OH, nous obtenons la température du gaz.

Nous utilisons la technique du spectre synthétique sur la transition OH ( $A^2\Sigma^+$ ,  $v=0$ )  $\rightarrow$  OH ( $X^2\Pi$ ,  $v=0$ ) à 306 nm [12]. Nous avons donc reconstruit par calcul le spectre de OH en fonction de la température. La température rotationnelle est le résultat de la méthode des moindres carrés entre le spectre expérimental et celui calculé à l'aide des données théoriques de la transition (fig.5).

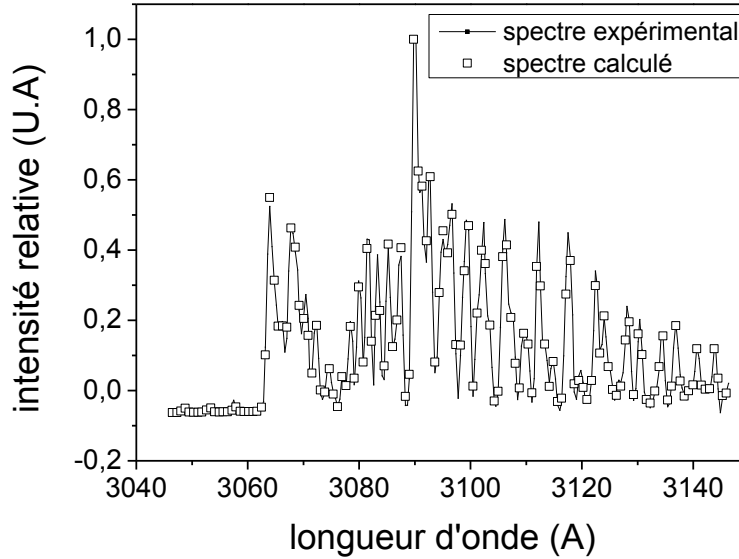


fig.5 : comparaison entre les spectres expérimentaux et théoriques de la transition de OH ( $A^2\Sigma^+$ ,  $v=0$ )  $\rightarrow$  OH ( $X^2\Pi$ ,  $v=0$ ) à 306 nm dans la micro-post-décharge ( $Ar$ : 0.6 Nlm – 20 vol.% $O_2$  – Puissance : 70 W – diamètre de sortie: 600  $\mu$ m – Température : 2000 K  $\pm$  100 K)

L'intensité d'une transition  $I_{nm}$  de l'état supérieur n vers l'état inférieur m est donnée par :

$$I_{nm} = \frac{N_0 A_{nm} g_n h \nu_{nm}}{Q(T_r)} \exp\left(\frac{-E_n}{k_B T_r}\right) \quad (2-5)$$

où  $A_{nm}$  est la probabilité de transition  $n \rightarrow m$  (coefficient d'Einstein),  $h$  est la constante de Planck,  $\nu_{nm}$  est la fréquence du photon émis,  $N_0$  est la concentration totale en molécule,  $Q(T_r)$  est la fonction de partition, dépendante de la température rotationnelle  $T_r$ ,  $g_n$  est le poids statistique du niveau n,  $E_n$  est l'énergie du niveau n et  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

Après linéarisation et en connaissant plusieurs données ( $A_{nm}$ ,  $\nu_{nm}$  et  $E_n$ ) [13-15] nous pouvons alors calculer la température rotationnelle  $T_r$ .

Pour une taille de trou de 600  $\mu$ m, avec une concentration en oxygène constante, nous avons pu voir que lorsque nous augmentons le débit total, deux domaines de température différents apparaissent. A faible débit, la température est élevée (aux alentours de 2000 K).

Lorsque nous augmentons le débit et que nous nous approchons de 1 Nlm, la température diminue brusquement jusque 1200 K dans un milieu confiné, et 1000 K dans un milieu non confiné (fig.6).

Le confinement est obtenu en plaçant au niveau de la sortie des gaz un tube de silice fondue d'un diamètre de 20 mm partiellement bouché, permettant ainsi de maintenir la micro-post-décharge dans une atmosphère contrôlée correspondant au mélange gazeux de l'expérience. L'ouverture est suffisamment importante pour ne pas modifier la pression de la post-décharge. Il permet de diminuer l'interaction entre les espèces énergétiques de la micro-post-décharge et l'atmosphère ambiante, diminuant ainsi les pertes d'énergie, et donc augmentant la température du gaz.

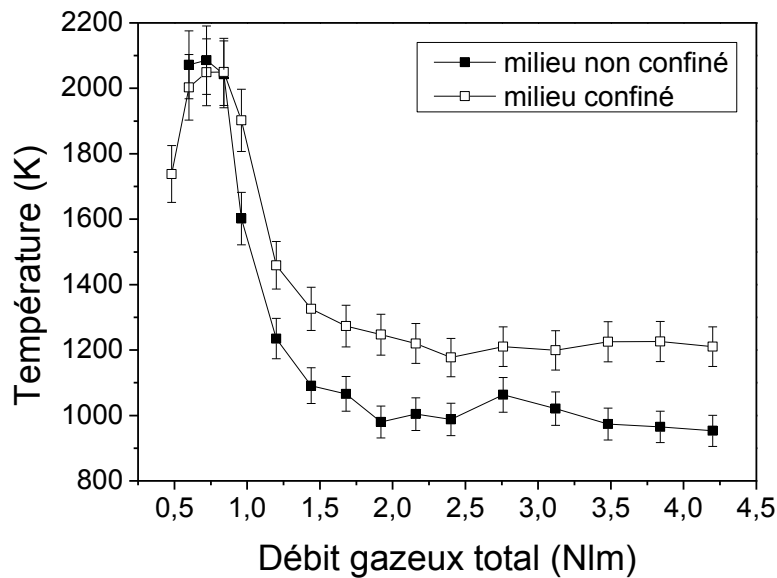


fig.6 : évolution de la température de la micro-post-décharge en fonction du débit gazeux total (mélange Ar – 20 vol.%O<sub>2</sub> – Puissance : 70 W – diamètre de sortie des gaz : 600 μm)

Le débit auquel se produit la transition entre les hautes et basses températures dépend de la taille du trou de sortie, car pour un trou de 400 μm, nous observons que cette transition apparaît à un débit total plus faible de 0,6 Nlm. Dans des conditions de mélange de gaz et de puissance identiques, les températures diminuent de 200 K environ (fig.7) uniquement en changeant la taille du trou de sortie des gaz.

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

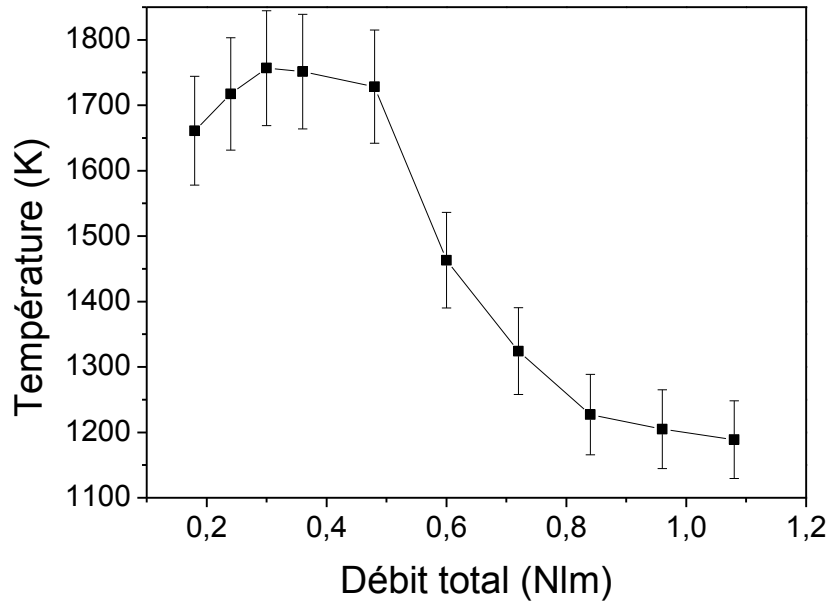


fig.7 : évolution de la température de la micro-post-décharge en fonction du débit gazeux total en milieu non confiné (mélange Ar – 20 vol.%O<sub>2</sub> – Puissance : 70 W – diamètre de sortie des gaz : 400 μm)

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

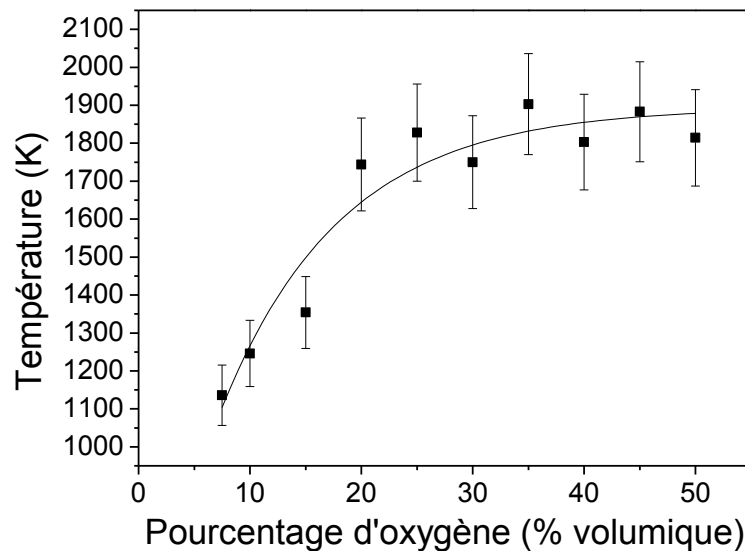


fig.8 : évolution de la température de la micro-post-décharge en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange (mélange Ar-O<sub>2</sub> – débit total : 0.4 Nlm – Puissance : 70 W – diamètre de sortie des gaz : 400 μm)

De plus, nous nous sommes intéressés à l'évolution radiale de la température au sein de la micro-post-décharge, ceci à l'aide de l'acquisition de spectres d'émission en imagerie CCD. Après l'acquisition des spectres, et la reconstruction de l'image par inversion d'Abel (fig.9), nous obtenons l'évolution radiale de la température au sein de la micro-post-décharge (fig.10).

Nous pouvons voir une température constante de 1750 K à l'intérieur du jet, c'est-à-dire de 0 à 1 mm, puis une chute rapide dans la zone en bordure de jet jusqu'à 1300 K sur 200  $\mu\text{m}$ . Au delà de ce diamètre, l'intensité lumineuse de la post-décharge devient trop faible pour nous permettre d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant et de déterminer ainsi la température.

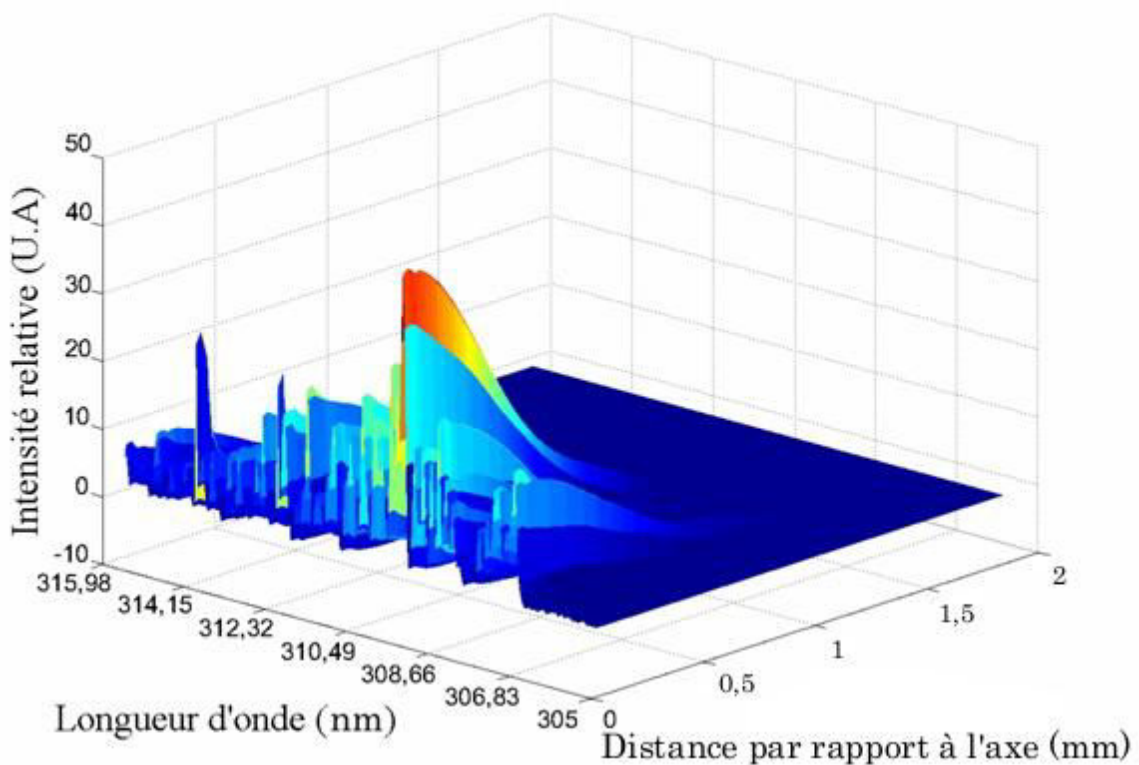


fig.9 : reconstitution après inversion d'Abel des spectres d'émission optique de la transition  $OH (A^2\Sigma^+, v=0) \rightarrow OH (X^2\Pi, v=0)$  à 306 nm, pour un diamètre de 600  $\mu\text{m}$ , mélange gazeux :  $Ar : 0,5 \text{ Nlm} - O_2 : 0,05 \text{ Nlm}$ , puissance : 120 W

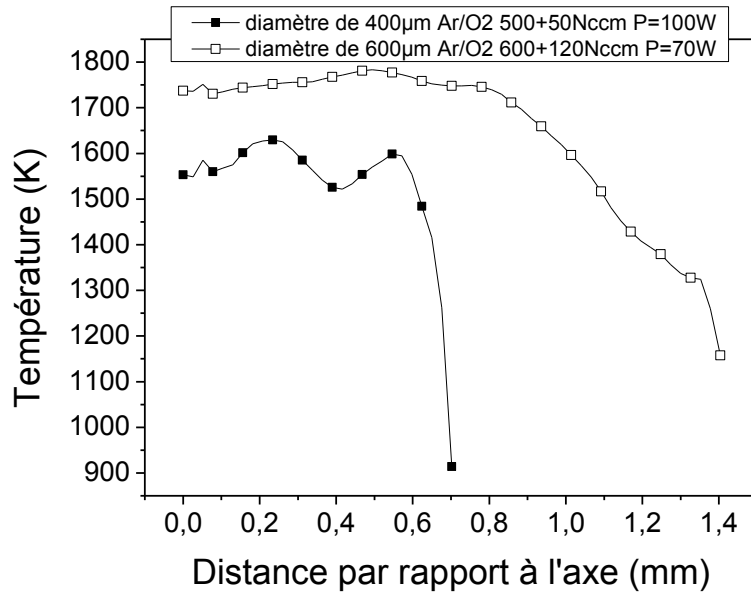


fig.10 : résolution radiale de la température au sein de la micro-post-décharge pour différentes conditions expérimentales

L'évolution de la température dans le sens de l'écoulement de la post-décharge a aussi été mesurée en fonction de la distance par rapport au trou de sortie des gaz. La mesure a été faite de la même manière que précédemment. Les résultats pour chaque taille de trou (fig.11 et fig.12) montrent que la température chute progressivement de la sortie des gaz vers l'extrémité de la micro-post-décharge. De plus, nous pouvons voir que la température s'élève en augmentant la concentration d'oxygène dans le mélange gazeux.

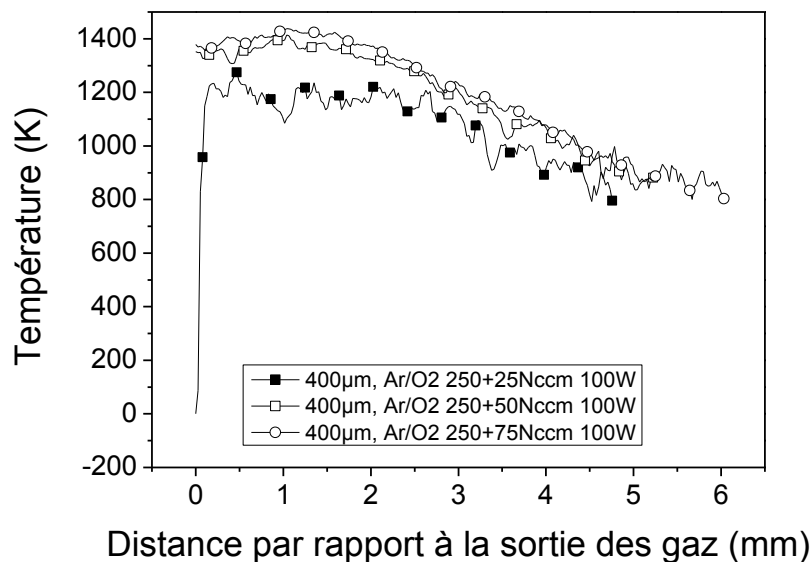


fig.11 : résolution le long de l'écoulement gazeux de la température de la micro-post-décharge à travers un trou de 400 µm pour différentes conditions expérimentales



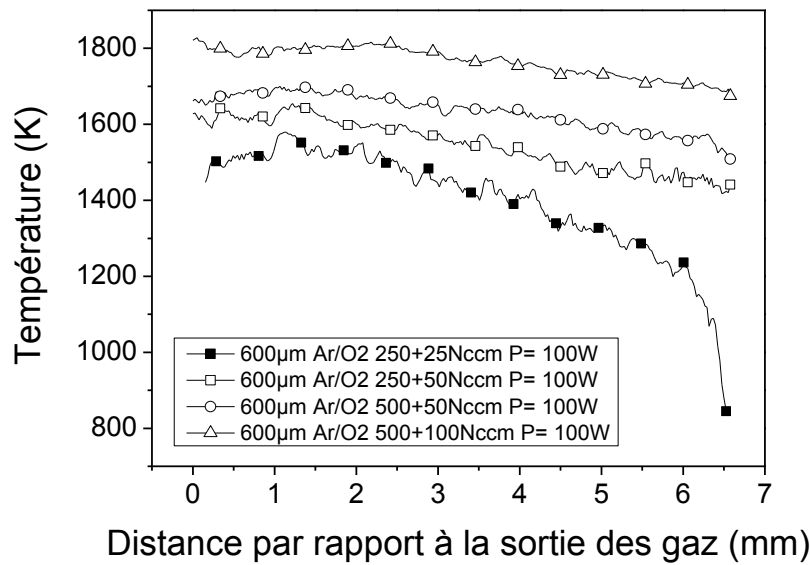


fig.12 : résolution le long de l'écoulement gazeux de la température de la micro-post-décharge à travers un diamètre de 600 µm pour différentes conditions expérimentales

#### II.4. Écoulement laminaire / turbulent

Pour comprendre maintenant l'évolution de la forme de la micro-post-décharge, nous avons tracé le nombre de Reynolds en fonction du débit gazeux total (fig.13 et fig.14) et des températures mesurées précédemment à partir de la relation suivante :

$$Re = \frac{4 \times Q \times M \times P}{\mu(T) \times \pi \times D \times R \times T} \quad (2-6)$$

avec :

Q le débit total gazeux exprimé en m<sup>3</sup>/s

M la masse molaire en kg/mol ( ici 38,3576.10<sup>-3</sup> kg/mol à 20% d'O<sub>2</sub>)

P la pression (ici la pression atmosphérique de 101325 Pa)

T la température en Kelvin

R la constante des gaz parfaits (J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)

D le diamètre du trou en m

μ la viscosité dynamique du mélange gazeux en Pa.s, dépendante de la température.

Elle est décrite en fonction de la température par l'équation suivante [16] :

$$\mu = 2.74788 \times 10^{-6} + 7.08914 \times 10^{-8} \times T^{-2} .60468 \times 10^{-11} T^2 + 5.35566 \times 10^{-15} \times T^3 \quad (2-7)$$

L'accroissement linéaire du nombre de Reynolds ( $Re$ ) montre que l'hydrodynamique de la micro-post-décharge est complètement contrôlée par le débit gazeux total. Nous pouvons voir la transition vers un régime turbulent apparaître lorsque  $Re$  est voisin de 2000, et quand le débit total est supérieur à 1,5 Nlm.

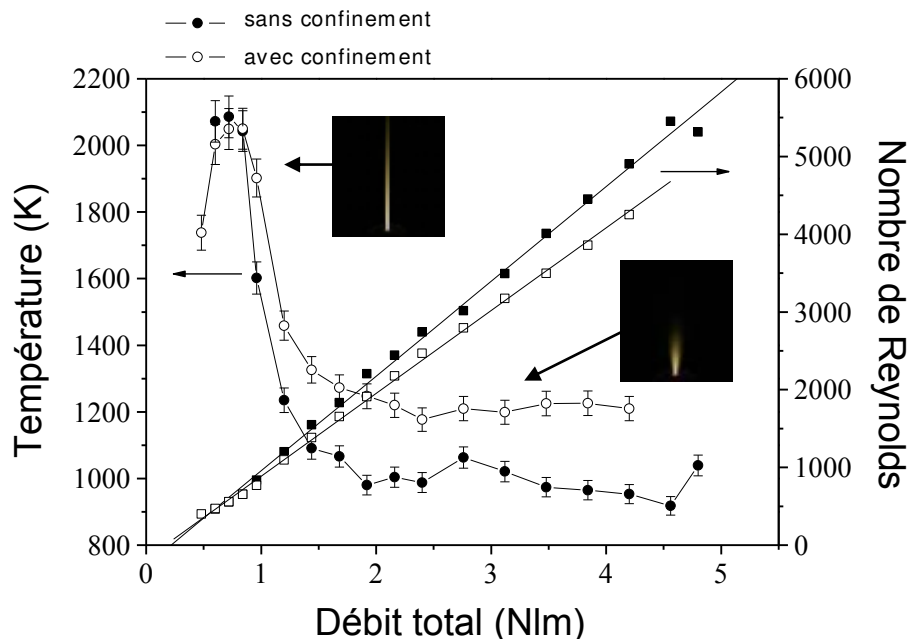


fig.13 : variation du nombre de Reynolds pour des températures données de la micro-post-décharge en fonction du débit gazeux total (Ar : variable – 20 vol.%O<sub>2</sub> – puissance : 70 W – diamètre de sortie des gaz : 600 μm)

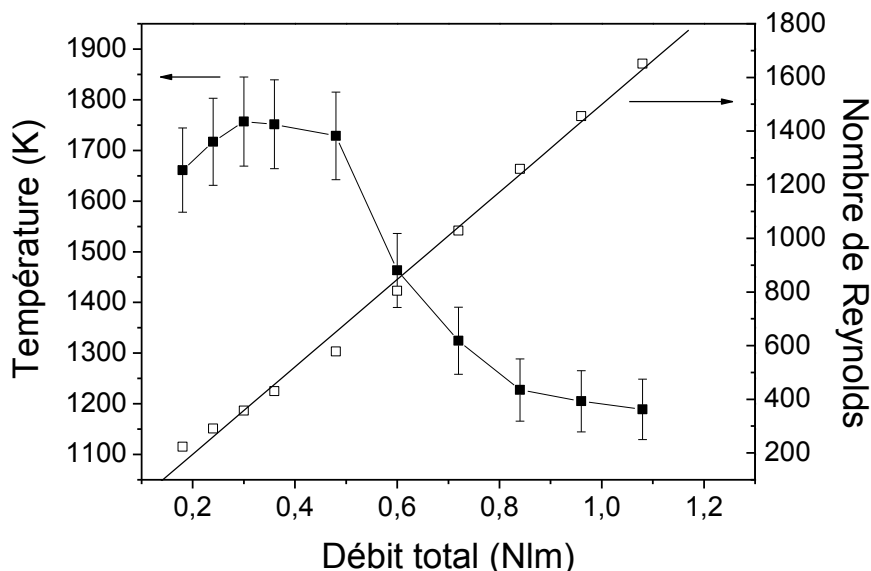


fig.14 variation du nombre de Reynolds pour des températures données de la micro-post-décharge en fonction du débit gazeux total (Ar : variable – 20 vol.%O<sub>2</sub> – puissance : 70 W – diamètre de sortie des gaz : 400 μm)

Nous avons également estimé la vitesse  $v$  de sortie des gaz en fonction du débit total (fig.15 et fig.16) à partir de la relation suivante :

$$v = \frac{\mu(T) Re}{\rho D} \quad (2-8)$$

$\mu$  la viscosité dynamique du mélange gazeux en Pa.s, dépendant de la température

$D$  le diamètre du trou en m

$Re$  le nombre de Reynolds, sans unité

$\rho$  la masse volumique exprimée en  $\text{kg.m}^{-3}$

Dans ces conditions et pour le trou de sortie de  $600 \mu\text{m}$ , vers  $2,5 \text{ Nlm}$ , la vitesse du jet devient supérieure à la vitesse du son.

