

THÈSE

Pour obtenir le grade de **DOCTEUR**

Délivré par : UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA
DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale **305 :**
Énergie Environnement E²
Et de l'unité de recherche : **PROMES-CNRS UPR**
8521

Spécialité : Sciences de l'ingénieur

Et du grade de
PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.)

Délivré par : INSTITUT NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Spécialité : Sciences de l'énergie et des matériaux

Présentée par **Paul BRUNET**

**Procédé de dépôt de couches minces nanocomposites
par Décharge à Barrière Diélectrique : De l'aérosol
d'une suspension colloïdale à la morphologie du dépôt**

Soutenue le 17 juillet 2017 devant le jury composé de

S. ROUALDES Maître de conférences, IEM, Montpellier	Rapporteur
G. LOMBARDI Maître de conférences, LSPM, Paris 13	Rapporteur
E. TOMASELLA Professeur, ICCF, Clermont-Ferrand	Examineur
N. NAUDE Maître de conférences, LAPLACE, Toulouse	Examineur
F. MASSINES Directrice de recherche, PROMES-CNRS, Perpignan	Directrice de thèse
M. CHAKER Professeur, INRS-EMT, Varennes, Canada	Directeur de thèse



REMERCIEMENTS

Avant tout, je souhaite adresser mes remerciements aux personnes qui m'ont permis de découvrir le monde de la recherche et qui ont contribué aux fruits de ce travail

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M. Gilles Flamant, ancien directeur du laboratoire PROMES-CNRS, ainsi qu'à M. Alain Dollet, directeur actuel, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

J'adresse également mes remerciements à Mme Françoise Massines, ancienne responsable de l'équipe PPCM, et à M. Laurent Thomas, pour leur disponibilité et m'avoir accueilli au sein de l'équipe

Je souhaite adresser de sincères remerciements à Mme Françoise Massines, directrice de recherche au laboratoire PROMES-CNRS à Perpignan en France, ainsi que M. Mohamed Chaker, professeur à l'INRS-EMT à Varennes au Canada, pour m'avoir fait confiance, bien qu'au début les cheveux blancs ont dû arriver plus vite que prévu. Je vous remercie de m'avoir encadré et de m'avoir poussé à croire en moi.

Ce travail n'aurait pas pu voir le jour sans le soutien financier de l'Agence Nationale de la Recherche (projet [ANR-11-IS09-0005](#)) et du Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

Je remercie également Mme Stéphanie Roualdes, maître de conférences à l'Université de Montpellier, et M. Guillaume Lombardi, maître de conférences à l'Université Paris 13 pour avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse. Mes remerciements vont aussi à M. Nicolas Naudé, maître de conférences à l'Université de Toulouse III, d'avoir été membre de mon jury et M. Eric Tomasella, professeur à l'Université de Clermont-Ferrand, d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je souhaite remercier messieurs Gilles Hernandez, Jean-Jacques Huc et Emmanuel Hernandez (Gillou, J-J et Manu) pour leurs aides techniques précieuses, leurs conseils et leurs qualités humaines.

REMERCIEMENTS

Leur présence fut indispensable au bon développement de nouveaux réacteurs ainsi que pour la transmission de leur savoir.

Je souhaite remercier M. Yonko Gorand pour son aide et son savoir lors des caractérisations MEB et EDS au laboratoire PROMES-CNRS ainsi que M. Etienne Charette, technicien à l'INRS-EMT, pour la réalisation du réacteur, ses précieux conseils et son expérience qui m'ont permis de mener à bien ces travaux. J'aimerais également remercier M. Christophe Chabanier, responsable technique des équipements de caractérisations des matériaux à l'INRS-EMT, pour l'apprentissage de l'utilisation et du principe de fonctionnement des différents équipements, et pour les nombreux dépannages.

J'aimerais aussi remercier les personnes avec qui j'ai collaboré Mme. Dongling Ma et M. Fiorenzo Vetrone pour m'avoir donné accès à leur laboratoire et à leurs différents outils. Je remercie également Mme Fiorenza Fanelli pour m'avoir permis d'utiliser des méthodes qu'elle avait mises au point auparavant, M. Jean-Michel Martinez pour la modélisation sans qui, je pense que je me serais arraché une partie des cheveux et Mme Marie-Agnès Courty pour m'avoir montré qu'il fallait toujours persister et se battre.