La vitesse du son est calculée d'après l'équation des gaz parfaits, de la manière suivante :

$$v_s = \sqrt{\frac{5RT}{3M}} \quad (2-9)$$

Pour le trou de  $400 \mu\text{m}$ , les conditions ne nous ont pas permis d'atteindre le régime supersonique. En effet, la pression augmente suffisamment dans le tube de silice ( $<1,1 \text{ bar}$ ), pour vaincre la force de serrage du système d'injection des gaz qui assure l'alimentation du plasma. Nous n'avons donc pas été en mesure dans cette configuration de travailler avec des débits totaux supérieurs à  $1.1 \text{ Nlm}$ .

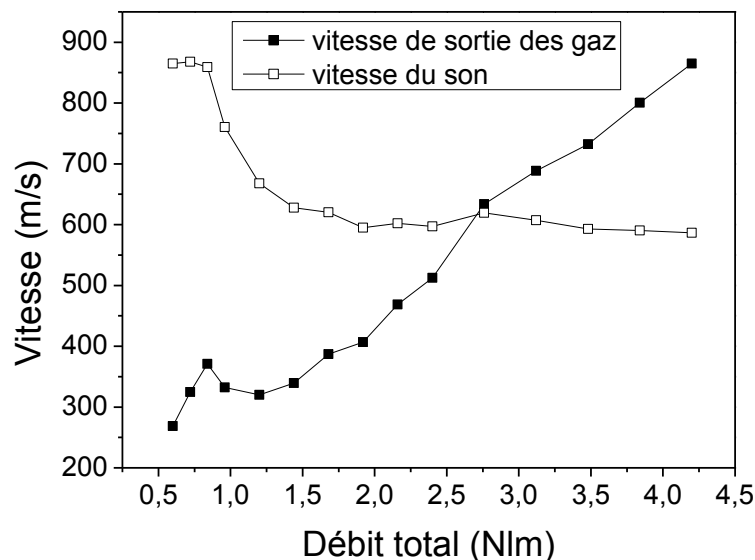


fig. 15 : variation de la vitesse de sortie des gaz et de la vitesse du son de ces mêmes gaz en fonction du débit gazeux total (mélange Ar – 20 vol.%O<sub>2</sub> – puissance : 70 W – diamètre de sortie des gaz : 600  $\mu\text{m}$ )

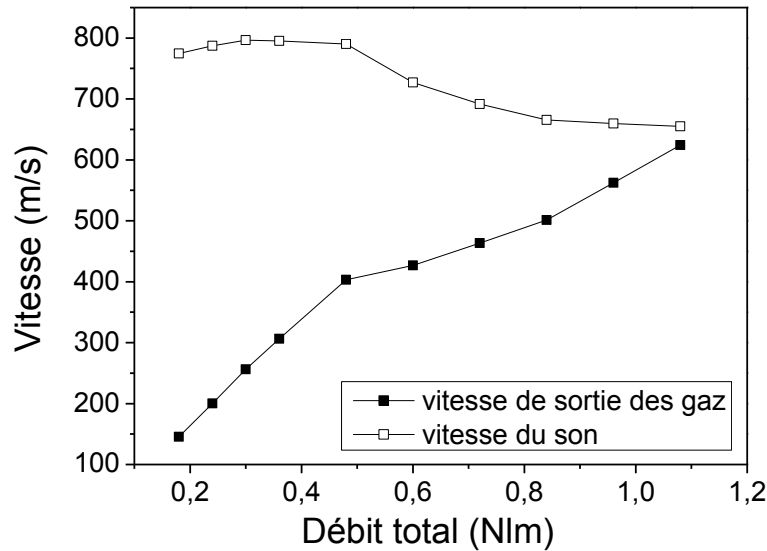


fig. 16 : variation de la vitesse de sortie et de la vitesse du son en fonction du débit gazeux total (mélange Ar variable – 20 vol.%O<sub>2</sub> – puissance : 70 W – diamètre de sortie des gaz : 400 μm)

Au final nous avons donc trois régimes d'écoulement différents pour cette micro-post-décharge :

- un régime laminaire à bas débit pour un nombre de Reynolds inférieur à 2000
- un régime turbulent et supersonique à haut débit, à partir de 2,5 Nlm
- un régime turbulent et transsonique à débit intermédiaire, entre 1,5 Nlm et 2,5 Nlm

Pour le trou de 400μm, nous avons un régime laminaire à bas débit pour un nombre de Reynolds inférieur à 2000, soit un débit total inférieur à 1 Nlm

## II.5. Diminution du diamètre du jet par recombinaison sur les parois de l'orifice

Dans l'optique de diminuer le diamètre de la micro-post-décharge, des simulations de l'écoulement ont été faites par CFD (Computational Fluid Dynamics). Dans cette approche, nous avons simplifié le problème en faisant les hypothèses suivantes :

- Les forces de convection naturelle sont considérées comme négligeables.
- La température à l'infini de la sortie des gaz est prise égale à 300 K

Les équations de Navier Stokes, en 2D compressible pour des nombres de Reynolds moyens, sont résolues à l'état stationnaire par le logiciel commercial CFD FLUENT 6.3 d'ANSIS®.

Les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de la chaleur sont :

$$\begin{aligned} \sum_i \nabla \cdot (\rho \vec{v} \omega_i - D_{i,m} \rho \vec{\nabla} \omega_i) &= 0 \\ \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) + \nabla \cdot \vec{\tau} &= -\vec{\nabla} P + \rho \vec{g} \\ \nabla \cdot (\rho \vec{v} C_p T - \lambda \vec{\nabla} T) &= 0 \end{aligned} \quad (2-10)$$

avec  $\rho$  la densité en  $\text{kg/m}^3$ ,  $v$  la vitesse en  $\text{m/s}$ ,  $P$  la pression en Pa,  $\tau$  le tenseur des contraintes en  $\text{kg/m/s}^2$ ,  $C_p$  la capacité calorifique en  $\text{J/kg/K}$ ,  $\omega_i$  la fraction massique de l'espèce  $i$ ,  $D_i$  le coefficient de diffusion laminaire de l'espèce  $i$  dans le mélange et  $\lambda$  la conductivité thermique en  $\text{W/m/K}$ . Le système est clos par la loi des gaz parfaits. La chimie est décrite en ajoutant la réaction bilan suivante :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}_i \omega_i) - \nabla \cdot (D_{i,m} \vec{\nabla} \omega_i) = R_i \quad (2-11)$$

avec  $R_i$  le taux de production de l'espèce  $i$  par réaction chimique. Les espèces et les propriétés du mélange gazeux sont déterminées par la théorie cinétique des gaz et les coefficients de Lennard-Jones rapportés dans le tableau suivant :

Espèce	$\zeta$ (Å)	$\epsilon/k$ (K)
Ar-Ar	3,432	122,4
	3,350	141,5
	3,350	143,2
O <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	3,433	113,0
	3,950	135,0
	3,407	121,1
	3,428	117,5
O-O <sub>2</sub>	2,33	154,0
O-O	2,33	154,0

Tab.2 : coefficient de Lennard-Jones des différentes espèces

Nous avons utilisé un maillage irrégulier de 26 080 nœuds et pris comme conditions limites les paramètres suivants :

- le débit massique totale à la surface est de  $48 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ .
- à l'entrée du plasma, la pression partielle volumique d'O<sub>2</sub> est fixée à 10%.
- la concentration d'oxygène atomique à l'entrée de la buse a été fixée à  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .
- les interfaces solide-fluide sont considérées comme isolées et sans glissement.
- la température des gaz à l'entrée est fixée à 1450 K.

Les réactions de surface sont soit négligées, soit mises en place avec une vitesse infinie et une probabilité de réaction égale à 1, le transport de matière devenant ainsi le paramètre limitant des réactions de surface.

Ces dernières sont issues de la recombinaison des atomes d'oxygène en phase gazeuse selon la réaction à trois corps suivante :



avec  $M$  le troisième corps ( $M=Ar$  ou  $O_2$ ).

Les constantes de réaction du processus sont :

$$k_{O_2} = 1.48 \times 10^{-32} \exp\left(\frac{298}{T_g}\right)$$

$$k_{Ar} = 5.21 \times 10^{-35} \exp\left(\frac{900}{T_g}\right) \quad (2-13)$$

avec  $k_i$  la constante de réaction de l'élément  $i$  en  $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$  et  $T_g$  la température du gaz en K.

La simulation indique qu'il est possible de diminuer le diamètre de la post-décharge en augmentant la recombinaison de l'oxygène atomique sur les parois (fig.17). En effet, en supposant une vitesse infinie de recombinaison de l'oxygène atomique sur la paroi de l'orifice de sortie des gaz, nous voyons que la hauteur à mi-largeur diminue significativement par rapport à la simulation sans recombinaison (fig.18).

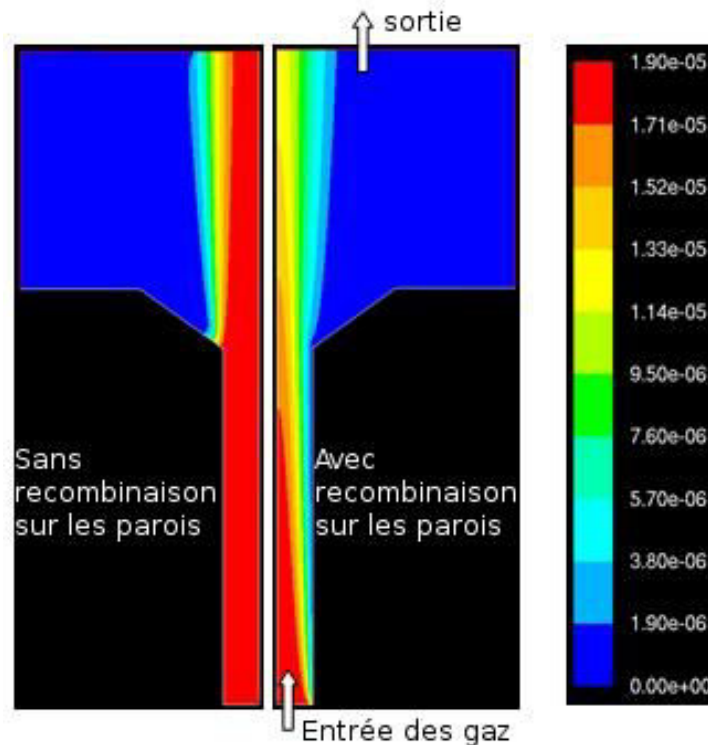


fig.17 : fraction molaire simulée en oxygène atomique

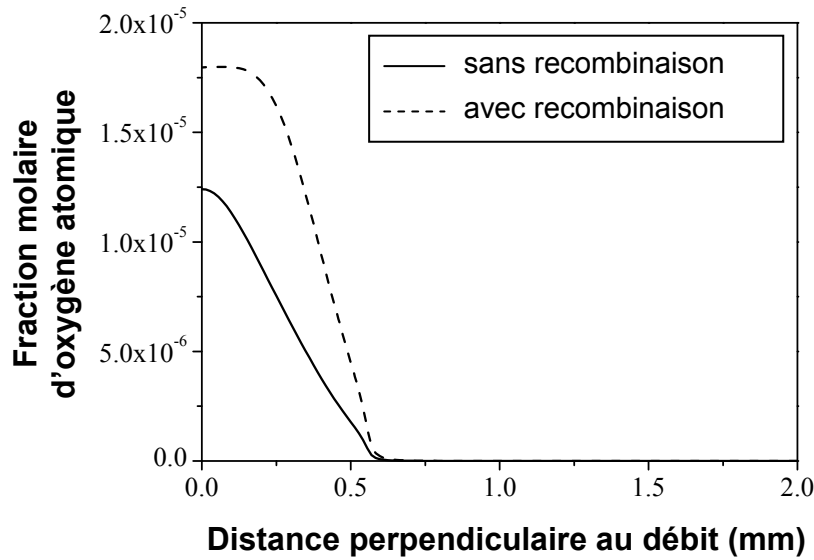


fig.18 : profil de la fraction molaire en oxygène atomique après la buse de sortie des gaz

Pour augmenter artificiellement le taux de recombinaison sur les parois, nous avons fait varier l'épaisseur  $e$  de la buse de sortie des gaz comme cela est décrit figure 19 (fig.19).

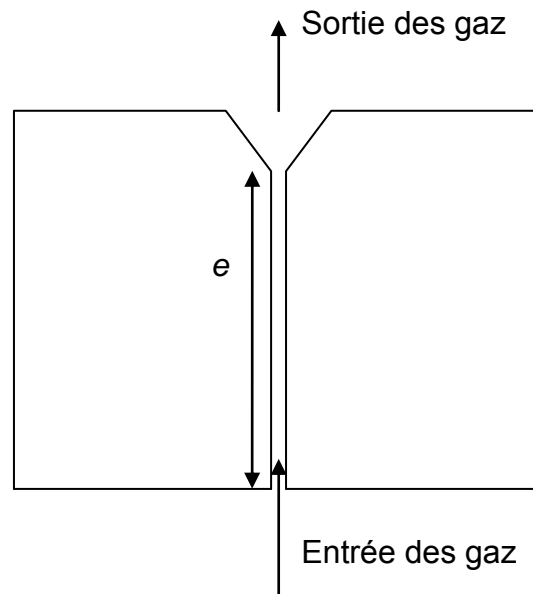


fig.19 : représentation schématique d'une coupe transverse de la buse de sortie des gaz

Différentes buses pour un orifice de  $600 \mu\text{m}$  ont donc été réalisées mécaniquement avec des épaisseurs  $e$  de 2 mm, 5 mm, 8 mm et 10 mm. La réalisation de buses pour des épaisseurs supérieures n'a pas été possible avec les moyens mécaniques dont nous disposons.

Nous avons donc mesuré le diamètre de la post-décharge pour ces différentes buses (fig.20) et nous avons pu observer qu'il diminue nettement en augmentant l'épaisseur  $e$ .

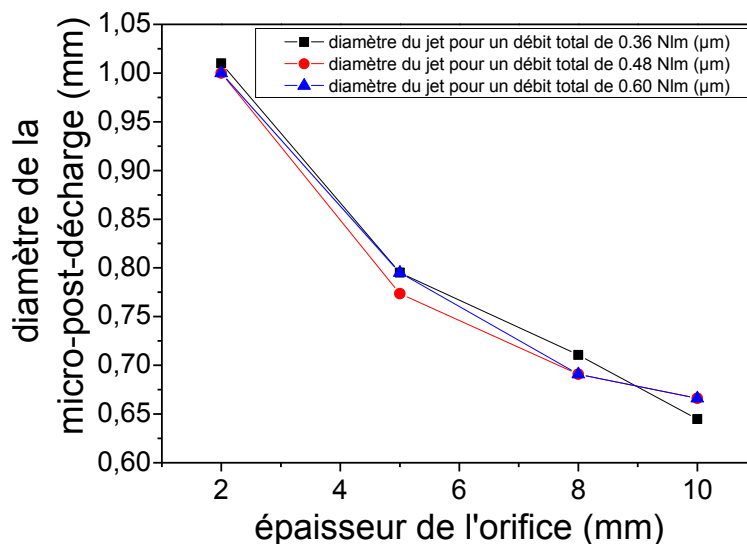


fig.20 : évolution du diamètre de la post-décharge en fonction de l'épaisseur  $e$  de l'orifice

Nous avons réalisé l'extrapolation de ces données par une exponentielle décroissante de la forme  $y = A_1 \exp(-x/t_1) + y_0$  (fig.21). Nous constatons que le diamètre de la post-décharge tend clairement vers le diamètre de l'orifice de sortie des gaz mais ne passe pas en dessous, comme nous l'envisagions avec la simulation.

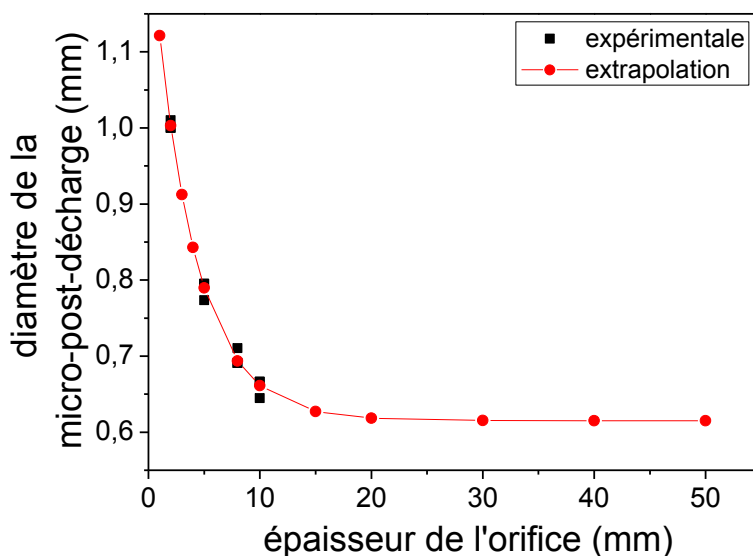


fig.21 : extrapolation du diamètre de la post-décharge en fonction de l'épaisseur  $e$  de l'orifice

La recombinaison des espèces actives sur les parois ne suffisant pas à expliquer le comportement de la post-décharge et notamment le palier vers lequel le diamètre semble tendre expérimentalement, nous avons donc envisagé un autre phénomène. En effet, il existe lors de l'écoulement d'un fluide dans un tube, une distance caractéristique, appelée longueur d'entrée et notée  $L_e$ , à partir de laquelle le profil de vitesse se stabilise et est pleinement développé (fig.22).



Avant cette distance, nous sommes donc dans un domaine encore transitoire où les vitesses sur les bords de l'écoulement sont encore importantes et entraîneront un élargissement du faisceau à la sortie du tube.

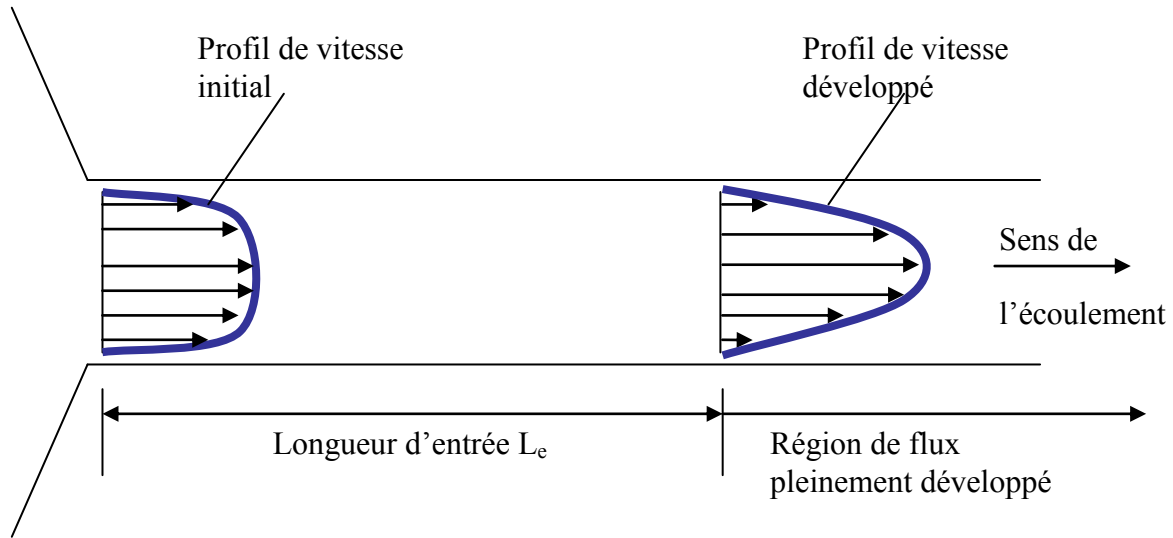


fig.22 : représentation schématique de la longueur d'entrée  $L_e$  dans un tube

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons calculé la longueur d'entrée  $L_e$  nécessaire à l'établissement d'un profil de vitesse pleinement développé. La longueur d'entrée est définie par :

$$\frac{L_e}{d} \approx 0.06Re \quad (2-14)$$

avec  $d$  le diamètre du tube et  $Re$  le nombre de Reynolds.

Nous obtenons donc pour un orifice de 600  $\mu\text{m}$  et un nombre de Reynolds de 1200 (voir fig.13) une longueur d'entrée de 43,2 mm. Cette longueur est bien au dessus de l'épaisseur  $e$  de nos orifices, ce qui pourrait expliquer le comportement du diamètre de notre post-décharge. La simulation de l'écoulement prenant en compte la recombinaison des espèces sur les parois du tube se révèle inexacte. L'hypothèse de recombinaison infiniment rapide sur les parois est clairement trop sévère, même sur du cuivre, connu pour être très recombinaison.

## Conclusion

Nous venons de voir que cette micro-post-décharge est vraiment singulière par sa forme et sa température. Elle se distingue nettement des autres sources plasma à pression atmosphérique à petite échelle par son comportement, qui peut être modifié simplement en variant le débit total des gaz, et qui peut être résumé de la manière suivante :

- un écoulement laminaire conduisant à une micro-post-décharge fine et à température élevée, ceci pour des débits faibles
- un écoulement turbulent conduisant à une micro-post-décharge en panache et à des températures plus faibles, ceci pour des débits plus importants

Maintenant que nous comprenons mieux cette micro-post-décharge, notamment les différents paramètres pouvant influencer sa forme et sa température, nous pouvons nous pencher sur ses possibles applications. Nous allons envisager son utilisation dans le domaine des dépôts chimiques en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition"). Nous avons vu au chapitre 1 l'intérêt d'un tel procédé pour réaliser des revêtements localisés.

Nous allons donc étudier le dépôt de  $\text{SiO}_x$  à l'aide de cette micro-post-décharge en utilisant comme précurseur l'hexamethyldisiloxane (HMDSO) –  $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}$ , un composé organosilicié très utilisé dans le domaine de la PECVD.

## Références

- [1] A. Holländer et L. Abhinandan, «Localized deposition by  $\mu$ -jet-CVD», *Surface and Coatings Technology*, vol. 174, 2003, p. 1175–1177.
- [2] T. Ichiki, Y. Sugiyama, R. Taura, T. Koidesawa, et Y. Horiike, «Plasma applications for biochip technology», *Thin Solid Films*, vol. 435, 2003, p. 62–68.
- [3] D. Mariotti, V. Svrcek, et D. Kim, «Self-organized nanostructures on atmospheric microplasma exposed surfaces», *Applied Physics Letters*, vol. 91, 2007, p. 183111.
- [4] G. Arnoult, T. Belmonte, et G. Henrion, «Self-organization of SiO<sub>2</sub> nanodots deposited by chemical vapor deposition using an atmospheric pressure remote microplasma», *Applied Physics Letters*, vol. 96, 2010, p. 101505.
- [5] M. Moisan, G. Sauve, Z. Zakrzewski, et J. Hubert, «An atmospheric pressure waveguide-fed microwave plasma torch: The TIA design», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 3, 1994, p. 584-592.
- [6] S.Y. Moon et W. Choe, «A comparative study of rotational temperatures using diatomic OH, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub><sup>+</sup> molecular spectra emitted from atmospheric plasmas», *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 58, 2003, p. 249–257.
- [7] S. Pellerin, J. Cormier, F. Richard, K. Musiol, et J. Chapelle, «A spectroscopic diagnostic method using UV OH band spectrum», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 29, 1996, p. 726-739.
- [8] A. Ricard, L. St-Onge, H. Malvos, A. Gicquel, J. Hubert, et M. Moisan, «Torche à plasma à excitation micro-onde : deux configurations complémentaires», *J. Phys. III France*, vol. 5, Août. 1995, p. 1269-1285.
- [9] J. Leblond, F. Collier, F. Hoffbeck, et P. Cottin, «Kinetic study of high-pressure Ar-H<sub>2</sub>O mixtures excited by relativistic electrons», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 74, 1981, p. 6242-6255.
- [10] I. Wysong, J. Jeffries, et D. Crosley, «Quenching of a  $^2\Sigma^+$  OH at 300 K by several colliders», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 92, 1990, p. 5218-5222.
- [11] P. Jain, «Rotational collision number for nitrogen», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 13, 1980, p. 25-28.

- [12] Cardoso R P, «Plasma micro-ondes en cavité résonnante à la pression atmosphérique: étude des plasmas d'hélium et applications au traitement des matériaux», Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007.
- [13] C. G. Parigger, G. Guan, et J. O. Hornkohl, « Measurement and analysis of OH emission spectra following laser-induced optical breakdown in air », *Applied Optics*, vol. 42, n°. 30, 2003, p 5986-5991.
- [14] D. H. Plemmons, C. Parigger, J. W. L. Lewis, et J. O. Hornkohl, « Analysis of Combined Spectra of NH and N2 », *Applied Optics*, vol. 37, n°. 12, 1998, p. 2493-2498.
- [15] D. H. Plemmons, C. Parigger, J. W. L. Lewis, et J. O. Hornkohl, « Analysis of Combined Spectra of NH and N2 », *Applied Optics*, vol. 37, n°. 12, 1998, p. 2493-2498.
- [16] Bronkhorst, «Fluidat® ont the Net.»

# **CHAPITRE 3 :**

## **Micro-dépôt CVD**



## CHAPITRE 3 : Micro-dépôt CVD

### Introduction

La fabrication de nano-objets assistée par plasma est l'une des approches les plus étudiées pour la production de nombreux matériaux nanostructurés et de nanodispositifs [1-7]. Récemment, la nanofabrication assistée par microplasma à la pression atmosphérique a démontré une remarquable capacité de promouvoir des phénomènes d'auto-organisation [8-11].

L'auto-organisation peut être définie comme l'assemblage spontané de molécules conduisant à créer des nanostructures. Elle est possible sous certaines conditions, en appliquant par exemple des sources d'énergie extérieures comme un champ électrique. Ainsi, dans les procédés d'oxydation où les espèces chargées jouent un rôle important, la présence de champs électromagnétiques permet d'organiser la croissance des nanostructures [12].

Dans ce chapitre nous allons étudier les différents procédés de dépôts obtenus en utilisant le dispositif expérimental présenté dans le chapitre précédent. Nous analyserons la composition de ces dépôts, leur vitesse de croissance ainsi que leur morphologie. Puis nous regarderons plus précisément les différentes structures qu'il est possible d'obtenir. Et pour finir, nous présenterons une étude en spectroscopie Raman des dépôts obtenus nous donnant des informations sur les contraintes présentes dans le film et sur la nature des liaisons chimiques formées.

### I. Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé (*fig.1*) est globalement le même que celui vu dans le chapitre précédent. Afin de faciliter les expériences, les conditions expérimentales de la micro-post-décharge ont été fixées de la manière suivante : Puissance micro-onde : 70 W - Débit des gaz : Ar=0,25 Nlm, O<sub>2</sub>=0,025 Nlm - Trou de sortie des gaz : 400 μm.

Quelques ajouts ont été faits au dispositif plasma pour pouvoir déposer de la silice en utilisant de l'héxaméthylsiloxane comme précurseur. Le substrat, une pièce circulaire d'acier inoxydable d'un diamètre de 25 mm et d'une épaisseur de 5 mm, est posé au dessus de la sortie des gaz, au niveau de la micro-post-décharge, sur un support en quartz de hauteur variable (2,8 mm, 6 mm, 8 mm et 12 mm).

Nous avons donc ajouté un système d'injection d'HMDSO au niveau de la micro-post-décharge. En effet, un débit d'argon contrôlé par un débitmètre massique entre 0 et 30 Ncm passe par un bain d'HMDSO liquide thermostaté à 298 K. Ce débit entraîne la vapeur saturante d'HMDSO qui est ensuite diluée dans un second débit d'argon de 0,2 Nlm. Le mélange Ar/HMDSO ainsi formé va donc être entraîné jusqu'à un injecteur parallélépipédique ayant une ouverture de 1 mm x 10 mm.

Le débit d'HMDSO injecté est calculé comme suit :

$$D_{HMDSO} = \frac{P_{HMDSO}}{P_{tot}} \times D_{Ar} = \frac{\exp\left(\frac{-43.5742 \times 10^2}{T} + 18.6341\right)}{P_{tot}} \times D_{Ar} = 0.055 \times D_{Ar} \quad (3-1)$$

Avec  $D_{HMDSO}$  le débit d'HMDSO à la sortie de l'injecteur,  $D_{Ar}$  le débit d'argon dans le bulleur,  $T$  la température du bain thermostaté et  $P_{tot}$  la pression dans le bulleur (ici  $P_{tot} = 101325,01$  Pa).

L'injecteur et le substrat sont positionnés de manière bien spécifique comme décrit sur la figure 1 (fig.1). Les temps de dépôt varient entre 1 s et 30 s en fonction des conditions de l'expérience.

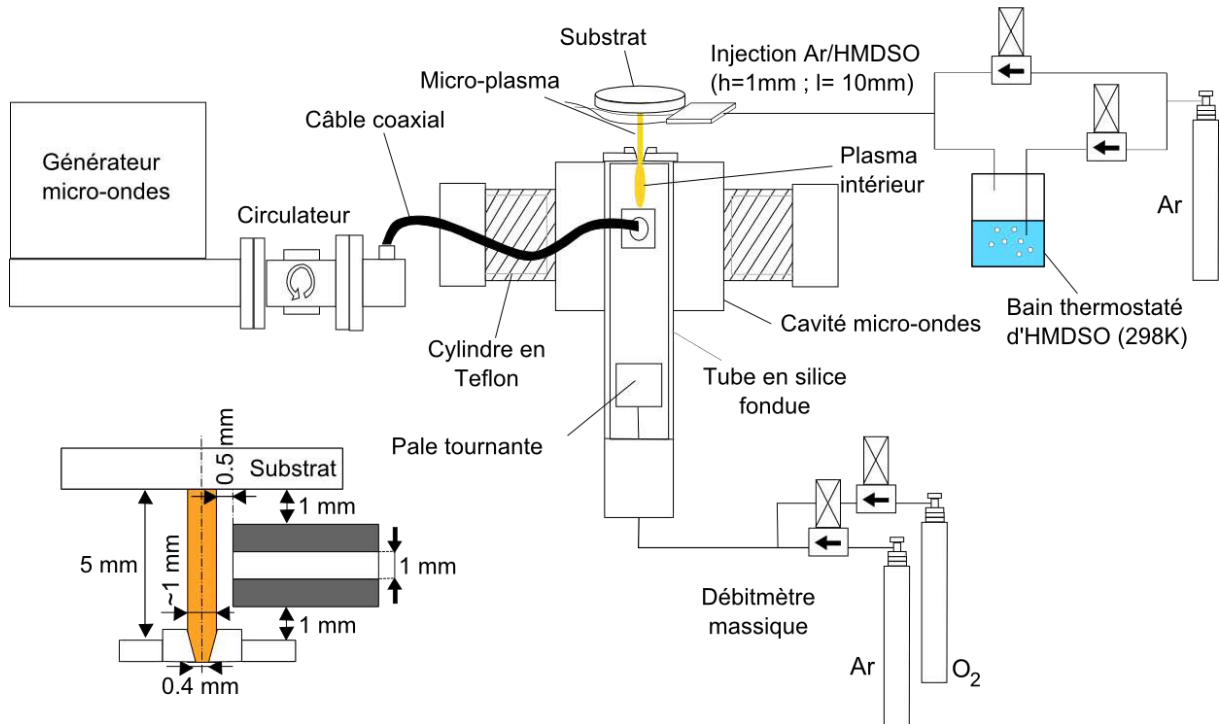


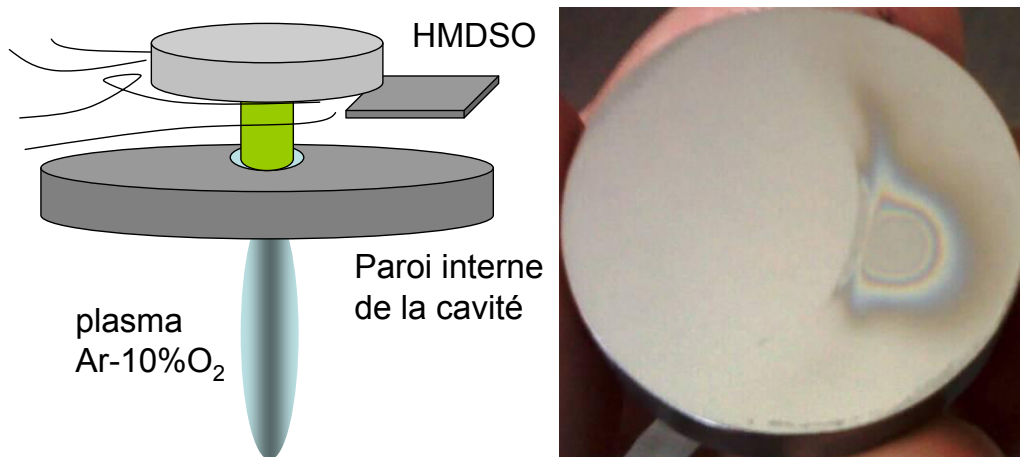
fig. 1 : schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la micro-post-décharge



## II. Etude des dépôts

### II.1. Morphologie, vitesse de dépôt et composition

La zone de dépôt a une forme circulaire (*fig.2*), nous pouvons voir les irisations dues à la différence d'épaisseur de la couche de silice. Comme nous allons le voir par la suite, ce dépôt présente une épaisseur plus importante au centre que sur les bords.



*fig. 2 : (à gauche) schéma du dispositif expérimental (à droite) photographie du substrat sur lequel un dépôt de silice a été réalisé*

Des mesures ont été faites en profilométrie à l'aide d'un profilomètre Surfascan S2 de marque Somicronic. Ces mesures ont été réalisées pour plusieurs temps de traitement différents et plusieurs débits d'HMDSO (0,165 Nccm, 0,33 Nccm et 0,66 Nccm).

Le dépôt présente en épaisseur une distribution en double gaussienne (*fig.3*). Si nous traçons le maximum d'épaisseur en fonction du temps de traitement, nous observons qu'il est linéaire (*fig.4*).

Cependant, la vitesse de dépôt, de plusieurs centaines de nanomètres par seconde, obéit à une loi de puissance (*fig.5*), ce qui signifie que l'ordre de la réaction entre l'HMDSO et l'oxygène atomique n'est pas de 1 et qu'il y a probablement un précurseur provenant de la fragmentation de la molécule d'HMDSO.

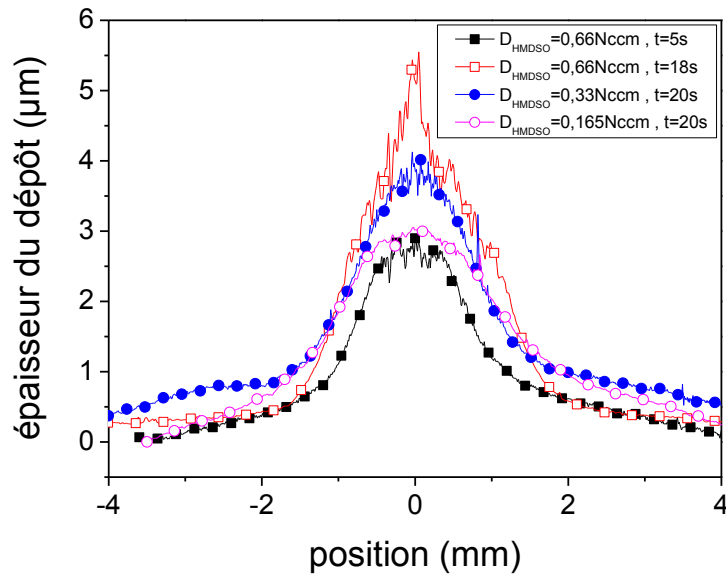
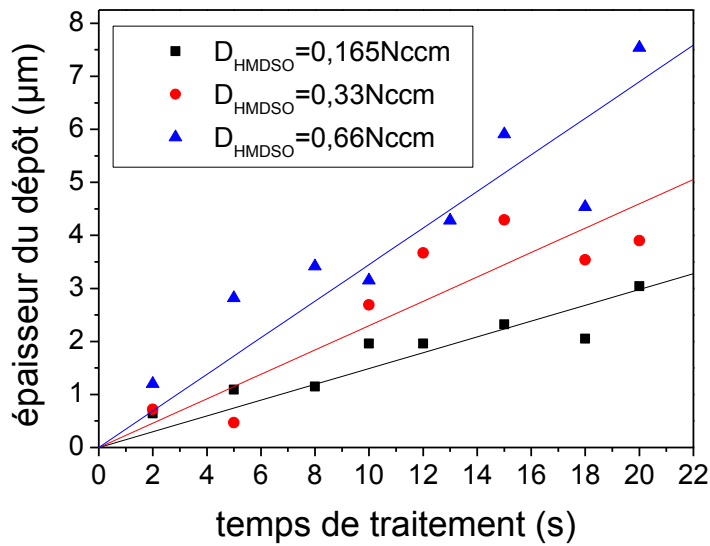


fig. 3 : exemples de mesures par profilométrie de dépôt avec des temps différents et des débits d'HMDSO différents



Débit d'HMDSO (Nccm)	Vitesse de dépôt ( $\mu\text{m/s}$ )	Vitesse de dépôt ( $\mu\text{m/h}$ )
0.165	0.15	540
0.33	0.23	828
0.66	0.35	1260

fig. 4 : interpolation des vitesses de dépôt maximum pour des débits d'HMDSO différents

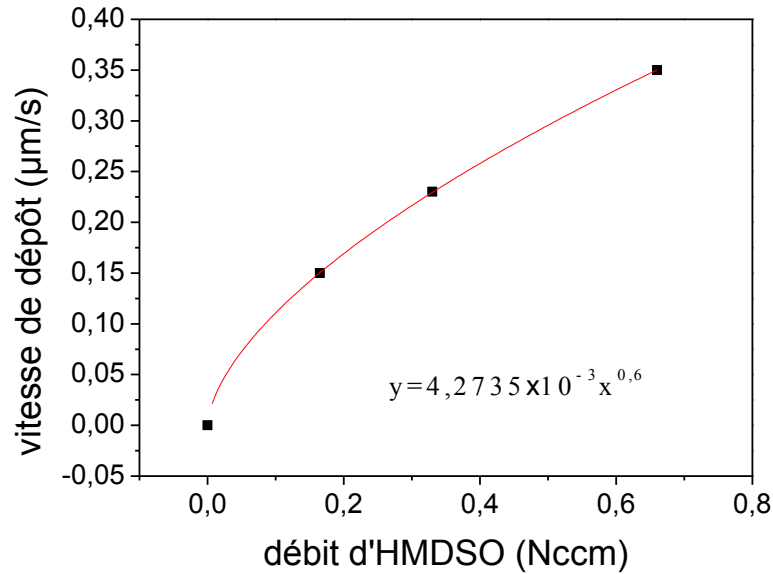


fig.5 : vitesse de dépôt maximum en fonction du débit d'HMDSO

Il est aussi possible d'évaluer l'épaisseur du dépôt par interférométrie en utilisant trois longueurs d'onde (650 nm, 550 nm et 455 nm) et en considérant l'indice de réfraction ( $n$ ) égal à celui de la silice pour toutes les couleurs (soit  $n=1,47$ ).

À chaque interférence destructive correspond une épaisseur  $d$  valant  $d = N\lambda/2n$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière incidente et  $N$  est l'ordre de l'interférence ( $N=1$  pour la première interférence destructive) (fig.6).

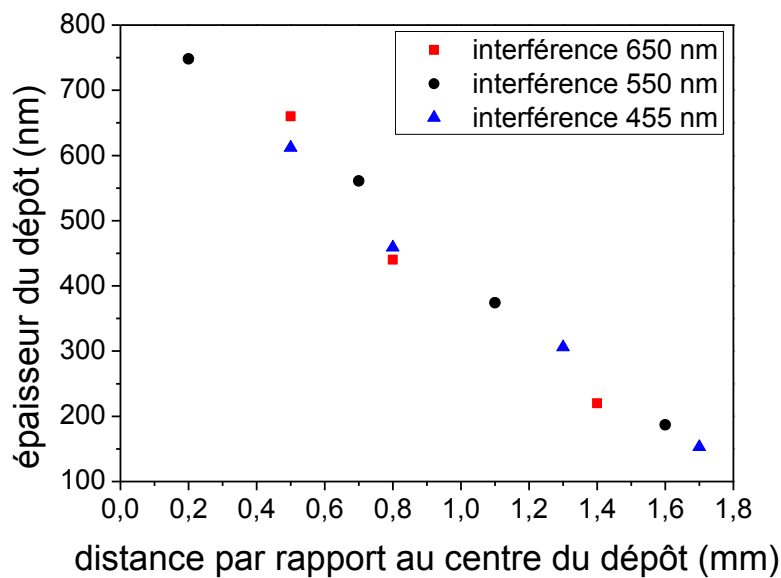
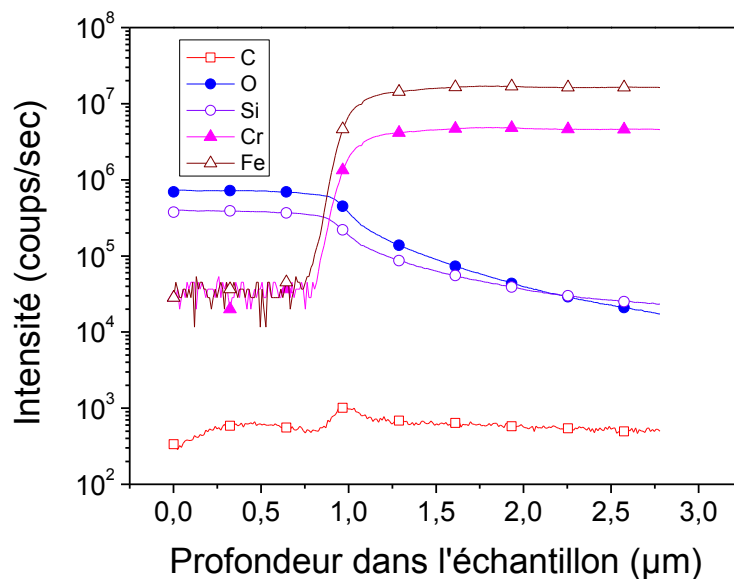


fig.6 : mesure d'épaisseur d'un dépôt de 10 s avec un débit d'HMDSO de 1,65 Nccm

Les mesures prises par interférométrie sont légèrement différentes de celles par profilométrie. Ceci peut s'expliquer de plusieurs manières. Tout d'abord, la technique interférentielle n'est précise qu'à 100 nm près. Ensuite, les temps de traitement ne sont connus qu'à une demi-seconde près. Enfin, nous n'avons pas exactement une silice pure mais plutôt un matériau  $\text{SiO}_x\text{C}_{2-x}$  avec  $x$  proche de 2, l'indice de réfraction du dépôt n'étant pas de  $n=1,47$ . Ces mesures se révèlent donc un peu moins précises et ne seront plus utilisées, au profit des mesures par profilométrie.

La composition du dépôt a été analysée par spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS) sur un spectromètre IMS 7F de marque CAMECA. Les analyses montrent que le dépôt est composé essentiellement de silicium et d'oxygène, le carbone y est négligeable (*fig. 7*). Sa présence à l'interface dépôt/substrat est principalement due au carbone de contamination de la surface.

Nous pouvons voir que l'oxygène diffuse dans le substrat en acier sur une profondeur de quelques micromètres, ceci à cause de la haute température induite par la post-décharge micro-onde et à sa concentration en oxygène élevée.