Une pensée à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au laboratoire, et plus particulièrement à la tablée du midi : Alain (bonette), Seb (la quozole), Gilles, Manu, Laurent (chef), Marie-Agnès (mère castor), Nathalie, Jean-Marie, Thierry. Grâce à vous, j'ai découvert un endroit peuplé de personnalités différentes, mais chaleureuses. Je remercie toutes ces personnes qui m'ont accueilli, m'ont supporté, m'ont motivé, m'ont fait rigoler et avec qui l'on pouvait discuter de travail, mais pas que (surtout à table !!!). Je n'oublie pas l'ensemble du personnel administratif qui m'a fait économiser un temps précieux et permis de travailler dans de bonnes conditions.

Je remercie également mes amis du laboratoire. Ceux qui m'ont supporté dans le bureau Béa, Romain, Jeff (JF), Jean-Seb, Jean-Paul, Juju et les autres que j'ai pu côtoyer lors de sorties diurnes et nocturnes, et plus particulièrement Aurélie, Sully, Rémi, Romain, Béatrice, Laurie, Jonathan, Arnaud, Erdanay (le Turc), Jean-Paul (le chinois). Merci pour le temps passé ensemble, les magnifiques soirées et surtout les bonnes parties de fous rires.

Merci, les ami(e)s !!!!!

J'aimerais aussi remercier les personnes rencontrées au laboratoire du Canada : Seb, Pierre, Loïc pour les nombreuses conneries racontées, et aussi Juliana et Rocío pour avoir partagé mon bureau.

J'adresse une mention particulière à Rocío pour avoir toujours cru en moi et m'avoir poussé à faire les choses bien. Mais également pour ses conseils importants et pour son aide apportée.

J'aimerais également remercier toutes les personnes que j'ai pu rencontrer et qui d'une certaine façon m'ont amené jusqu'ici. Comme la liste est longue et par peur d'oublier de citer quelqu'un je me contenterais de citer les villes. Je remercie tous les amis d'Éauze, d'Auch avec tous les amis du Handball (Matt, Charly, Flo, Boule, Nicoco et les autres), mais aussi Nono, Sissou, Ju, Rémy, Tibo, John et Doom). Tous les gens de la fac de Toulouse (Chris et Flora, Cyril, Flo, Jaco, Loïc, Jean, Sandrine et tous les autres). Toutes les personnes du handball de Perpignan (Fab, loule, Guigui, Jojo, Enzo, Francky et les autres). Surtout un énorme merci à toute la colocation du 3666 (Marilyne, Lora, DJ romain, Coco et Lulu (les belges), Cam, Ninja, Ju, Julien, Simon, Guigui, Rémy, Nath, Ln...). Merci à tout le monde pour ces magnifiques moments passés ensemble

Au terme de ce parcours, je remercie enfin les personnes qui me sont chères, ma famille et plus particulièrement, mon papa Patrick, ma maman Marie-Claire, mon frère Frédéric et ma sœur Sophie. Vous avez toujours veillé à ma réussite scolaire et personnelle. Vous avez toujours cru en moi et su me porter vers le haut. Votre soutien, votre présence, votre aide, votre motivation ainsi que vos précieux conseils m'ont permis d'avancer tout au long de ce parcours. Vous êtes une famille merveilleuse et formidable. Enfin, celle qui partage ma vie, Aurélie, ces dernières lignes te sont réservées pour te remercier de m'avoir soutenu dans les bons comme dans les mauvais moments, d'avoir toujours su me faire relever la tête dans les moments difficiles, d'avoir trouvé les bons mots pour me donner du courage tout au long de ces travaux, mais également pour l'aide précieuse que tu m'as apportée notamment sur mes présentations, car les choses bien faites n'ont plus de secret pour toi.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	I
LISTE DES TABLEAUX.....	VII
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE	7
I-1 PROCÉDÉS DE DÉPÔT DE COUCHES MINCES NANOCOMPOSITES	9
I-1-1 Introduction sur les nanocomposites	9
I-1-2 Stratégie de réalisation de couches minces nanocomposites	13
I-1-3 Procédé sol-gel	16
I-1-3-a) Principe.....	16
I-1-3-b) Matériaux hybrides	19
I-1-4 Procédés plasma	20
I-1-4-a) Pulvérisation cathodique	21
I-1-4-b) Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)	23
I-1-4-c) Procédé couplé (PVD-PECVD)	24
I-1-4-d) Procédé plasma à pression atmosphérique.....	26
I-2 DÉCHARGES CONTROLÉES PAR BARRIÈRE DIÉLECTRIQUE (DBD)	28
I-2-1 Principe et intérêt	29
I-2-2 Différents régimes de DBD.....	31
I-2-2-a) Claquage de type streamer et microdécharges.....	31
I-2-2-b) Claquage de type Townsend et décharges diffuses.....	33
CONCLUSION	37
CHAPITRE II : MÉTHODOLOGIE	39
II-1 ÉTUDE DES NPS : DE LA SUSPENSION AU PLASMA.....	43
II-1-1 Choix des NPs	43
II-1-2 Choix du précurseur de la matrice	43
II-1-3 Choix du mode de formation de l'aérosol des NPs.....	46