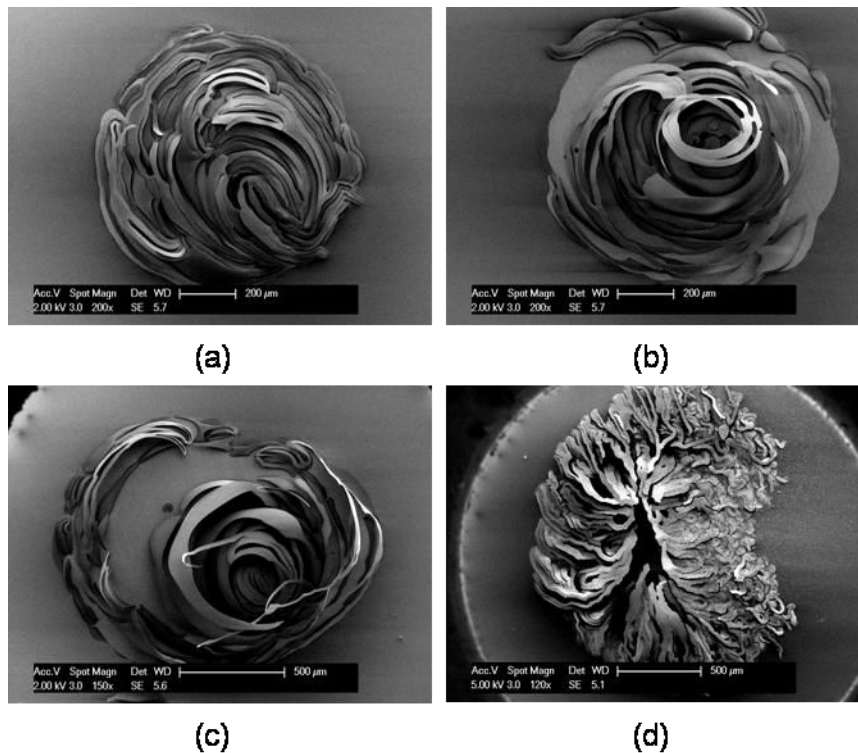


*fig. 7 : composition du dépôt par analyse SIMS (spectroscopie de masse à ionisation secondaire) ;  $D_{\text{HMDSO}}$ : 0.66 Nccm - temps de traitement: 10 s*

## II.2. Etude au microscope électronique à balayage

### II.2.a : Les structures « en nid »

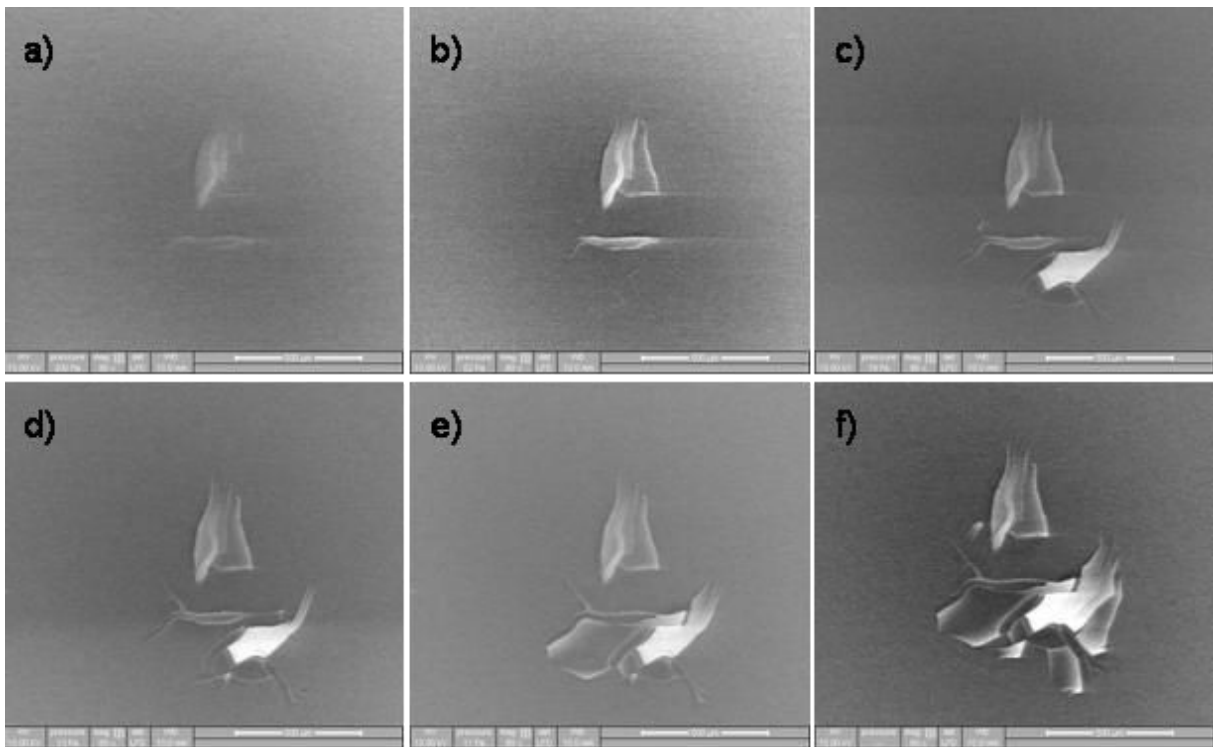
Les dépôts ont été observés au microscope électronique à balayage (par la suite MEB), un modèle XL30 UHR de marque FEI. Lorsque le dépôt est observé, la baisse de la pression dans la chambre du MEB crée une force mécanique sur la surface du dépôt qui le fait se fissurer et s'écailler. Nous avons donc observé la formation de structures « en nid » faites de nano-bandes concentriques de silice (*fig.8*). Les résultats obtenus sont assez reproductibles, malgré le fait que l'étape de refroidissement ne soit pas contrôlée. En effet, une fois le dépôt réalisé, l'échantillon est retiré du plasma et il est laissé à l'air libre pour qu'il refroidisse jusqu'à la température ambiante.



*fig.8 : exemples de structures « en nid » pour différents temps de traitement et différents débits d'HMDSO a) temps de traitement : 3 s -  $D_{HMDSO}$  : 1,32 Nccm , b) temps de traitement : 3 s -  $D_{HMDSO}$  : 1,155 Nccm , c) temps de traitement : 3 s -  $D_{HMDSO}$  : 0,99 Nccm, d) temps de traitement : 20s -  $D_{HMDSO}$  : 0,66 Nccm*

Afin de mieux comprendre la formation de ces nano-bandes de silice, nous avons observé le dépôt au MEB environnemental, un modèle QUANTA de marque FEI. Nous avons cherché à voir le comportement du film de silice lors de la diminution progressive de la pression dans la chambre du MEB.

Nous avons donc pu voir très nettement le dépôt se fissurer et s'écailler sous l'effet des forces exercées à sa surface par la basse pression (*fig.9*). L'incertitude porte maintenant sur le fait que ces fissures apparaissent sous l'effet des relaxations de contraintes (ce qui laisserait penser qu'elles ne sont pas purement biaxiales) ou alors sur le fait que le dépôt de silice soit poreux et qu'il contienne des bulles de gaz qui, sous basse pression, migrent en provoquant des fissures.



*fig.9 : photographie MEB environnemental représentant la formation de fissures conduisant au décollement du dépôt, due à la baisse de pression dans la chambre du MEB (pression dans la chambre : a) 200Pa, b) 52Pa, c) 19Pa, d) 13Pa, e) 11Pa, f) 9Pa)*

Pour déterminer si le dépôt est poreux, nous avons fait de la tomographie rayons X en espérant observer l'interface entre le film de silice et le substrat et ainsi voir la présence ou non d'une poche de gaz.

Les analyses ont été faites sur un microtomographe rayons X 3D Phoenix X-Ray de marque Nanotom (*fig.10*). Malheureusement, les résultats ne sont pas assez concluants pour déterminer correctement la présence ou non de poches de gaz emprisonnées dans le dépôt. Le dépôt est trop petit pour le procédé d'analyse et le contraste entre le substrat et le film de silice trop peu intense.

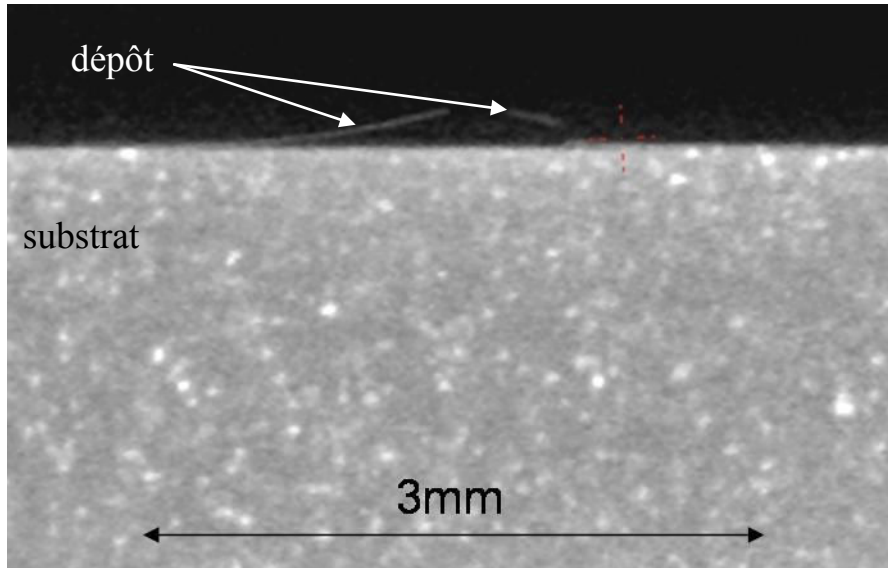


fig.10 : tomographie rayons X d'un dépôt de silice sur un substrat en aluminium, temps de traitement de 30 s,  $D_{HMDSO} : 0,99 \text{ Nccm}$

### II.2.b : Les structures hexagonales

Les dépôts peuvent aussi devenir, sous certaines conditions, des structures de forme hexagonale (fig.11). Quand le dépôt devient suffisamment épais ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) et avec une vitesse de croissance rapide, notamment à cause d'une forte concentration en HMDSO (débit d'HMDSO :  $1,65 \text{ Nccm}$ ), des murs hexagonaux de  $\text{SiO}_2$  se forment sur une sous-couche de  $\text{SiO}_2$ .

Des clichés obtenus au MEB montrent des parois hexagonales plus ou moins larges en fonction du temps de traitement. Ces hexagones ont une largeur d'une dizaine de micromètres et les parois vont de  $1 \mu\text{m}$  (fig.11d) à presque  $8 \mu\text{m}$  d'épaisseur (fig.11b). Plus le traitement sera long et plus les parois seront épaisses.

Les mécanismes de formation de ces nanostructures seront étudiés dans le chapitre suivant.

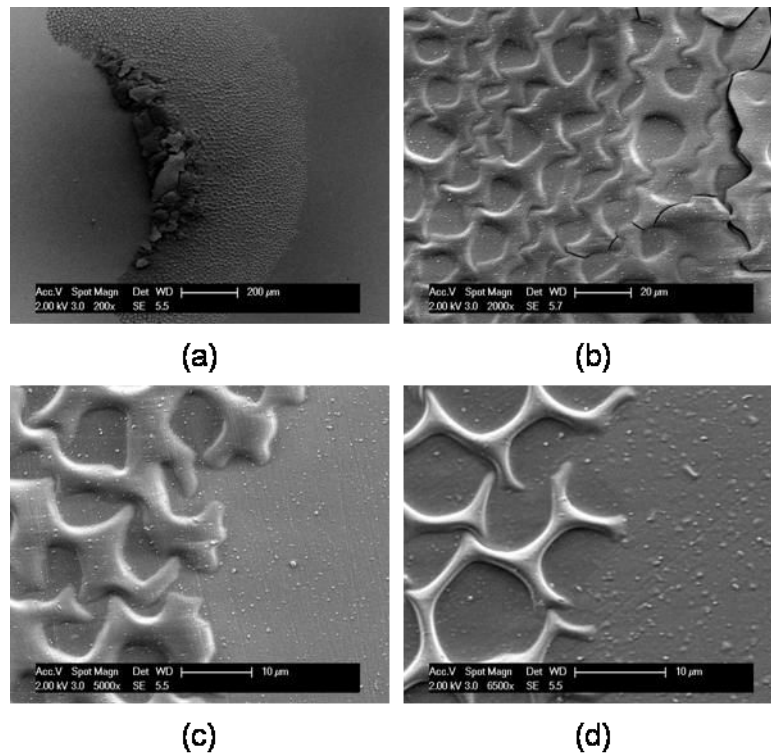


fig.11 : exemples de structures hexagonales pour différents temps de traitement et différentes concentrations d'HMDSO : a et d) temps de traitement : 2s,  $D_{HMDSO}$  : 1,65 Nccm, b) temps de traitement : 3s,  $D_{HMDSO}$  : 1,65 Nccm, c) temps de traitement : 1s,  $D_{HMDSO}$  : 1,65 Nccm

### II.2.c : Les nanostructures

Sous certaines conditions bien spécifiques, il est aussi possible d'obtenir des structures beaucoup plus petites (de l'ordre du micron et en dessous). Lorsque le dépôt est peu épais (~500 nm) et le substrat suffisamment proche de la sortie des gaz (environ 3 mm), des nanostructures apparaissent sur le bord du dépôt (fig.12).

Elles peuvent se présenter de deux manières différentes :

- Soit les nanostructures sont sous la forme de « vermicelles » (fig.12a), montrant un dépôt « plissé ». Ces structures ont alors entre 1 µm et 5 µm de large et elles n'ont apparemment aucune orientation spécifique
- Soit elles sont sous la forme de plots d'une taille comprise entre 500 nm et 1 µm (fig.12b c et d). Ces plots peuvent s'auto-arranger de façon rectiligne comme sur la figure 13 (fig.13). Il semblerait que cette organisation suive, au moins partiellement, les rayures de polissage. En effet nous pouvons remarquer que les plots sont séparés d'un peu plus d'un micron, ce qui est la taille des particules de diamant servant pour l'étape de polissage finale des substrats avant traitement



- Et pour des temps de dépôt plus importants, une croissance en trois dimensions va apparaître, suivant toujours en surface les rayures de polissage (fig.14)

Comme précédemment, les mécanismes de formation de ces nanostructures seront étudiés dans le chapitre suivant.

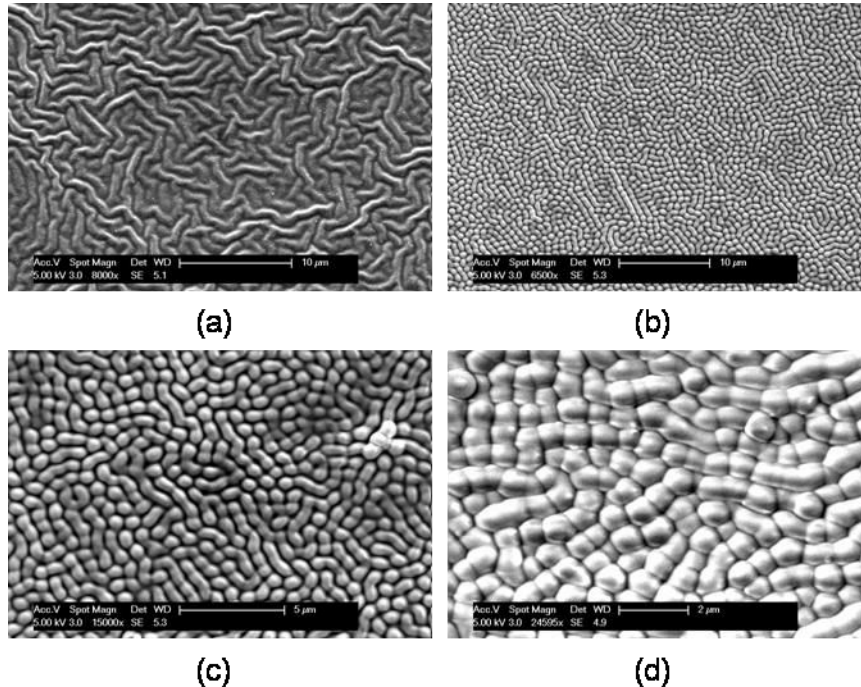


fig.12 : exemple de nanostructures pour différents traitements. Ces structures sont obtenues lorsque le substrat est proche de la sortie des gaz (2.8 mm) et sur les bords du dépôt (épaisseur d'environ 500 nm) : a) temps de traitement : 20 s,  $D_{HMDSO}$  : 0,66 Nccm, puissance : 70 W, b) c) et d) temps de traitement : 10 s,  $D_{HMDSO}$  : 1,155 Nccm, puissance : 100 W.

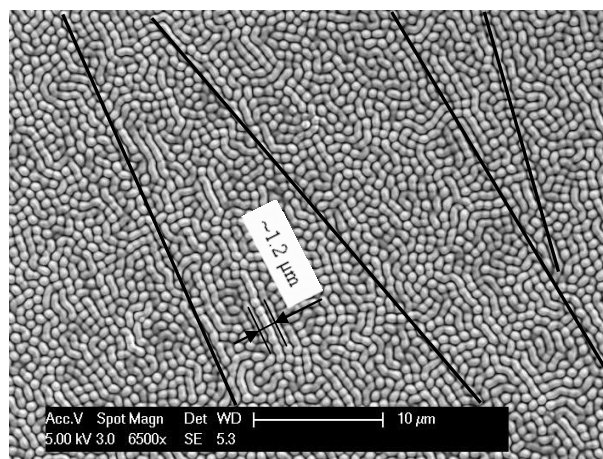


fig.13 : auto-arrangement rectiligne des plots sur les rayures de polissage

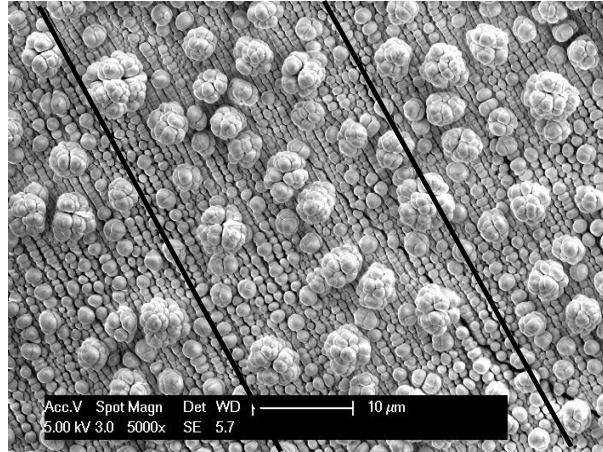


fig.14 : nanostructures en 3D formées lorsque le temps de dépôt augmente, observées sur les bords du dépôt, temps de traitement : 15s,  $D_{HMDSO}$  : 1,155 Nccm, puissance : 100 W

### II.3 : Analyse du dépôt par spectroscopie micro-raman

Des analyses Raman ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement de Nancy (UMR CNRS 7564) en utilisant un spectromètre Raman T64000 de Jobin-Yvon en mode microscopie confocale et rétro-diffusion (la lumière Raman est collectée à  $180^\circ$  de la lumière laser incidente).

La longueur d'onde du laser incident à argon ionisé est de 514.5nm. L'irradiance sur l'échantillon était de  $50 \text{ kW cm}^{-2}$ .

L'objectif utilisé avait un pouvoir de grossissement de  $\times 100$  et une ouverture numérique de 0,85. Le détecteur CCD de ce spectromètre est refroidi à 140 K par de l'azote liquide pour augmenter sa sensibilité et diminuer le bruit de fond.

Le spectromètre T64000 est un système dispersif à trois monochromateurs. Notre expérience a cependant été réalisée en mode "passage direct" pour lequel un seul réseau de dispersion à 1800 traits par millimètre est utilisé.

La largeur de fente, réglée à  $100\mu\text{m}$ , assure une résolution finale de  $3 \text{ cm}^{-1}$ , déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission du mercure contenu dans les tubes fluorescents de la pièce et employée comme source étalon du spectromètre.

L'utilisation du mode passage direct exige de séparer la diffusion Rayleigh de la diffusion Raman via un filtre adapté. Dans notre cas, nous avons utilisé un filtre Edge à 514 nm permettant de travailler jusqu'à  $100 \text{ cm}^{-1}$  proche de la diffusion Rayleigh.

L'avantage de ce mode direct est d'obtenir une plus grande luminosité sur le détecteur CCD par rapport au mode utilisant l'étage pré-monochromateur à deux réseaux.

L'échantillon, monté sur une platine de microscope à déplacement transversal (X,Y), est visualisé en lumière blanche sur une caméra CCD à l'objectif  $\times 10$  afin de repérer le centre du dépôt via les anneaux d'interférence optique.

L'objectif est alors aligné sur ce centre. Le déplacement de la platine a lieu de manière manuelle selon une direction allant du centre de l'échantillon à sa périphérie, et le nombre de pas effectués est compté afin de déterminer la distance approximative par rapport au centre. L'incertitude sur le positionnement est donc d'environ  $2 \mu\text{m}$ .

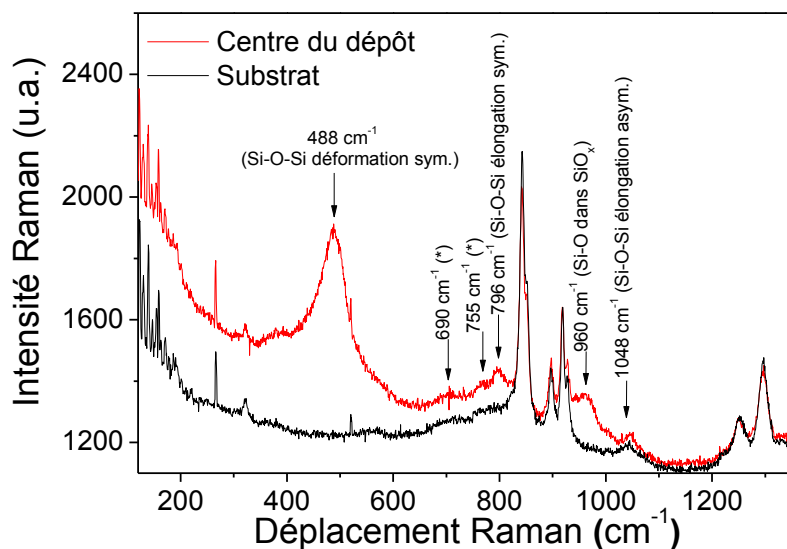
Chaque spectre représente la moyenne de 5 spectres acquis dans des temps variant de 30 secondes à 120 secondes en fonction de l'endroit d'acquisition (le temps d'acquisition augmente au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre du dépôt et que l'épaisseur de celui-ci diminue). La moyenne est effectuée afin d'augmenter le rapport signal/bruit.

Les mesures ont été faites sur des dépôts réalisés avec les conditions suivantes :

- temps de traitement 30s,  $D_{\text{HMDSO}} : 0,825 \text{ Nccm}$
- temps de traitement 10 et 30s,  $D_{\text{HMDSO}} : 1,155 \text{ Nccm}$

Les pics Raman de la silice sont déterminés en comparant le film de silice avec le substrat en acier inoxydable non traité (*fig.15 et fig.16*). Les pics suivants ont été identifiés comme appartenant à la silice :  $488, 690, 755, 796, 960$  et  $1048 \text{ cm}^{-1}$ .

En règle générale, une large bande aux environs de  $440 \text{ cm}^{-1}$ , apparaissant dans les spectres de silice, est attribuée soit à une vibration de flexion symétrique de la liaison Si-O-Si liée au mouvement de l'oxygène perpendiculairement à l'axe Si-Si ou à la déformation O-Si-O des groupes couplés de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ .



*fig.15 : spectre Raman d'un substrat d'acier inoxydable 316L couvert ou non par un dépôt de silice, temps de traitement de 30s,  $D_{\text{HMDSO}} : 0,825 \text{ Nccm}$*

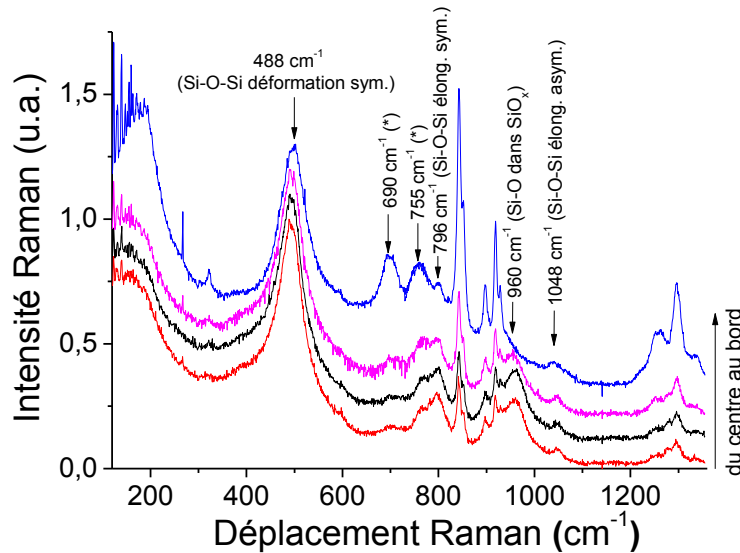


fig.16 : spectre Raman d'un substrat d'acier inoxydable 316L couvert par un dépôt de silice, temps de traitement de 30s,  $D_{HMDSO} : 0,825 Nccm$

L'importante largeur à mi-hauteur est attribuée à la large distribution des angles inter-tetraèdres Si-O-Si au sein de la structure. Lorsque la température augmente [13], [14], le décalage de fréquence et le rétrécissement de bande à des énergies plus élevées ont été attribués à une large distribution des angles inter-tétraèdres.

Si la bande près de  $800\text{ cm}^{-1}$  est constituée de deux bandes relativement étroites qui se chevauchent, cela peut être associé à des mouvements de Si dans la cage tétraédrique constituée par les atomes d'oxygène [15]. Les énergies correspondent aux vibrations d'élongation de Si-O. Les bandes se déplacent vers les basses fréquences avec l'augmentation de la température [14].

Le pic à la longueur d'onde de  $960\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à la vibration de Si-O dans une silice non stoechiométrique [16] plutôt qu'à des atomes d'oxygène non liants, plus connu sous le nom de groupe NBO (Non-Bridging Oxygen)[17].

En effet, ce dernier groupe apparaît principalement pour des silices vitreuses modifiées par incorporation d'éléments alcalins et/ou alcalinoterreux.

La bande centrée à 1050 peut correspondre aux vibrations d'élongation asymétriques associées à deux populations différentes des angles Si-O-Si qui constituent différents domaines avec le verre [18].

Ces bandes peuvent aussi venir de la levée des modes TO-LO sur une vibration non-centrosymétrique induite par le champ de Coulomb à longue distance régnant dans le verre [19].

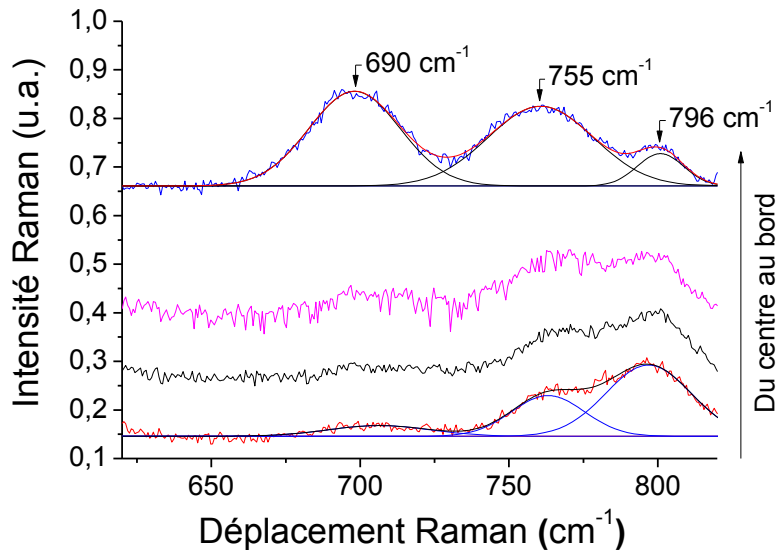
Les bandes D1 et D2 apparaissent généralement vers  $493$  et  $606\text{cm}^{-1}$  [20]. Ces bandes fortement fauteses sont entièrement polarisées avec une largeur de bande à mi-hauteur beaucoup plus étroite que celle des bandes du réseau régulier.

Elles ont été associées aux vibrations dites « de respiration » des atomes d'oxygène dans les cycles à trois ou quatre atomes, respectivement [21], [22]. La bande D2 est ici totalement absente des spectres. La présence de la bande D1, quant à elle, ne peut pas être clairement établie.

Les spectres Raman de la silice que nous avons déposée présentent des caractéristiques très proches de celles d'une silice à haute température [20].

Les pics à  $690$  et  $755\text{cm}^{-1}$ , notés par des étoiles sur les figures 15 et 16, doivent encore être identifiés. Ils ne sont généralement pas trouvés dans les silices.

Nous pouvons noter que les intensités de ces deux pics augmentent en allant du centre vers l'extérieur du dépôt, alors que les autres pics diminuent (*fig. 17*). Comme l'épaisseur de la couche diminue dans ce sens, nous pouvons penser que ces pics Raman, clairement caractéristiques du revêtement, ont un lien également avec le substrat.



*fig.17: grossissement du spectre Raman représenté en fig.16 de  $620$  à  $820\text{cm}^{-1}$ . Les spectres sont interpolés par trois pics principaux. Ils sont aussi corrigés avec une ligne de base pour une meilleure comparaison.*

D'après la référence [23], la bande à  $690\text{cm}^{-1}$  peut être associée aux vibrations des groupes Si-O-Fe(Co). Dans cette étude, lorsque la température de recuit des échantillons synthétisés de nanocomposites  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$  augmente ( $> 800\text{K}$ ), un pic Raman de faible intensité apparaît aux environs de  $690\text{cm}^{-1}$ .

D'autre part, Calistru *et al.* [24] observent des pics à 690 et 764  $\text{cm}^{-1}$ , détectés dans  $\text{Cr}_4^+:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  et non dans  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . C'est pourquoi nous pensons que des liaisons Si-O-(Fe,Cr) sont créées entre le matériau déposé et la surface oxydée du substrat en acier inoxydable 316L. En effet, l'oxydation d'un tel alliage conduit à la croissance d'oxydes mixtes de fer et de chrome [25].

Maintenant, si nous observons le comportement du pic à 488  $\text{cm}^{-1}$  (fig.18), nous remarquons qu'il devient plus large en allant du centre du revêtement vers le bord. Quand l'épaisseur augmente, le pic Raman se déplace d'environ 13  $\text{cm}^{-1}$ , montrant un fort niveau de contraintes sur les bords.

Ainsi, le dépôt de silice est soumis à un gradient de contraintes radiales qui tend à froisser le film perpendiculairement au rayon.

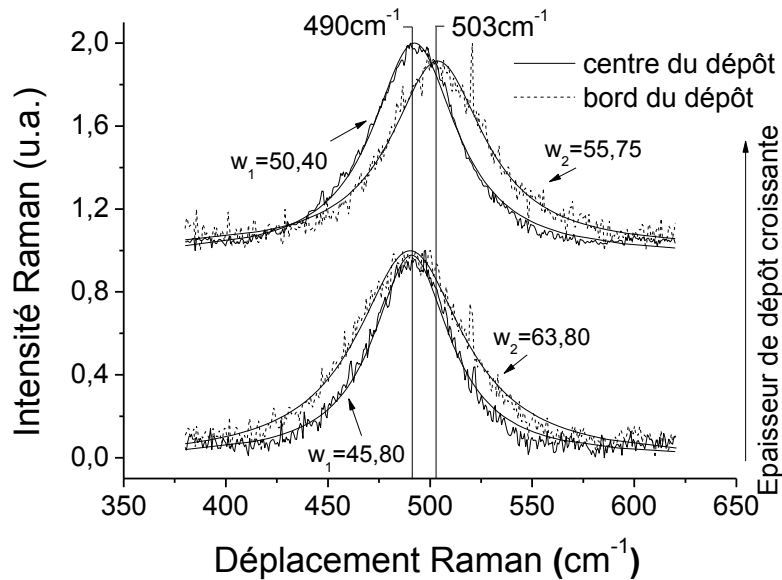


fig.18: grossissement de 380 à 620  $\text{cm}^{-1}$  de spectre Raman obtenus pour deux temps de traitement différents : 10 et 30 s,  $D_{\text{HMDSO}} : 1,155 \text{ Ncm}$ . Les spectres sont pris au centre (trait plein) et au bord du dépôt (trait pointillé). Les pics ont été interpolés par des fonctions lorentziennes.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les différents dépôts obtenus en utilisant la micro-post-décharge couplée à une injection d'HMDSO sous forme gazeuse.

La composition des dépôts a été analysée en SIMS. Nous montrons que le dépôt est composé essentiellement de silicium et d'oxygène, et que le carbone y est négligeable.

La vitesse de croissance a été calculée à plusieurs centaines de nanomètres par seconde. Elle nous montre que l'ordre de la réaction entre l'HMDSO et l'oxygène atomique n'est pas de 1 et qu'il y a probablement un précurseur provenant de la fragmentation de la molécule d'HMDSO.

Les différentes structures ont aussi été observées au MEB :

- Nous avons donc vu la formation de structures « en nid » issues d'une fissuration importante du dépôt lorsqu'il est soumis à une contrainte extérieure comme ici la basse pression induite par la chambre du MEB
- Des structures hexagonales, d'une taille de plusieurs dizaines de microns, ont aussi été observées. Elles apparaissent sur un dépôt suffisamment épais ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) et avec une vitesse de croissance de dépôt importante ( $> 500 \text{ nm/s}$ )
- Pour finir, des nanostructures, de l'ordre du micromètre et inférieures, ont aussi été analysées. Elles se présentent sous deux formes, soit en « vermicelles », montrant un dépôt « plissé », soit sous forme de plots, auto-organisés suivant en partie les rayures de polissage

Pour finir nous avons étudié en spectroscopie Raman les dépôts et un fort niveau de contraintes a été observé sur les bords du dépôt. Ainsi, le dépôt de silice est soumis à un gradient de contraintes radiales qui tend à « froisser » le film perpendiculairement au rayon.

De plus des liaisons Si-O-(Fe,Cr) ont aussi été mises en évidence. Ces liaisons et ces contraintes auront une grande importance dans la compréhension des mécanismes de formation des nanostructures que nous verrons dans le chapitre suivant.

## Références

- [1] Q. Cheng, S. Xu, J. Long, S. Huang, et J. Guo, «Homogeneous nanocrystalline cubic silicon carbide films prepared by inductively coupled plasma chemical vapor deposition», *Nanotechnology*, vol. 18, 2007, p. 465601-465601.6.
- [2] K. Ostrikov, «Colloquium: Reactive plasmas as a versatile nanofabrication tool», *Reviews of modern physics*, vol. 77, 2005, p. 489–511.
- [3] R.M. Sankaran, D. Holunga, R.C. Flagan, et K.P. Giapis, «Synthesis of blue luminescent Si nanoparticles using atmospheric-pressure microdischarges», *Nano Letters*, vol. 5, 2005, p. 537-541.
- [4] L. Yuan, X. Zhong, et K. Ostrikov, «Nanosphere monolayer-templated, ion-assisted nanofeature etching in dielectric materials: a numerical simulation of nanoscale ion flux topography», *Nanotechnology*, vol. 19, 2008, p. 155304-155304.10.
- [5] Z. Chen, U. Cvelbar, M. Mozetic, J. He, et M.K. Sunkara, «Long-range ordering of oxygen-vacancy planes in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires and nanobelts», *Chemistry of Materials*, vol. 20, 2008, p. 3224-3228.
- [6] U. Cvelbar et M. Mozetič, «Behaviour of oxygen atoms near the surface of nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, 2007, p. 2300-2303.
- [7] U. Cvelbar, K. Ostrikov, et M. Mozetic, «Reactive oxygen plasma-enabled synthesis of nanostructured CdO: tailoring nanostructures through plasma–surface interactions», *Nanotechnology*, vol. 19, 2008, p. 405605-405605.7.
- [8] D. Mariotti, A.C. Bose, et K. Ostrikov, «Atmospheric-microplasma-assisted nanofabrication: metal and metal-oxide nanostructures and nanoarchitectures», *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 37, 2009, p. 1027-1033.
- [9] W. Chiang et R.M. Sankaran, «Microplasma synthesis of metal nanoparticles for gas-phase studies of catalyzed carbon nanotube growth», *Applied Physics Letters*, vol. 91, 2007, p. 121503-121503.3.
- [10] T. Nozaki et K. Okazaki, «Materials processing at atmospheric pressure: Nonequilibrium effects on nanotechnology and mega-industries», *Pure and applied chemistry*, vol. 78, 2006, p. 1157–1172.



- [11] T. Meguro, N. Tsuji, S. Saito, Y. Yamamoto, T. Mise, et K. Watanabe, «Formation of convex carbon micro-and nano-disk by atmospheric plasma system», *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, 2008, p. 5356–5359.
- [12] D. Mariotti, V. Švrček, et D. Kim, «Self-organized nanostructures on atmospheric microplasma exposed surfaces», *Applied Physics Letters*, vol. 91, 2007, p. 183111-183111.3.
- [13] A. Geissberger et F. Galeener, «Raman studies of vitreous SiO<sub>2</sub> versus fictive temperature», *Physical Review B*, vol. 28, 1983, p. 3266-3271.
- [14] P. McMillan, B. Poe, P. Gillet, et B. Reynard, «A study of SiO<sub>2</sub> glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy», *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 58, 1994, p. 3653-3664.
- [15] F. Galeener et J. Mikkelsen Jr., «Vibrational dynamics in O<sup>18</sup>-substituted vitreous SiO<sub>2</sub>», *Physical Review B*, vol. 23, 1981, p. 5527-5530.
- [16] N. Rouhi, B. Esfandyarpour, S. Mohajerzadeh, P. Hashemi, M.D. Robertson, et K. Raffel, «Low temperature growth of silicon dioxide using hydrogenation assisted nanocrystallization and plasma enhanced oxidation», *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 356, 2010, p. 1027–1031.
- [17] H. Aguiar, J. Serra, P. González, et B. León, «Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies», *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, 2009, p. 475–480.
- [18] F. Seifert, B. Mysen, et D. Virgo, «Raman study of densified vitreous silica», *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 24, 1983, p. 141-145.
- [19] G. Lucovsky, «Spectroscopic evidence for valence-alternation-pair defect states in vitreous SiO<sub>2</sub>», *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties*, vol. 39, 1979, p. 513-530.
- [20] A.G. Kalampounias, S.N. Yannopoulos, et G.N. Papatheodorou, «Temperature-induced structural changes in glassy, supercooled, and molten silica from 77 to 2150 K», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, 2006, p. 014504-014504.15.
- [21] F. Galeener et A. Geissberger, «Vibrational dynamics in Si<sub>30</sub>-substituted vitreous SiO<sub>2</sub>», *Physical Review B*, vol. 27, 1983, p. 6199-6204.
- [22] A. Pasquarello et R. Car, «Identification of raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica», *Physical Review Letters*, vol. 80, 1998, p. 5145-5147.

- [23] S.W. da Silva, R.C. Pedroza, P.P.C. Sartoratto, D.R. Rezende, A.V. da Silva Neto, M.A.G. Soler, et P.C. Morais, «Raman spectroscopy of cobalt ferrite nanocomposite in silica matrix prepared by sol-gel method», *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, 2006, p. 1602–1606.
- [24] D. Calistru, W. Wang, V. PetriÄ• eviÄ†, et R. Alfano, «Resonance Raman scattering in Cr<sup>4+</sup>-doped forsterite», *Physical Review B*, vol. 51, 1995, p. 14980-14986.
- [25] G. Allen, J. Dyke, S. Harris, et A. Morris, «A surface study of the oxidation of type 304L stainless steel at 600 K in air», *Oxidation of Metals*, vol. 29, 1988, p. 391-408.

**CHAPITRE 4 :**  
**Les mécanismes de**  
**formation des**  
**nanosttructures**



## CHAPITRE 4 : Les mécanismes de formation des nanostructures

### Introduction

Afin de pouvoir contrôler au mieux les structures que nous obtenons sur nos dépôts de silice, il nous est nécessaire de comprendre les mécanismes de formation de ces différentes structures. Pour cela, nous avons dû considérer plusieurs phénomènes pouvant conduire à la structuration d'un film mince.

Dans ce chapitre, nous allons voir comment un premier mécanisme de démouillage de la surface de silice a été écarté grâce à une modélisation des phénomènes thermiques conduisant à l'élévation de la température de surface lors de la phase de dépôt.

Puis nous verrons comment des contraintes en compression présentes dans le film peuvent induire différentes structurations de surface, allant du réseau de gouttelettes, à un enchevêtrement de « cordons de téléphone », expliquant ainsi l'origine des différentes structures observées sur nos couches minces de silice.

### I. Le démouillage du dépôt de silice

Un premier mécanisme qui a été étudié est l'apparition de nanostructures suite à un démouillage du dépôt de silice sur le substrat d'acier inoxydable. En mécanique, le démouillage est l'un des processus qui peuvent se produire à une interface solide-liquide, liquide-liquide ou solide-solide. En règle générale, le démouillage décrit la rupture d'un film mince de liquide ou de solide sur le substrat et la formation de gouttelettes. Pour la plupart des applications, le démouillage est un processus non désiré car il détruit le film mince déposé.

#### I.1. Description du phénomène

Lorsqu'un film est déposé sur une surface, il faut, pour qu'il y ait démouillage, que les énergies de surface soient suffisamment élevées afin que le substrat « repousse » le dépôt. Cette énergie de surface nécessaire au phénomène peut être atteinte en augmentant la température du système [1].

Le démouillage d'un film continu commence par l'apparition de trous disposés aléatoirement dans le film. Ces zones dites « sèches » se développent en faisant s'accumuler la matière sur leur contour, créant ainsi un rebord plus épais. Dans le cas où le film initial est assez mince (de l'ordre de 100 nm), un réseau de polygones constitué de chaînes de matériaux est formé. Ces chaînes peuvent alors se diviser en gouttelettes, suite à un processus connu comme l'instabilité de Rayleigh-Taylor. Avec des épaisseurs de film différentes, d'autres motifs peuvent apparaître. Les gouttelettes vont apparaître au niveau du rebord qui va se rétracter de plus en plus, augmentant la taille de la zone sèche et laissant derrière lui des gouttelettes de matière [2] (fig.1).

Nos dépôts de silice agiraient comme une barrière thermique, à cause de leur conductivité thermique largement inférieure à celle du substrat ( $26 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour la silice et  $148 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour l'acier), augmentant ainsi suffisamment la température de surface pour atteindre la température nécessaire au démouillage et voir l'apparition des nanostructures. Nous avons donc tenté d'estimer la température de surface pour vérifier qu'elle pouvait corroborer l'hypothèse d'un tel phénomène.

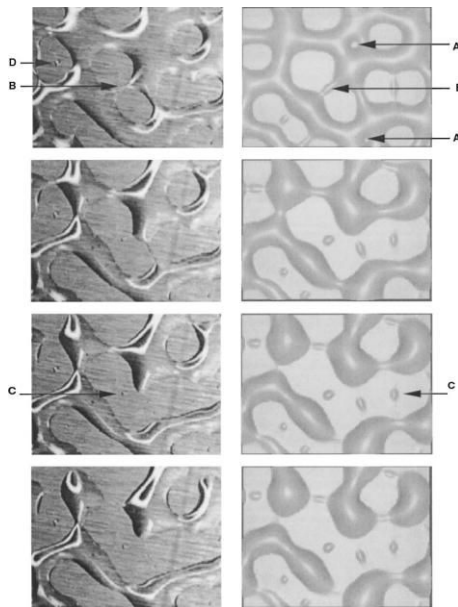


fig.1 : comparaison entre le démouillage d'une surface expérimentale (à gauche) et une simulation (à droite) [3]. Substrat d'aluminium de  $8 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$  recouvert d'eau pigmentée et chauffé à  $473 \text{ K}$

## I.2. Estimation de la température de surface

Afin de vérifier si les nanostructures que nous avons obtenues de nos dépôts de silice sont bien issues d'un mécanisme de démouillage, nous nous sommes intéressés à la température de surface de l'échantillon lors de l'étape de dépôt de silice.

Nous avons choisi de mesurer la température à l'aide d'une caméra infrarouge. Cette technique nous permet d'obtenir l'évolution de la température en fonction du temps.

La température de la face sur laquelle le dépôt est fait, est malheureusement impossible à obtenir de façon directe. En effet, cette face est polie miroir. Ainsi, elle reflète la lumière émise par la paroi chauffée de la cavité d'où sort le plasma. Cette paroi est beaucoup plus chaude que le substrat.

Effectivement, au début de l'expérience, la zone de la cavité résonante proche de l'orifice de sortie des gaz est chauffée par le plasma. Sa température est suffisamment importante pour perturber les mesures infra-rouges. C'est pourquoi pour pallier les soucis de réflexion des infra-rouges émis par la cavité sur la face miroir de l'échantillon, la température a été mesurée expérimentalement sur la face arrière qui n'est nullement perturbée.

Pour réaliser les mesures par caméra infrarouge nous avons utilisé des échantillons cylindriques d'acier inoxydable d'un rayon de 5 mm et d'une épaisseur de 1 mm.

La température de la surface sur laquelle le dépôt est fait, est déterminée par résolution de l'équation de la chaleur dans l'empilement dépôt/substrat.

$$\frac{\partial \rho C_p T}{\partial t} + \nabla \cdot (\lambda \vec{\nabla} T) = 0 \quad (4-1)$$

où  $\rho$  est la densité du matériau,  $C_p$  est la chaleur spécifique,  $\lambda$  est la conductivité thermique et  $T$  la température du système.

Les calculs ont été faits en régime transitoire et en 2 dimensions. Nous avons pris comme hypothèse qu'il n'y avait aucune résistance d'interface entre le substrat et le revêtement.

Pour simplifier les calculs, comme le substrat est cylindrique, nous avons décidé de ne travailler que sur une coupe transverse de l'échantillon. Nous pouvons voir sur la figure 2 (*fig.2*) les dénominations données aux 4 parois de la coupe, qui seront aussi les zones de conditions aux limites de nos calculs.

Ainsi la paroi 1 est la paroi sur laquelle la micro-post-décharge chauffe le substrat. La paroi 2 est la face extérieure latérale. La paroi 3 est la face extérieure arrière de l'échantillon. Cette paroi va servir pour faire le lien entre modélisation et expérience. Pour finir, la paroi 4 est en fait l'axe de l'échantillon. Nous allons maintenant décrire les différentes conditions aux limites prises pour la modélisation à chaque paroi.

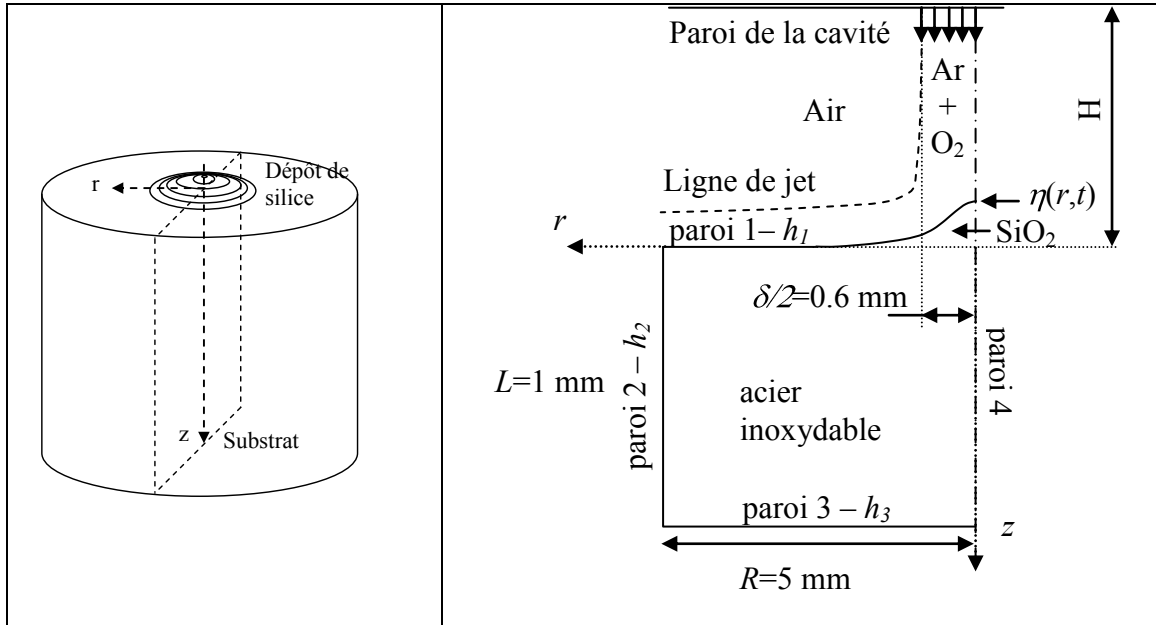


fig.2 : description du domaine considéré pour le modèle et des paramètres nécessaires à la modélisation du revêtement de silice et du substrat

### I.2.a. Paroi 1

Ce problème a été traité par Rémi *et al.* [4]. Ces auteurs ont étudié le cas d'une flamme laminaire heurtant une surface plane. Dans notre cas, qui est strictement identique, la micro-post-décharge va jouer le rôle de la flamme, la paroi de la cavité résonnante sera le brûleur et la post-décharge correspondra à la région libre du jet. Le flux de chaleur apporté par un plasma à  $T_\infty$  et situé à une distance supérieure au diamètre  $\delta$  de la post-décharge, est alors donné par l'expression suivante :

$$q = h_1 (T_s - T_\infty) \quad 0 < 2r / \delta < 1$$

$$q = h_1 (T_s - T_\infty) \exp(0.45 (r/\delta - 1)) \quad 2r / \delta \geq 1 \quad (4-2)$$

où  $q$  est le flux de chaleur,  $h_1$  le coefficient de transfert thermique à la paroi 1,  $T_s$  la température du substrat et  $r$  le rayon.  $h_1$  est donné par la relation suivante :



$$h_1 = \frac{\lambda_a}{H} \sqrt{\frac{UH}{\alpha}} \exp\left(-0.28 Pr^{0.4}\right) \quad (4-3)$$

où  $\lambda_a$  est la conductivité thermique de la post-décharge,  $H$  la distance entre la cavité résonnante et la paroi 1,  $U$  la vitesse d'écoulement,  $\alpha$  la diffusivité thermique de la post-décharge et  $Pr$  le nombre de Prandtl calculé pour la post-décharge d'après la formule suivante :

$$Pr = \frac{\mu_a C_{p,a}}{\lambda_a} \quad (4-4)$$

avec  $\mu_a$  la viscosité dynamique de post-décharge et  $C_{p,a}$  la chaleur spécifique. Les propriétés des gaz utilisés pour les calculs sont données dans le tableau 2 et ont été calculées pour  $T_f = (T_s + T_\infty)/2$ .

La présence d'une fine couche de silice a été incluse dans nos calculs. La vitesse de dépôt étant importante pour un procédé de type CVD ( $\sim 1500 \mu\text{m.h}^{-1}$ ), nous avons choisi de la prendre en compte. Le profil d'épaisseur suivant le rayon  $r$  de la couche de silice déposée, est décrit en fonction du temps par la relation empirique suivante :

$$\eta(r,t) = \left( \frac{A_1(t)}{w_1 \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \right) \exp\left(-2 \left( \frac{r}{w_1} \right)^2\right) + \left( \frac{A_2 A_1(t)}{w_2 \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \right) \exp\left(-2 \left( \frac{r}{w_2} \right)^2\right) \quad (4-5)$$

avec  $w_1$ ,  $w_2$  et  $A_2$  des constantes et  $A_1$  une fonction affine du temps. Dans les conditions expérimentales retenues pour faire la comparaison avec les résultats du modèle numérique, nous avons :  $w_1=1.22894$  ;  $w_2=3.74288$  ;  $A_2=1.22082$  ;  $A_1(t)=0.316124 \times t$  (s) avec  $r$  exprimé en mm

### 1.2.b. Paroi 2

Pour pouvoir calculer le coefficient de transfert thermique, nous avons besoin de  $\overline{Nu}_L$ , le nombre de Nusselt, défini comme suit :

$$\overline{Nu}_L = 0.68 + \frac{0.67 Ra^{0.25}}{\left(1 + \left(\frac{0.492}{Pr}\right)^{9/16}\right)^{4/9}} \quad (4-6)$$

Ce paramètre définit le transfert de chaleur dans le cas d'une paroi verticale refroidie par convection laminaire ou turbulente lorsque le nombre de Rayleigh  $Ra$  est dans l'encadrement  $[0-10^9]$  [5].  $Ra$  est défini par :

$$Ra = \frac{\rho_a^2 g \beta_a C_{p,a}}{\lambda_a \mu_a} (T_{amb} - T_s) L^3 \quad (4-7)$$

avec,  $T_{amb}$  la température ambiante,  $\beta_a$  le facteur de compressibilité de la post-décharge,  $\rho_a$  la masse volumique,  $g$  la constante gravitationnelle et  $L$  la dimension caractéristique de la surface (ici l'épaisseur).

Le coefficient de transfert thermique est donc déterminé par la relation :

$$h_2 = \frac{\overline{Nu}_L L}{\lambda_a} \quad (4-8)$$

### I.2.c. Paroi 3

La question du transfert de chaleur par convection naturelle pour une plaque cylindrique dont la face inférieure est impactée par une torche, a été traitée par [6] pour un disque de diamètre  $D = 2R$ :

$$\overline{Nu}_D = 1.759 Ra^{0.13} \text{ si } 3 \times 10^2 < Ra < 10^4 \quad (4-9)$$

$$\overline{Nu}_D = 0.9724 Ra^{0.194} \text{ si } 10^4 < Ra < 3 \times 10^7$$

avec :

$$Ra = \frac{\rho_a^2 g \beta_a C_{p,a}}{\lambda_a \mu_a} (T_{amb} - T_s) D^3 \quad (4-10)$$

Nous obtenons donc le coefficient de transfert thermique :

$$h_3 = \frac{\overline{Nu}_D D}{\lambda_a} \quad (4-11)$$

### I.2.d. Le maillage

Nous avons utilisé un maillage triangulaire composé de 241388 éléments (*fig.3*). Il a été affiné au niveau du dépôt de  $\text{SiO}_2$  avec une taille d'éléments de 0,2  $\mu\text{m}$  maximum. Les frontières où le flux est sortant, ont une taille maximum d'éléments de 0,5  $\mu\text{m}$ , ce qui nous donne donc 2547121 degrés de liberté. Le pas de temps est pris égal à 0,1 s au cours des 3 premières secondes puis ensuite égal à 1 s.

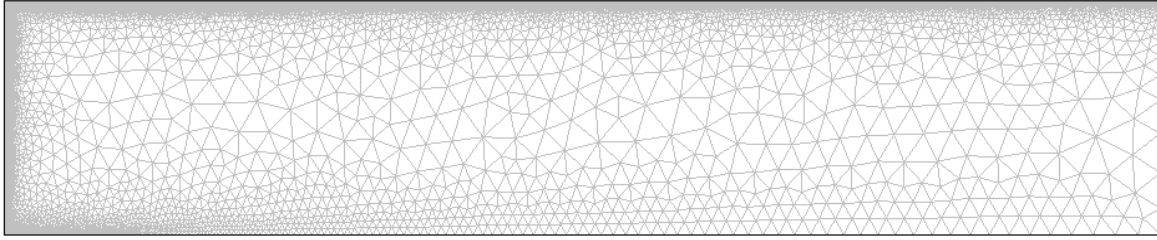


fig.3 : maillage triangulaire utilisé lors de la modélisation de la température de surface

La solution a été obtenue en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics<sup>®</sup> couplé à MATLAB<sup>®</sup> [7]. Ce type de maillages triangulaires est le mieux adapté à l'utilisation du logiciel COMSOL Multiphysics<sup>®</sup> contrairement aux maillages rectangulaires qui auraient donné certes de meilleurs résultats, mais qui ne sont pas pris en compte par le logiciel.

#### I.2.e. Les données

Les propriétés des solides sont présentées dans le tableau 1 (*tab.1*). Nous avons supposé que la température du substrat est suffisamment basse pour éviter les transformations de phase.

Les propriétés des phases gazeuses ont été déterminées à partir des données rapportées dans le tableau 2 (*tab.2*). Nous avons utilisé pour les obtenir les lois classiques de mélange disponibles dans [8] par exemple.

Solide	Propriétés	Gamme de température	Interpolation numérique
Silice	$\lambda$ (W/m/K)	[10-2000 K]	$1.96947 - \{261951.7998 / (1 + \exp((T + 3178.46501) / 268.83446))\}$
	$C_p$ (J/kg/K)	[298-2000]	$931.7229 + 2.56258 \times 10^{-1} T - 2.402425 \times 10^7 / T^2$
	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )		8940
Acier inoxydable	$\lambda$ (W/m/K)	[200-2000 K]	$9.0109 + 1.5298 \times 10^{-2} T$
	$C_p$ (J/kg/K)	[298-1358 K]	$365.43 + 0.40649 \times T - 1.7321 \times 10^{-4} T^2$
	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )		7900

tab.1 : propriétés des solides

Gaz	Propriétés	Gamme de température	Interpolation numérique
Ar	$C_p$ (J/kg/K)	[100-2000 K]	$519.65 + 6.73909 \times 10^{-6} T - 3.66027 \times 10^{-6} T^2 + 2.73033 \times 10^{-7} T^3$
	$\lambda$ (W/m/K)		$3.04979 \times 10^{-4} + 6.62052 \times 10^{-5} T - 2.99436 \times 10^{-8} T^2 + 6.79149 \times 10^{-12} T^3$
	$\mu$ (kg/m/s)		$5.29435 \times 10^{-7} + 8.39206 \times 10^{-8} T - 3.73959 \times 10^{-11} T^2 + 8.45217 \times 10^{-15} T^3$
	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )		$487.432 \times T^{-1}$
O <sub>2</sub>	$C_p$ (J/kg/K)	[100-2000 K]	$872.77846 + 6.719 \times 10^{-2} T + 4.34497 \times 10^{-4} T^2 - 3.83385 \times 10^{-7} T^3 + 8.86794 \times 10^{-11} T^4$
	$\lambda$ (W/m/K)		$0.00249 + 8.9486 \times 10^{-5} T - 2.32256 \times 10^{-8} T^2 + 4.13867 \times 10^{-12} T^3$
	$\mu$ (kg/m/s)		$3.3958 \times 10^{-6} + 5.87982 \times 10^{-8} T - 2.13186 \times 10^{-11} T^2 + 4.41967 \times 10^{-15} T^3$
	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )		$389.946 \times T^{-1}$
Air sec	$C_p$ (J/kg/K)	[175-1900 K]	$1032.10308 - 0.29542 T + 8.27169 \times 10^{-4} T^2 - 5.35621 \times 10^{-7} T^3 + 1.12295 \times 10^{-10} T^4$
	$\lambda$ (W/m/K)		$7.50556 \times 10^{-4} + 9.42622 \times 10^{-5} T - 3.38667 \times 10^{-8} T^2 + 6.56677 \times 10^{-12} T^3$
	$\mu$ (kg/m/s)		$2.80339 \times 10^{-6} + 5.87333 \times 10^{-8} T - 2.52496 \times 10^{-11} T^2 + 5.41836 \times 10^{-15} T^3$
	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )		$353.05395 \times T^{-1.00002}$
	$\beta$		$0.99471 \times T^{-1} + 3.02658 \times 10^{-5} - 5.47422 \times 10^{-8} T + 3.34974 \times 10^{-11} T^2 - 7.68954 \times 10^{-15} T^3$

tab.2 : propriétés des phases gazeuses

### I.3. Résultats

Comme cela a été décrit dans le chapitre précédent, les nanostructures sont observées lorsque le dépôt est peu épais (500 nm) et le substrat suffisamment proche de la sortie des gaz (environ 3 mm). Ce sont donc ces conditions que nous avons précisément étudiées lors de nos simulations.

Les mesures infrarouges ont été réalisées avec un pas de temps de 5.6 ms, à l'aide d'une caméra FLIR SC7200-MB travaillant sur une gamme de température allant de 253 K à 2727 K. Les conditions expérimentales retenues sont les suivantes :

H = 2,8 ou 6,0 mm, débit d'HMDSO nul (pour étudier la distribution en température sans dépôt) ou de 1,155 Nccm.

Nous pouvons noter ici que le débit à la sortie de l'injecteur d'HMDSO est considéré comme négligeable devant celui de la micro-post-décharge, ce qui nous permet de négliger le refroidissement de la surface entraînée par l'injection d'HMDSO.

Pour les différentes hauteurs H, nous avons considéré pour la modélisation, deux températures différentes de la micro-post-décharge. Ces températures sont issues des mesures décrites dans le chapitre 2 à la figure 11 (*fig.11*). Ainsi pour H = 2,8 mm, la température est de 1400 K, et pour H = 6,0 mm, la température est de 900 K. Les conditions de dépôt sont identiques à celle du chapitre 2.

Nous avons considéré que la couche d'oxyde passive de l'acier inoxydable n'est pas significativement modifiée par un traitement de 30 secondes, n'affectant donc pas l'émissivité du substrat.

Cette émissivité a été calibrée en utilisant un dispositif de chauffage entre 300 K et 800 K. Nous en avons établi la loi suivante pour l'acier inoxydable utilisé :

$$\varepsilon_{\text{acier}} = -2.15549 \times \exp\left(-\frac{T}{139.5691}\right) + 0.31349 \pm 0.02 \quad (4-12)$$

Ceci correspond aux valeurs habituellement rencontrées pour l'émissivité de l'acier inoxydable poli dans cette gamme de température.

Grâce au logiciel Altair<sup>®</sup> de FLIR Systems, nous avons pu donc en déduire la température de la face arrière du substrat à partir des images de la caméra infrarouge (*fig.4*).

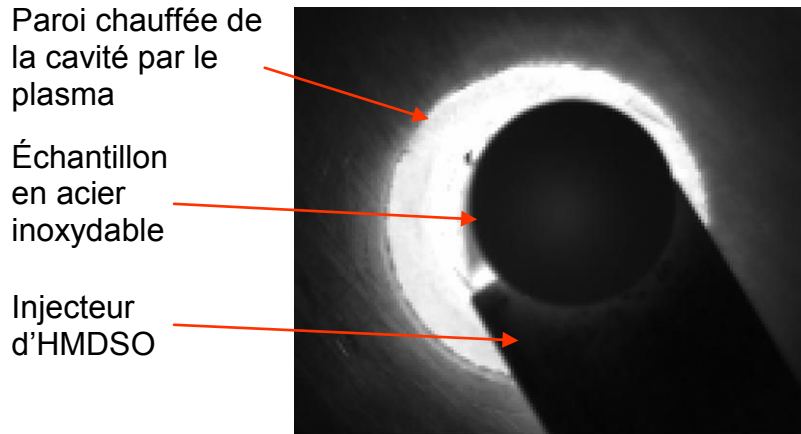


fig.4 : exemple d'image prise par la caméra infrarouge

### I.3.a. Comparaison modèle et expériences

Des données de la caméra infrarouge, nous avons déterminé l'évolution temporelle et spatiale en fonction de la distance au centre du substrat, de la distribution en température de la surface arrière du substrat.

Sur la figure 5 (fig.5), la température de la face arrière du substrat, modélisée et issue des données expérimentales, est représentée pour un point situé à  $r = 0$  en fonction du temps et pour deux distances  $H$  différentes.

Sur la figure 6 (fig.6), cette température est représentée le long d'une ligne allant de  $r = 0$  à  $r = 5$  mm, pour différents temps et pour les mêmes distances  $H$  que précédemment.

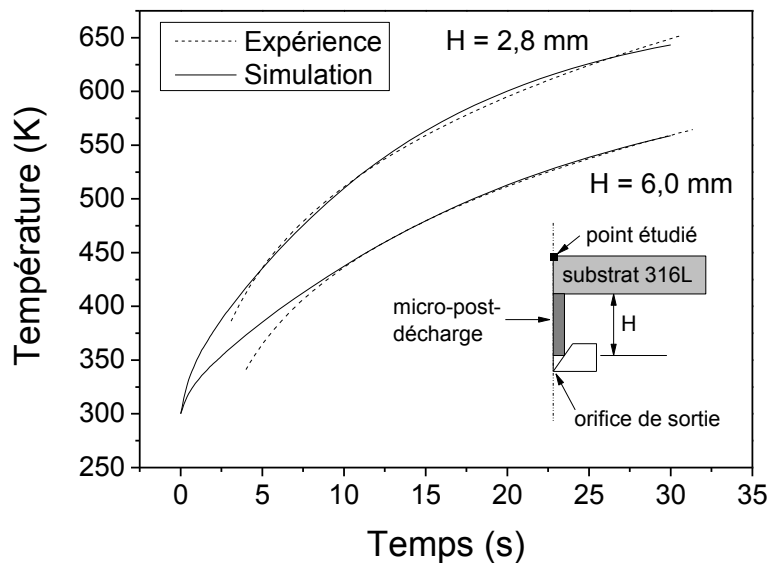


fig.5 : évolution temporelle de la température au point central de la face arrière du substrat avec dépôt de silice, pour deux hauteurs différentes

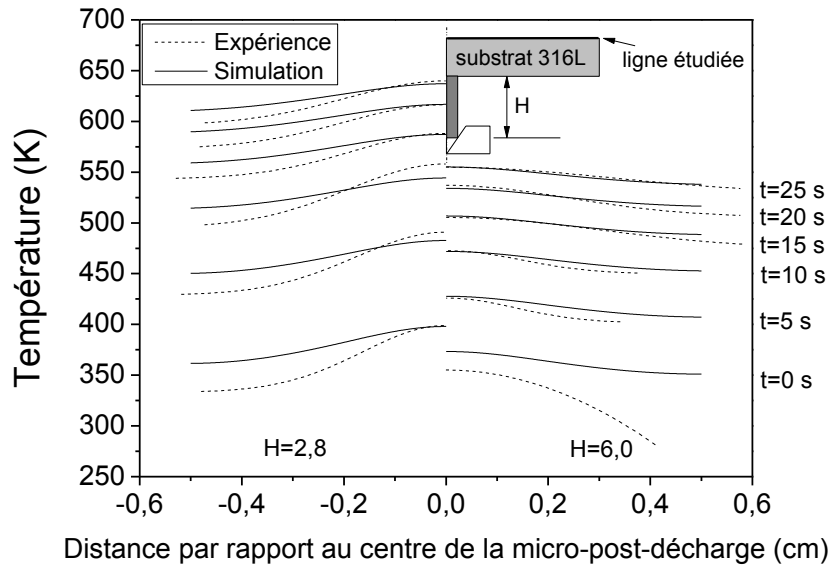


fig.6 : température le long de la face arrière du substrat avec dépôt de silice, pour deux hauteurs différentes et plusieurs temps différents

Les résultats expérimentaux sont bien corrélés par le modèle dans les deux cas étudiés en multipliant les coefficients de transferts thermiques  $h_2$  et  $h_3$  dans les équations (I-8) et (I-11) par un facteur de 1,65 pour  $H = 6,0$  mm et 2,35 pour  $H = 2,8$  mm. Ce facteur de correction n'est pas aberrant car les coefficients de transferts thermiques sont donnés à un facteur 2 près [9] et dans des conditions d'équilibre thermique.

A basse température, l'écart entre le modèle et l'expérience est plus important. Nous pensons que ceci est probablement dû aux corrélations utilisées dans le modèle qui sont alors trop proches de leur limite de validité. De plus, elles sont décrites pour un système en état d'équilibre, ce qui n'est pas notre cas ici, induisant ainsi une incertitude supplémentaire.

La caméra infrarouge peut aussi contribuer à augmenter l'incertitude à basse température. En effet, plus la température est basse et moins la caméra est précise. De même l'incertitude sur l'émissivité de l'acier inoxydable utilisée augmente encore les erreurs sur la simulation finale.

### I.3.b. Température de surface

A partir de ces résultats, nous pouvons maintenant déterminer la température atteinte par la surface directement soumise à la micro-post-décharge (fig. 7).

Nous pouvons déduire de ces simulations pour une hauteur  $H = 2,8$  mm que :

- L'écart de température après 30 s de traitement entre une surface avec dépôt et une surface sans dépôt n'est que de 3 K. Le dépôt n'agit donc pas comme une barrière thermique et n'affecte nullement la température de surface. La faible épaisseur du dépôt rend donc son effet sur la température de surface négligeable.
- Durant les trente premières secondes de traitement, la température de la surface ne dépasse pas 660 K. Ceci nous montre que l'origine des nanostructures n'est pas associée à une haute température de surface, comme dans le cas d'un démouillage de couches minces. En effet 660 K est une température trop faible pour espérer obtenir un démouillage de la couche de silice qui se produit à des températures plus élevées ( $\sim 1000$ K) [1].

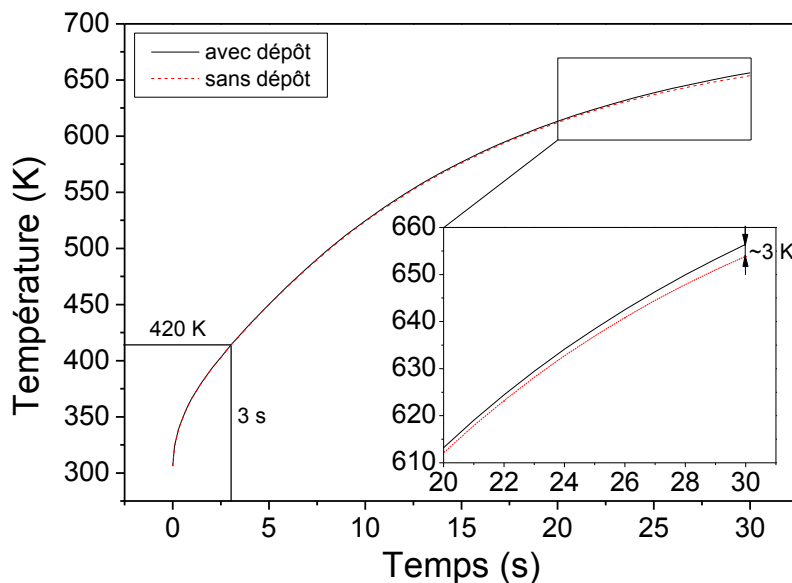


fig.7 : évolution temporelle simulée de la température au point central du substrat avec et sans dépôt de silice, pour  $H = 2,8$  mm

Ainsi le mécanisme de démouillage de nos dépôts de silice est à exclure. La simulation de la température de la surface des substrats lors de la phase de dépôt est trop faible pour pouvoir justifier un tel mécanisme. Nous nous sommes donc intéressés à un autre phénomène pouvant donner des structures sur un film mince : le flambage.

## II. Le flambage du dépôt de silice

Après avoir écarté le phénomène de démouillage de la couche mince de silice, nous devons à présent nous intéresser à un autre phénomène, le flambage.



D'une manière générale, le flambage est un phénomène d'instabilité d'une structure, qui soumise à un effort de compression, a tendance à fléchir et à se déformer dans une direction perpendiculaire à l'axe de compression.

Un exemple simple d'illustration est le cas d'une règle plate. Si les extrémités de la règle sont tenues et comprimées dans le sens de la longueur, la règle va se plier et finir par se briser sous l'effort de compression.

Dans le domaine des couches minces, ce phénomène existe aussi. Il est à l'origine de la rupture de l'ensemble film mince sur substrat. En général, le flambage est donc un phénomène nuisible à éviter mais qui depuis quelques années, intéresse la communauté scientifique par sa capacité à générer des structures organisées.

Nous allons ici décrire sommairement le phénomène de flambage d'un film mince. Le sujet étant très complexe et vaste, nous ne donnerons que les informations nécessaires à la compréhension des mécanismes mis en jeu.

Pour l'étude qui va suivre nous nous limiterons aux formations de rides droites, de rides enchevêtrées, de gouttelettes et de « cordons de téléphone ». Les autres formes de flambage ne seront pas traitées ici.

## II.1. Description du phénomène

Ce paragraphe est essentiellement basé sur les travaux de Hutchinson et Suo [10], Gioia [11] et Cleymand [12].

### II.1.a. Cas d'une contrainte uniaxiale

Pour une approche simple du flambage d'une couche mince sur une surface, nous allons considérer une approche en deux dimensions d'un film mince sur un substrat, soumis à une contrainte de compression uniaxiale (*fig. 8*).

Nous prenons comme hypothèse qu'il existe déjà une décohésion initiale, de largeur  $2b_0$ , de l'interface film/substrat. Cette décohésion n'est pas nécessaire pour le mécanisme mais elle facilite le flambage du film en diminuant la contrainte seuil à partir de laquelle le flambage commence.

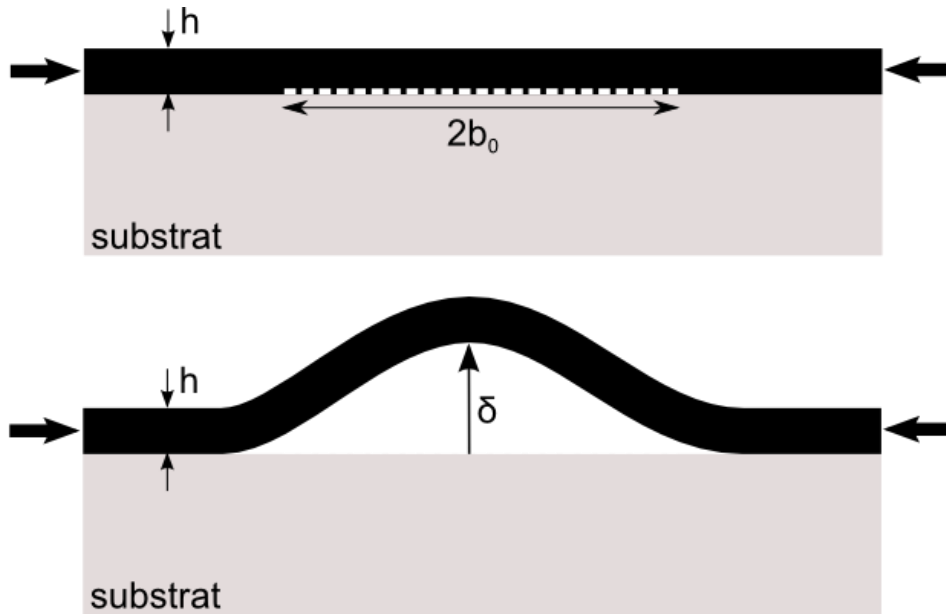


fig.8 : modèle 2 dimensions du flambage d'un film mince

Sous l'effet de la contrainte de compression, le film va se fléchir perpendiculairement à l'axe de la contrainte exercée et s'étendre au niveau de la décohésion, formant ainsi une cloque qui va ensuite se propager par un mécanisme de fissuration interfaciale.

Le film mince sous contraintes se courbe pour diminuer l'énergie élastique emmagasinée. La déformation du film par flambage se décompose en deux parties, un accroissement de la longueur du film ainsi qu'une faible flexion de ce dernier (la flexion est négligeable devant l'épaisseur du film).

Le flambage du film est donc au final un compromis énergétique entre une diminution de l'énergie de compression et une augmentation de l'énergie de flexion. L'énergie élastique du film mince est la suivante :

$$W_{\text{élastique}} = W_{\text{flexion}} + W_{\text{compression}} + W_{\text{adhérence}} \quad (4-13)$$

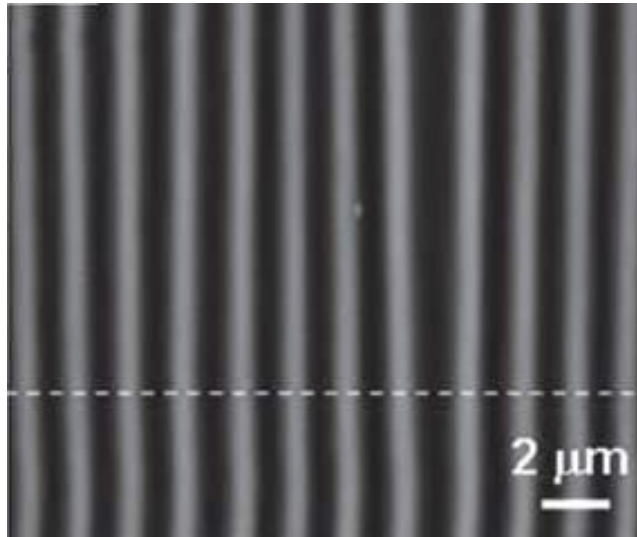
Le système va donc tendre vers un équilibre en énergie qui se traduira par :

$$\frac{\partial W_{\text{élastique}}}{\partial \delta} = 0 \quad (4-14)$$

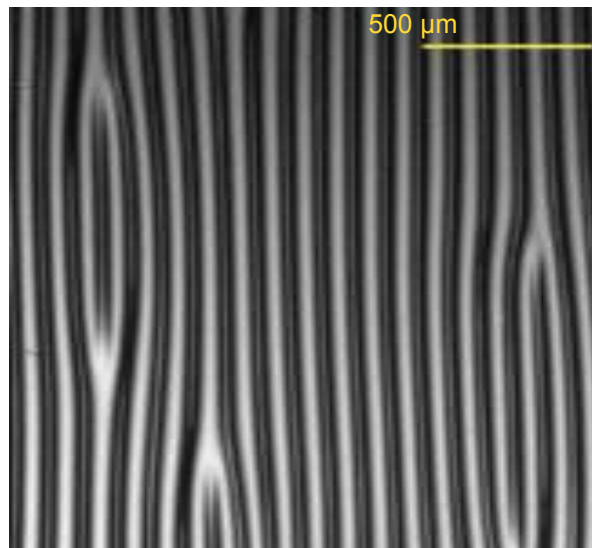
Avec  $\delta$  la hauteur de la cloque.

Cette compétition entre les énergies de flexion, de compression et d'adhérence va faire que les cloques auront une hauteur maximale  $\delta$  qui sera dépendante des caractéristiques mécaniques du matériau, de l'épaisseur de la couche mince et de la contrainte appliquée.

Pour illustrer ces propos, nous pouvons citer Schweikart et Hendricks [13], [14] qui ont réalisé il y a peu, des réseaux de rides droites en appliquant une contrainte uniaxiale contrôlée, pour le premier, sur un film de PEM (polyelectrolyte multilayer) déposé sur un substrat de PDMS, et pour le second, sur un échantillon de PDMS ensuite traité par UV (polydiméthylsiloxane) (*fig.9 et fig.10*).



*fig.9 : film uniaxialement contraint de PEM sur un substrat de PDMS, observé par microscopie à force atomique (AFM) [13]*



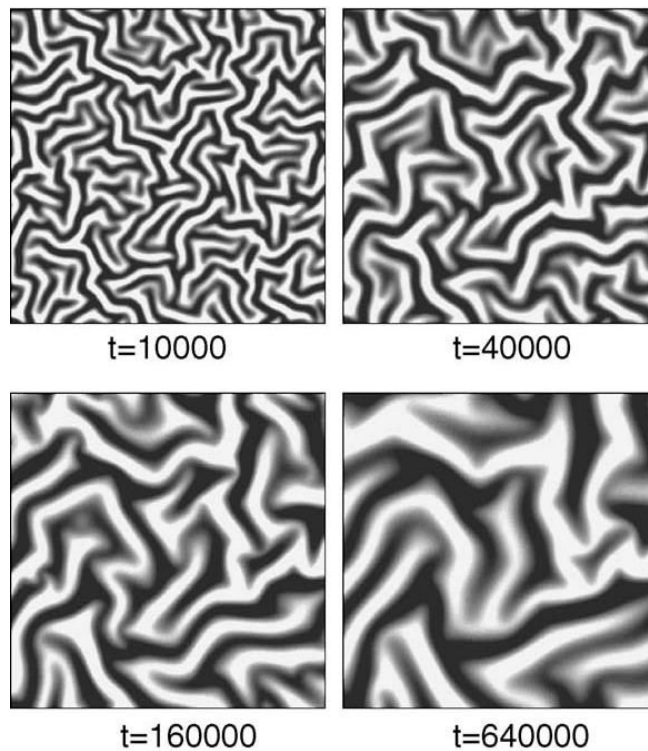
*fig.10 : image prise au microscope optique en transmission d'un échantillon de PDMS préparé par étirement, puis exposé à des UV pendant 60 minutes [14]*

II.1.b. Cas d'une contrainte biaxiale

Ce que nous venons de voir dans le paragraphe précédent n'est valable que pour une contrainte uniaxiale exercée sur le film. Maintenant, nous allons complexifier le phénomène en ajoutant une deuxième contrainte perpendiculaire à la première.

Un réseau de rides de directions aléatoires va alors pouvoir se former. Les rides ne seront donc plus parallèles les unes aux autres. Mais leur mécanisme de formation reste inchangé.

Uchida [15] a étudié le flambage d'un film élastique suite à l'application d'une contrainte biaxiale constante. Il a ensuite simulé le comportement de la surface en fonction du temps  $t$ . Le résultat de ces simulations peut être observé figure 11 (*fig.11*). Nous pouvons clairement voir les rides non plus droites et parallèles comme dans le cas d'une contrainte uniaxiale, mais enchevêtrées les unes aux autres.



*fig.11 : simulation de la surface d'une membrane élastique soumise à une contrainte biaxiale constante pour différents temps  $t$  (en s) [15]*

Expérimentalement, ces résultats ont été vérifiés. Par exemple Hendricks [14] comme dans le paragraphe précédent, a appliqué une contrainte biaxiale sur un film de PEM déposé sur un substrat de PDMS (*fig.12*)

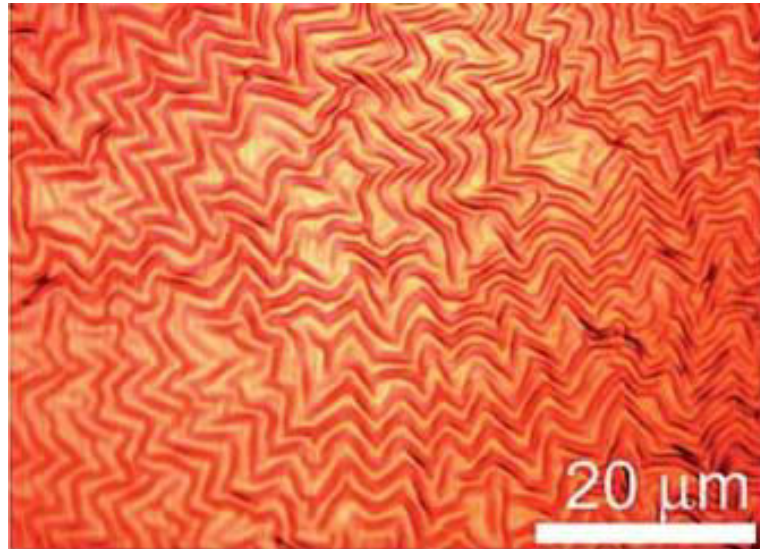


fig.12 : film biaxialement contraint de PEM sur un substrat de PDMS, observé par microscopie optique. Le film a été contraint par chauffage et refroidissement rapides [14].

Nous pouvons aussi citer Chua [16], qui a observé l'apparition de ce phénomène sur des substrats de PDMS après traitement dans un plasma RF d'oxygène (fig.13)

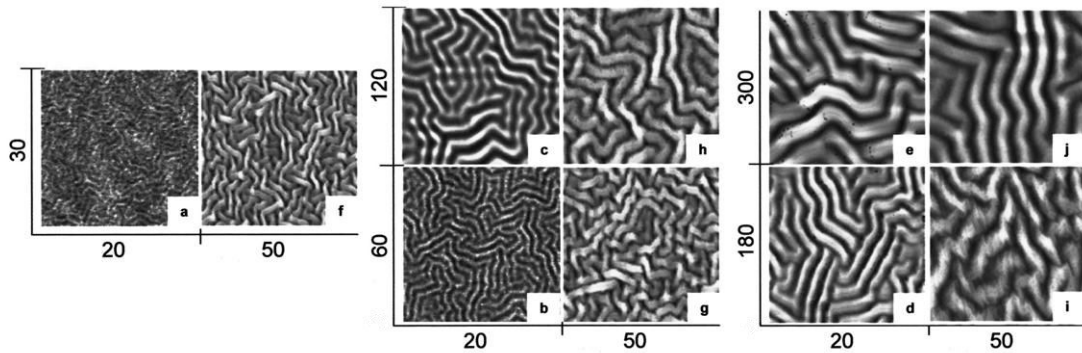


fig.13 : topographie par AFM acquise pour différents temps de traitement (temps en s en ordonnée) et pour différentes puissances (puissance en W en abscisse) [16]

### II.1.c. Des rides aux gouttelettes

Lorsque la contrainte biaxiale atteint un certain seuil, les rides vont se transformer pour laisser place à un ensemble de gouttelettes. Elles vont rétrécir puis s'effondrer vers des cloques, ou gouttelettes, régulièrement espacées. La figure 14 (fig.14) montre schématiquement l'évolution des rides vers la gouttelette.

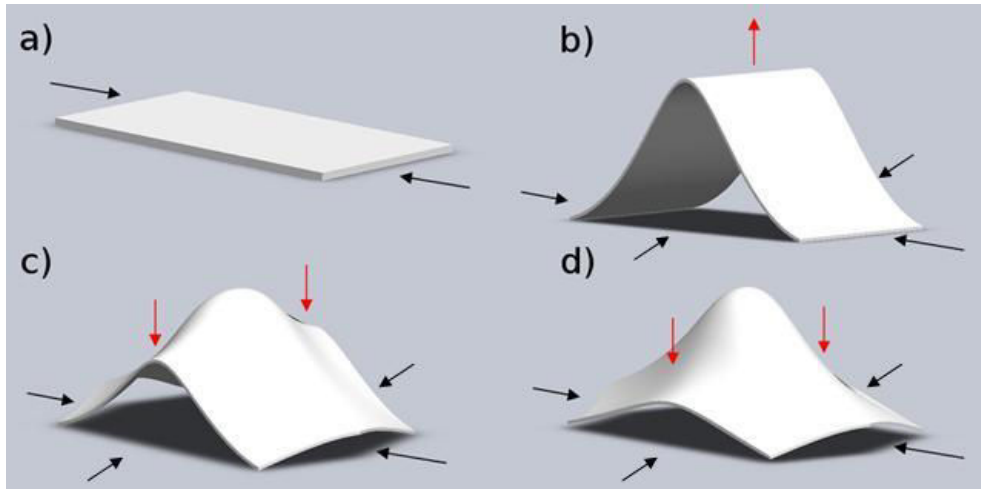


fig.14 : représentation schématique d'un film mince sous contrainte biaxiale. Les flèches noires représentent les contraintes imposées, et en rouge, la déformation du film. La contrainte imposée est ici croissante : en a) l'étape initiale ; en b) la ride apparaît ; en c) la contrainte devient suffisamment forte pour faire s'effondrer la ride ; et pour finir en d) la gouttelette est présente, le film atteignant la relaxation maximale des contraintes.

Ce phénomène a été modélisé par Parry [17] et retrouvé expérimentalement sur un film mince de nickel déposé sur un substrat de polycarbonate contraint mécaniquement (fig.15). Nous pouvons clairement voir la ride droite issue d'une contrainte uniaxiale se transformer en une succession de gouttelettes après l'application d'une seconde contrainte perpendiculaire à la première.

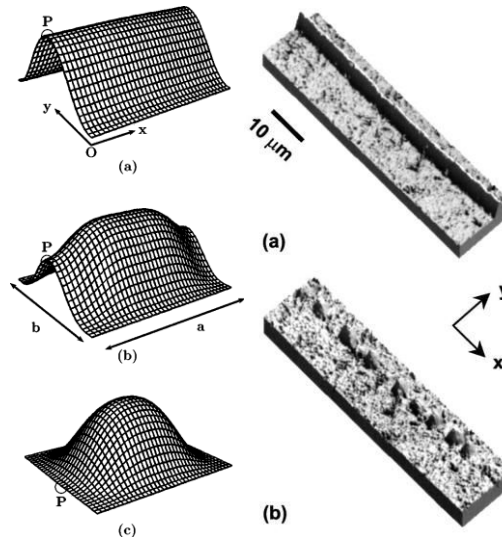


fig.15 : à gauche, modélisation d'un film mince sous contrainte biaxiale croissante. A droite, image AFM d'un film mince de nickel déposé sur un substrat de polycarbonate. Le film est soumis d'abord à une contrainte uniaxiale, puis à une seconde contrainte perpendiculaire [17].

II.1.d. Les cordons de téléphones

Dans certains cas, dépendants des caractéristiques mécaniques du film et de la contrainte biaxiale appliquée, au lieu d'obtenir des gouttelettes lors de l'augmentation de la contrainte, la ride va se transformer en une structure communément appelée « cordon de téléphone ».

La modélisation de cette structure a été faite par Gruttman [18] (fig.16) qui s'inspira de l'étude de Moon [19] sur les cordons de téléphone (fig.17).

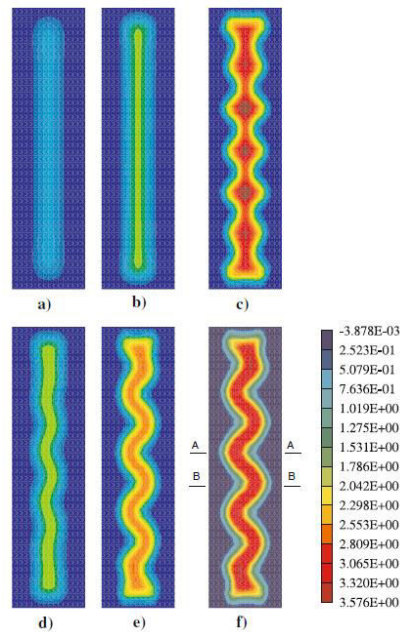


fig.16 : modélisation du développement d'un cordon de téléphone par augmentation de la contrainte appliqué, hauteur en  $\mu\text{m}$  [18]

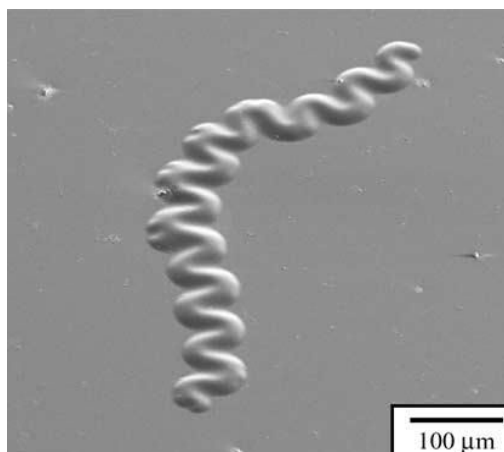


fig.17 : cordon de téléphone issu d'un film DLC [19]

## II.2. Les dépôts de silice

Nous venons de voir que le flambage d'un film mince peut entraîner l'apparition de structures très semblables à celles que nous obtenons sur nos films de silice déposés par micro-CVD sur nos substrats d'acier inoxydable. La question qui se pose maintenant est : est-il possible que le flambage soit le phénomène que nous observons sur nos films de silice ? Nous allons donc essayer de répondre à cette question.

Pour qu'il y ait flambage sur une couche mince, l'élément le plus important est la présence de contraintes de compression dans le film. Nous allons donc déterminer si de telles contraintes existent dans nos dépôts.

### II.2.a. Les contraintes thermiques

Les contraintes thermiques  $\zeta_{\text{thermiques}}$  proviennent essentiellement d'une différence entre le coefficient de dilatation thermique du film et celui du substrat. Elles peuvent être calculées par la formule suivante [16] :

$$\sigma_{\text{thermiques}} = \frac{E_{\text{silice}}}{1 - \nu_{\text{silice}}} (\alpha_{\text{acier}} - \alpha_{\text{silice}}) \Delta T \quad (4-15)$$

Avec  $E_{\text{silice}}$  le module d'Young du film de silice,  $\nu_{\text{silice}}$  son coefficient de Poisson,  $\alpha_{\text{acier}}$  et  $\alpha_{\text{silice}}$  les coefficients de dilatation thermique respectivement de l'acier et de la silice,  $\Delta T$  la différence de température entre la fin du traitement et la fin du refroidissement.

Nous considérons ici que le film est composé de silice pure. De plus, si nous prenons un traitement d'une durée de 3s, d'après la figure 6 (*fig.6*), nous avons  $\Delta T = 120$  K. Ainsi avec  $E_{\text{silice}} = 72$  GPa,  $\nu_{\text{silice}} = 0,23$ ,  $\alpha_{\text{acier}} = 17,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{silice}} = 0,55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  nous obtenons donc en première approximation,  $\zeta_{\text{thermiques}} = 157$  MPa.

Certes, cette valeur n'est certainement pas exacte car nous négligeons ici le fait que le film n'est pas une silice pure mais un composé  $\text{SiO}_{2-x}\text{C}_x\text{H}_y$  avec  $x$  et  $y$  proches de 0. Cela nous indique toutefois la présence de contraintes thermiques de compression à un niveau non négligeable.



II.2.b. Les contraintes intrinsèques

Une seconde source de contraintes résiduelles trouve son origine dans l'élaboration du film. Ces contraintes résiduelles sont composées des contraintes dues soit à une contamination du film par des impuretés au cours de l'élaboration (ici principalement le carbone), soit à la croissance des films, soit à la technique d'élaboration. La somme de ces trois contributions est appelé « contraintes intrinsèques ».

Des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR) ont été faites pour essayer de mieux comprendre le rôle que peut avoir la présence d'impuretés, ici le carbone, sur nos films. Différents pics ont pu être identifiés. Nous trouvons au centre du dépôt les pics caractéristiques des groupements  $\text{CH}_x$ ,  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Si-O-Si}$ , et  $\text{Si-OH}$  [20], [21].

Mais en nous éloignant du centre, nous voyons apparaître d'autres pics de liaisons carbonés. La concentration de carbone augmente donc du centre du dépôt vers le bord.

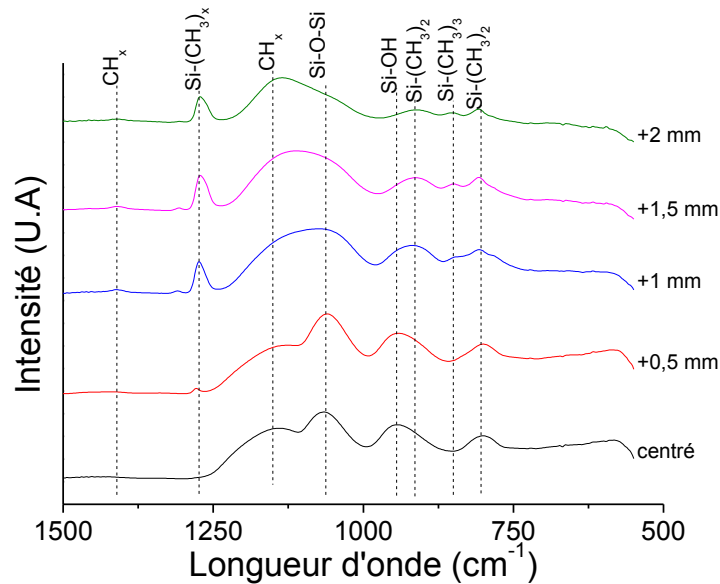


fig.18 : analyse par FTIR à différente distance du centre du dépôt, durée du traitement de 10 s, débit d'HMDSO = 0.66 Nccm

Nous avons confirmé ceci en réalisant des profils SIMS en partant du centre du dépôt vers son extrémité, ceci pour plusieurs hauteurs différentes de traitement (fig.19).

Nous avons ainsi pu observer une nette variation de la concentration en carbone dans nos films. Plus nous sommes loin du centre du dépôt et plus la concentration en oxygène diminue au profit du carbone. De même, si le dépôt est fait à une distance buse/substrat plus élevée, la concentration en carbone augmente aussi.

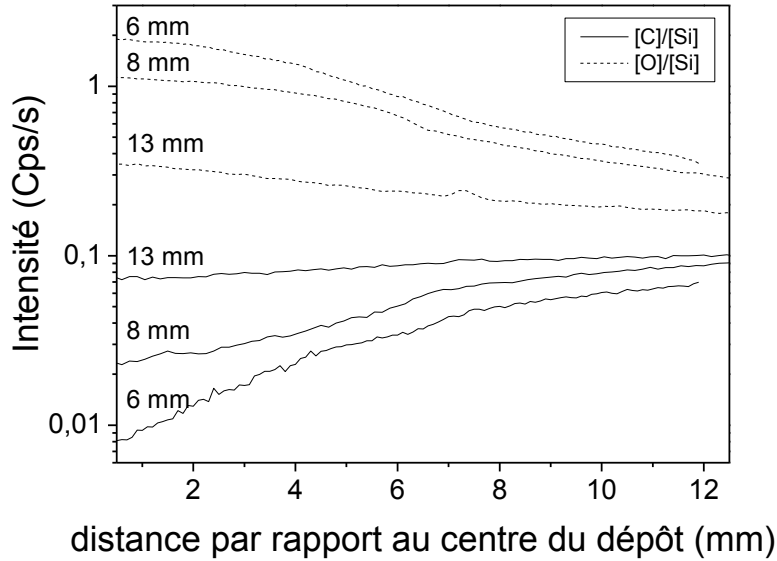


fig.19 : profil par SIMS le long du rayon du dépôt de silice sur un substrat en acier inoxydable pour différentes distances entre la buse et le substrat, durée du traitement de 10 s, débit d'HMDSO = 0.66 Nccm

Cette variation de concentration de carbone va jouer un rôle sur le comportement mécanique des dépôts. En effet à une faible concentration de carbone, nous allons obtenir un film qui va se comporter comme une céramique et donc avoir les caractéristiques mécaniques d'un matériau dur entraînant ainsi de fortes contraintes résiduelles.

Ces fortes contraintes internes vont se traduire par l'apparition de gouttelettes comme nous avons pu le voir au chapitre 3 à la figure 12d.

Si nous nous éloignons de la source, nous augmentons le taux de carbone, nous obtenons ainsi un film plus proche mécaniquement d'un polymère. Les contraintes seront donc moindres et le film évoluera vers une surface composée de rides comme sur la figure 12a du chapitre 3.

En modifiant la concentration de carbone, les contraintes présentes dans le film peuvent être modifiées et passer d'une structure en rides à une structure en gouttelettes (fig.20).

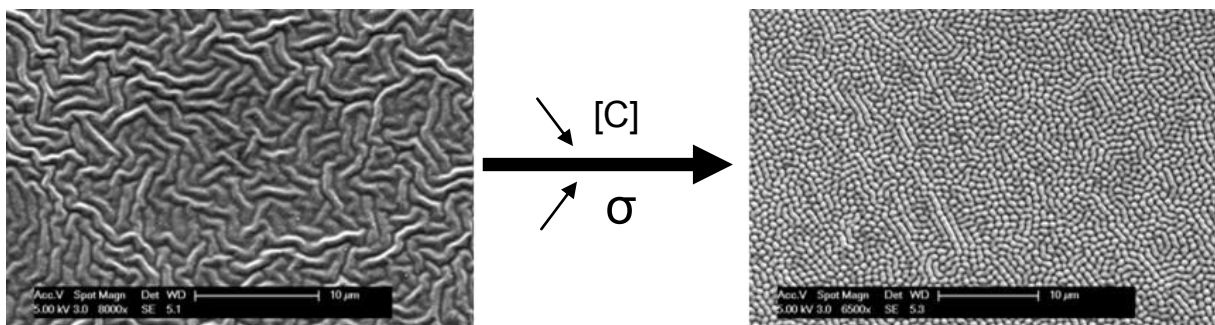


fig.20 : rôle du carbone sur la structure du dépôt

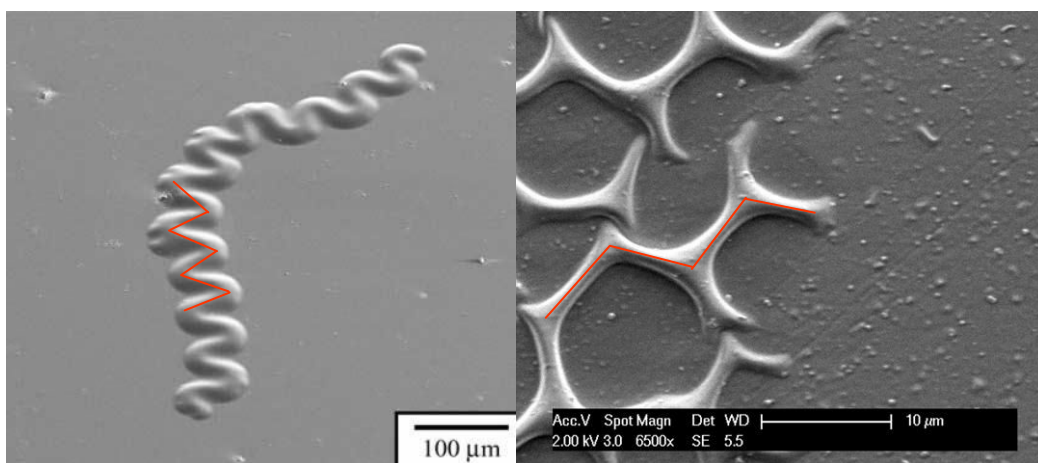
De plus, et toujours dans l'optique de prouver l'existence de contraintes de compression, les analyses Raman du chapitre 3 ont montré que le dépôt de silice était soumis à des contraintes radiales, sans oublier la présence d'une liaison Si-O-(Fe,Cr). Celle-ci pourrait aussi contribuer à l'apparition de contraintes dans le matériau en affectant l'interface film/substrat, et aussi provoquer la décohésion initiale du film.

Si nous ajoutons les contraintes thermiques ainsi que les différentes contraintes intrinsèques possibles, il est ainsi fort probable que les nanostructures des dépôts de silice obtenues dans nos traitements soient la conséquence d'un flambage des couches minces élaborées. Des analyses complémentaires seront faites afin déterminer avec plus de certitudes l'origine de ces nanostructures.

### II.2.c. Origine des structures hexagonales

Les nanostructures ayant comme cause possible le flambage du dépôt, il semble légitime de penser que la formation des structures hexagonales de plus grande taille que nous avons aussi pu observer ait la même origine.

En effet, nous avons vu l'existence de flambage sous la forme de cordons de téléphone. Si nous observons les structures hexagonales que nous avons obtenues, nous pouvons voir une nette similitude entre les deux (*fig.21*). Et comme précédemment, les mécanismes de dépôt des films de silice étant les mêmes, nous pouvons en déduire que les contraintes de compression sont aussi présentes dans ces dépôts. Ces cordons de téléphone ne sont certes pas parfaits, mais les mécanismes de formation doivent être très proches les uns des autres.

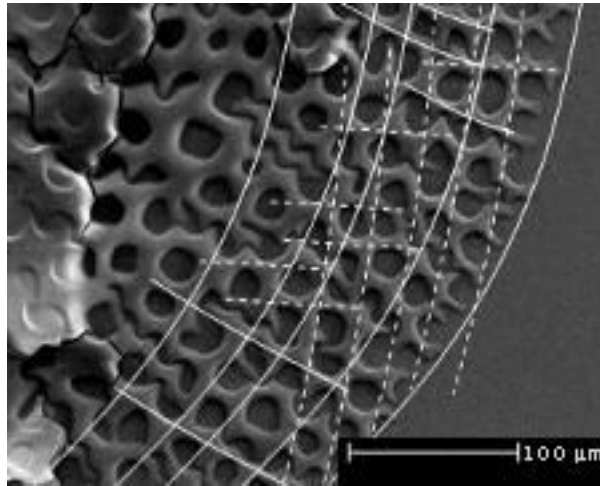


*fig.21 : comparaison entre les cordons de téléphone des films de DLC [19] et les structures hexagonales issues des dépôts de silice*

Un deuxième mécanisme possible de formation de ces structures serait un dépôt en deux étapes, induisant deux séries de contraintes dans le film. Ce dépôt en deux étapes serait involontaire et proviendrait d'un mouvement du substrat pendant sa mise en place. Les temps de traitement étant très court (1 à 3 s), la mise en place du substrat sur son support devient ici une étape importante.

Nous pouvons voir sur la figure 21 (*fig.22*) les différentes séries de contraintes résiduelles. Le premier dépôt induirait donc une première série de contrainte dans le film (représentée en pointillé), puis après un léger déplacement de l'échantillon, le second dépôt conduirait à une seconde série de contrainte (représentée en trait plein sur la figure).

Bien sûr cette hypothèse reste à vérifier. Une manière simple serait de supprimer la possibilité d'un mouvement du substrat lors du dépôt. Des modifications sur le dispositif expérimental sont envisagées dans ce sens en ajoutant un porte substrat à l'ensemble.



*fig.22 : représentation des deux séries de contraintes formées par deux dépôts successifs*

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu les différentes origines possibles des structures observées sur nos dépôts de silice.

Le démouillage de la surface a été écarté comme origine possible grâce à une simulation des phénomènes de transfert thermique établissant la température de la surface lors du traitement. Cette température trop faible exclut définitivement la possibilité d'un tel mécanisme.

En revanche nous avons pu voir que des contraintes internes existaient dans le dépôt, et qu'elles étaient très certainement la cause d'un flambage du film conduisant aux différentes structures suivantes : les rides enchevêtrées avec une contrainte interne moyenne, un réseau de gouttelettes avec des contraintes plus importantes, des cordons de téléphone avec des contraintes différentes sur lesquelles des études sont encore en cours actuellement afin de les déterminer plus précisément.

Même si de plus amples analyses sont nécessaires pour vérifier l'existence de ces contraintes et ainsi de ces mécanismes, un premier pas a été fait vers la compréhension des phénomènes de structuration de surface des dépôts de silice.

## Références

- [1] P.P. Zhang, B. Yang, P.P. Rugheimer, M.M. Roberts, D.E. Savage, F. Liu, et M.G. Lagally, «Influence of germanium on thermal dewetting and agglomeration of the silicon template layer in thin silicon-on-insulator», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, 2009, p. 175309-175309.6.
- [2] R. Xie, A. Karim, J.F. Douglas, C.C. Han, et R.A. Weiss, «Spinodal dewetting of thin polymer films», *Physical Review Letters*, vol. 81, 1998, p. 1251–1254.
- [3] L.W. Schwartz, R.V. Roy, R.R. Eley, et S. Petrash, «Dewetting Patterns in a Drying Liquid Film», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 234, 2001, p. 363-374.
- [4] M.J. Remie, G. Särner, M.F.G. Cremers, A. Omrane, K. Schreel, M. Aldén, et L.P.H. de Goey, «Extended heat-transfer relation for an impinging laminar flame jet to a flat plate», *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 51, 2008, p. 1854–1865.
- [5] S. Churchill et H. Chu, «Correlating equations for laminar and turbulent free convection from a vertical plate», *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 18, 1975, p. 1323-1329.
- [6] C.J. Kobus et G.L. Wedekind, «An experimental investigation into natural convection heat transfer from horizontal isothermal circular disks», *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 44, 2001, p. 3381–3384.
- [7] COMSOL AB, *Comsol Multiphysics Modelling Guide*, 2007.
- [8] R. Bird et W. Stewart, *Transport phenomena*, Wiley New York, 1960.
- [9] E. Radziemska et W.M. Lewandowski, «Heat transfer by natural convection from an isothermal downward-facing round plate in unlimited space», *Applied Energy*, vol. 68, 2001, p. 347–366.
- [10] J.W. Hutchinson et Z. Suo, «Mixed mode cracking in layered materials», *Applied mechanics*, vol. 29, 1994, p. 63-191.
- [11] G. Gioia et M. Ortiz, «Delamination of compressed thin films», *Advances in applied mechanics*, vol. 33, 1997, p. 119–192.
- [12] F. Cleymand, «Comportement mécanique des films minces sur substrats, sous contrainte de compression», Université de Poitiers, 2001.
- [13] A. Schweikart et A. Fery, «Controlled wrinkling as a novel method for the fabrication of patterned surfaces», *Microchimica Acta*, vol. 165, 2009, p. 249-263.

- [14] T.R. Hendricks, W. Wang, et I. Lee, «Buckling in nanomechanical films», *Soft Matter*, vol. 6, 2010, p. 3701-3706.
- [15] N. Uchida, «Orientational order in buckling elastic membranes», *Physica D: Nonlinear Phenomena*, vol. 205, 2005, p. 267–274.
- [16] D.B. Chua, H.T. Ng, et S.F. Li, «Spontaneous formation of complex and ordered structures on oxygen-plasma-treated elastomeric polydimethylsiloxane», *Applied Physics Letters*, vol. 76, 2009, p. 721–723.
- [17] G. Parry, J. Colin, C. Coupeau, F. Foucher, A. Cimetière, et J. Grillhé, «Snapthrough occurring in the postbuckling of thin films», *Applied Physics Letters*, vol. 86, 2005, p. 081905-081905.3.
- [18] F. Gruttmann et V.D. Pham, «A finite element model for the analysis of buckling driven delaminations of thin films on rigid substrates», *Computational Mechanics*, vol. 41, 2007, p. 361-370.
- [19] M.W. Moon, H.M. Jensen, J.W. Hutchinson, K.H. Oh, et A.G. Evans, «The characterization of telephone cord buckling of compressed thin films on substrates», *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 50, 2002, p. 2355–2377.
- [20] R. Morent, N. De Geyter, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, C. Leys, E. Schacht, «Organic–inorganic behaviour of HMDSO films plasma-polymerized at atmospheric pressure», *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, 2009, p. 1366–1372.
- [21] N. D. Boscher, P. Choquet, D. Duday, S. Verdier, «Chemical compositions of organosilicon thin films deposited on aluminium foil by atmospheric pressure dielectric barrier discharge and their electrochemical behaviour», *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, 2010, p. 2438-2448.





**CONCLUSION  
GENERALE ET  
PERSPECTIVES**



## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail était de développer un nouveau réacteur plasma micro-ondes en cavité résonnante fonctionnant à la pression atmosphérique et permettant d'obtenir une post-décharge Ar-O<sub>2</sub> de petite dimension (de l'ordre du millimètre). Cette démarche s'insère dans une perspective visant à atteindre en PECVD l'échelle nanométrique. Ce nouveau dispositif plasma a été étudié puis utilisé comme source d'espèces actives pour du traitement de surface localisé.

Nous avons donc vu dans le premier chapitre que les plasmas atmosphériques ont l'avantage par rapport aux procédés basse pression, de présenter une simplicité de mise en œuvre qui les rend attractifs comme source pour l'élaboration de nano-objets. Nous avons aussi pu voir que la majorité des méthodologies actuelles se base sur les mêmes principes que ceux utilisés dans les procédés sous vide. L'élaboration de nanomatériaux n'utilise que peu, voire pas, les spécificités des plasmas à la pression atmosphérique tels que leur auto-organisation, leur filamentation ou tout simplement la petite dimension des plasmas. Nous avons donc vu que le procédé que nous avons développé se situe pleinement dans la perspective d'utiliser des procédés plasma haute pression afin d'obtenir des résultats similaires aux techniques basse pression.

Par la suite nous avons donc étudié la post-décharge issue de ce nouveau réacteur plasma micro-ondes en cavité résonnante fonctionnant à la pression atmosphérique. Nous avons vu qu'elle se distingue des autres sources plasma à pression atmosphérique par sa forme et sa température. Son comportement singulier peut être modifié simplement en variant le débit total des gaz. Nous pouvons le résumer ainsi :

- un écoulement laminaire conduisant à une micro-post-décharge fine et à température élevée, ceci pour des débits faibles,
- un écoulement turbulent conduisant à une micro-post-décharge en panache et à des températures plus faibles, ceci pour des débits plus importants.

Nous avons aussi étudié en quoi la morphologie du réacteur, c'est-à-dire l'épaisseur de l'orifice de sortie des gaz, peut jouer sur le diamètre de la post-décharge.

Les principaux paramètres de cette post-décharge maîtrisés, nous avons pu nous intéresser à son utilisation en tant que source plasma pour des applications de traitements de surfaces, notamment en PECVD. Nous avons donc étudié les différents dépôts obtenus en utilisant la micro-post-décharge couplée à une injection d'HMDSO sous forme gazeuse.

Des études en SIMS ont montré la composition des dépôts qui se trouvent être essentiellement composés de silicium et d'oxygène, le carbone y étant négligeable.

La vitesse de croissance a été calculée à plusieurs centaines de nanomètres par seconde. Elle nous montre que l'ordre de la réaction entre l'HMDSO et l'oxygène atomique n'est pas de 1 et qu'il y a probablement un précurseur provenant de la fragmentation de la molécule d'HMDSO.

Différentes structures ont aussi été observées au MEB :

- Des structures « en nid » issues d'une fissuration importante du dépôt lorsqu'il est soumis à une contrainte extérieure comme ici la basse pression induite par la chambre du MEB
- Des structures hexagonales, d'une taille de plusieurs dizaines de microns, ont aussi été observées. Elles apparaissent sur un dépôt suffisamment épais ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) et avec une vitesse de croissance de dépôt importante ( $> 500 \text{ nm/s}$ )
- Des nanostructures, micrométriques et nanométriques, ont aussi été analysées. Elles se présentent sous deux formes, soit en « vermicelles », montrant un dépôt « plissé », soit sous forme de plots, auto-organisés suivant en partie les rayures de polissage

La spectroscopie Raman nous a montré un fort niveau de contraintes sur les bords du dépôt. Ainsi, le dépôt de silice est soumis à un gradient de contraintes radiales qui tend à « froisser » le film perpendiculairement au rayon. Des liaisons Si-O-(Fe,Cr) ont aussi été mises en évidence.

Pour finir, nous avons cherché à comprendre les mécanismes de formation de ces structures. Grâce à une simulation des phénomènes de transferts thermiques établissant la température de la surface lors du traitement, le démouillage de la surface a été écarté comme origine possible. La température de surface était trop faible pour pouvoir envisager un tel phénomène.

En revanche nous avons pu voir qu'un flambage du film était très certainement la cause de ces différentes structures, dues aux contraintes internes existantes dans le dépôt.

Ainsi nous aurions l'apparition de rides enchevêtrées avec une contrainte interne moyenne, d'un réseau de gouttelettes avec des contraintes plus importantes, et de cordons de téléphone dont l'origine, pour l'instant, reste encore à déterminer.

Les résultats obtenus dans cette thèse concernant la post-décharge et son utilisation en tant que source plasma pour de la PECVD ont résolu beaucoup d'interrogations. Mais d'autres questions sont apparues auxquelles il serait intéressant de répondre dans des travaux futurs.

Dans le but de diminuer la taille de la post-décharge, descendre la taille du trou à des diamètres inférieurs à la centaine de microns serait une réalisation importante à effectuer. Il faudrait ensuite observer le comportement de cette nouvelle post-décharge qui ne pourrait alors plus être considérée comme étant à la pression atmosphérique, au vu des pressions importantes qui seront nécessaires à l'intérieur de la cavité pour faire passer les gaz à travers un orifice de très petite taille.

Il serait aussi intéressant d'étudier la température et la composition de la post-décharge en fonction des différentes épaisseurs d'orifice de sortie des gaz. Ceci nous permettrait de déterminer par quels paramètres le diamètre de la post-décharge est contrôlé, par recombinaison sur les parois des espèces actives ou seulement modification de l'écoulement fluide.

Pour la PECVD, de nombreuses choses peuvent être envisagées. Il pourrait être intéressant d'utiliser d'autres précurseurs que l'HMDSO, comme par exemple le tétra-isopropoxyde de titane (TTIP) permettant de faire des dépôts de dioxyde de titane.

Envisager de coupler un système d'obturateur au dispositif expérimental visant à bloquer le passage de la micro-post-décharge de manière séquentielle, pourrait être aussi un moyen de diminuer la taille des dépôts. En effet, déposer par « paquets » plutôt qu'en continu pourrait permettre des modifications des morphologies des dépôts.

L'utilisation d'un microscope à force atomique (AFM) pourrait apporter énormément à l'étude des nanostructures obtenues. Cela donnerait une information sur la hauteur des structures que ne donnent pas les images MEB.

Observer l'influence du polissage sur l'organisation des structures est aussi une étude à réaliser. Pour cela, la PVD sous vide nous permettrait de déposer des films de fer sur un substrat en silicium par exemple, ceci dans le but d'obtenir une surface ayant une rugosité la plus faible possible.

Différents métaux pourront aussi être utilisés comme substrats, non pas dans le but de faire de la PECVD, mais en utilisant la micro-post-décharge comme source oxydante. Ainsi nous pourrions par exemple observer l'oxydation du cuivre et la formation spontanée de nanostructure de CuO, ou nous pourrions aussi voir l'effet de la micro-post-décharge sur un matériau tel que l'or qui ne s'oxyde pas.

Enfin, l'étude qui me semble être la plus importante est d'approfondir la compréhension des mécanismes de formation des différentes structures obtenues. Même si le phénomène de flambage semble être un bon candidat, il demande encore à être vérifié. Des mesures des contraintes internes du film devront être réalisées afin de certifier l'hypothèse avancée. Une fois ceci fait, de nombreux modèles existant sur le flambage de surface pourront alors être utilisés afin de déterminer les caractéristiques mécaniques des films minces déposés.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Patrice RAYNAUD, Directeur de Recherche, LAPLACE,  
Université Paul Sabatier, Toulouse**

**Monsieur Abdou DJOUADI, Professeur, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur ARNOULT Grégory**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Microplasma micro-ondes en cavité résonante à la pression atmosphérique :  
caractérisation et application à la nanostructuration de surface"**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

en "Sciences des Matériaux" Spécialité : **"Science et Ingénierie des Matériaux et  
Métallurgie"**

Fait à Vandoeuvre, le 07 février 2011

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX







## **Résumé :**

Dans l'optique d'aller toujours vers le plus petit, un réacteur plasma micro-ondes en cavité résonnante fonctionnant à la pression atmosphérique a été développé à l'Institut Jean-Lamour (IJL, UMR 7198) dans l'équipe ESPRITS (Expériences et Simulations des Plasmas Réactifs - Interaction plasma-surface et Traitement des Surfaces).

Ce réacteur plasma présente la particularité de pouvoir fournir une post-décharge de petite dimension (de l'ordre du millimètre). Un mélange Ar-O<sub>2</sub> est utilisé comme gaz composant le plasma. L'aspect filamentaire de ce type de plasma est une des caractéristiques majeures du dispositif. De plus, la post-décharge se trouve notamment composée d'oxygène atomique, espèce active très utilisée par exemple en PECVD ou pour la fonctionnalisation de surface.

Notre travail a consisté à mettre au point ce réacteur plasma et à caractériser la post-décharge résultante. Après avoir maîtrisé les principaux paramètres pouvant jouer notamment sur la forme de la post-décharge, nous nous sommes intéressés à son utilisation en tant que source plasma pour des applications de traitements de surfaces.

Nous avons ainsi étudié des dépôts de films minces de SiO<sub>x</sub> à partir d'hexaméthylsiloxane (HMDSO) en utilisant la post-décharge comme source d'oxygène atomique permettant la décomposition du précurseur organosilicié. L'HMDSO est utilisé ici car il est assez simple à manipuler et il a été souvent étudié, nous permettant d'obtenir sur lui de nombreuses informations. Différentes structures auto-organisées sont apparues au sein de ces dépôts et ont été étudiées afin de comprendre leur mécanisme de formation.

**Mots-clés : Microplasma micro-onde, pression atmosphérique, dépôt PECVD, films minces, flambage, nanostructuration de surface.**

## **Abstract :**

In order to always go to the smallest, a plasma reactor microwave in resonant cavity operating at atmospheric pressure was developed at the Institut Jean Lamour (IJL, UMR 7198) in the team ESPRITS (Expériences et Simulations des Plasmas Réactifs - Interaction plasma-surface et Traitement des Surfaces).

This plasma reactor has the particularity to provide post-discharge of small size (about one millimeter). An Ar-O<sub>2</sub> gas is used as the plasma component. The filamentous appearance of this type of plasma is a major feature of the device. Furthermore, the afterglow is notably composed of atomic oxygen, active species such as widely used PECVD or surface functionalization.

Our job was to develop the plasma reactor and to characterize the resulting afterglow. After mastering the key parameters that can play on the particular shape of the afterglow, we were interested in its use as a plasma source for surface treatment applications.

We studied deposition of SiO<sub>x</sub> thin films from hexamethylsiloxane (HMDSO) using post-discharge source of atomic oxygen for the decomposition of the organosilicon precursor. The HMDSO is used here because it is fairly easy to handle and it has often been studied, allowing us to obtain much information on him. Various self-organized structures appeared in these deposits and have been investigated to understand their formation mechanism.

**Keywords: Microplasma microwave, air pressure, PECVD, thin films, buckling, surface nanostructuring.**