TABLE DES MATIÈRES

II-1-3-a) Nébuliseur	46
II-1-3-b) Nébuliseur avec chambre de nébulisation.....	47
II-1-3-c) Atomiseur	49
II-1-4 Aérosol à l'entrée du plasma	50
II-2 ÉTUDE DES NPS : DU PLASMA AU DÉPÔT	51
II-2-1 Choix de la méthode de caractérisation des NPs dans le plasma.....	52
II-2-1-a) Résonance plasmon de surface (SPR) des NPs d'or	52
II-2-1-b) Diffusion des agrégats de NPs de TiO ₂	54
II-2-2 Choix des paramètres du procédé pour contrôler le transport des NPs	56
II-2-2-a) Forces appliquées sur une NP dans une DBD	56
II-2-2-b) Estimation de la valeur des forces dans les DBD utilisées	62
II-2-2-c) Trajectoire des NPs.....	63
II-2-2-d) Paramètres du procédé.....	66
II-3 DÉPÔT D'UN COMPOSITE	70
CONCLUSION	74
CHAPITRE III : TRANSPORT DE NPS DANS LA DBD : INFLUENCE DU FLUX DE GAZ ET DE LA CHAMBRE DE NÉBULISATION	77
III-1 PRÉSENTATION DE L'ARTICLE 1	79
III-2 DEPOSITION OF HOMOGENEOUS CARBON-TIO₂ COMPOSITES BY ATMOSPHERIC PRESSURE DBD	80
III-2-1 Introduction.....	81
III-2-2 Experimental section.....	83
III-2-2-a) Plasma reactor.....	83
III-2-2-b) Suspension of NPs and injection	84
III-2-2-c) Materials characterization	86
III-2-2-d) Scattering of light by nanoparticles	86
III-2-3 Results and discussion.....	88
Conclusion.....	95

CHAPITRE IV : FRÉQUENCE DE LA DBD ET MORPHOLOGIE DE LA COUCHE MINCE	97
INTRODUCTION	99
IV-1 PRÉSENTATION DE L'ARTICLE 2	100
IV-2 CONTROL OF COMPOSITE THIN FILM MADE IN AN AR/ISOPROPANOL/TIO₂	
NANOPARTICLES DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE BY THE EXCITATION FREQUENCY	101
IV-2-1 Introduction.....	102
IV-2-2 Experimental setup and numerical modeling	104
IV-2-2-a) Preparation and injection of TiO ₂ nanoparticles suspension.....	104
IV-2-2-b) Plasma reactor and depositions conditions	105
IV-2-2-c) Samples characterization	108
IV-2-2-d) Numerical simulation of NPs trajectory	109
IV-2-3 Results and discussion.....	111
IV-2-3-a) Morphology of the thin film coatings	111
IV-2-3-b) Chemical composition of the composite thin films	120
IV-2-4 Conclusion	124
IV-3PRÉSENTATION DE L'ARTICLE 3	125
IV-4 TAILORED WAVEFORM OF DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE TO MONITOR COMPOSITE	
THIN FILM MORPHOLOGY	126
IV-4-1 Introduction.....	127
IV-4-2 Experimental setup and methods	128
IV-4-3 Results and discussion.....	132
IV-4-3-a) Effect of FSK parameters on the NPs deposition	132
IV-4-3-b) Effect of parameters on the matrix deposition.....	137
IV-4-4 Conclusion	140
CONCLUSION	141
CONCLUSION GÉNÉRALE	143
BIBLIOGRAPHIE.....	152

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1

Figure I-1 : Représentation schématique de la classification des différents types de structures nanocomposites selon l'organisation des différentes phases (A et B)	10
Figure I-2 : Réaction d'hydrolyse, première étape de la polymérisation inorganique (X = R ou H) ^[36]	17
Figure I-3 : Réaction d'oxolation (haut) et alcoxylation (bas) conduisant à la condensation des alcoxydes métalliques de silicium (X = R ou H) ^[36]	17
Figure I-4 : Schéma de principe des différentes voies de synthèse de matériaux nanocomposites par sol-gel et de leur mise en forme en couche mince	19
Figure I-5 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.....	21
Figure I-6 : a) Schéma de principe de la co-pulvérisation cathodique classique et b) exemple de dépôt nanocomposite réalisé avec une cible polymère PTFE et une cible métal Titane (Ti) ^[52]	22
Figure I-7 : a) Schéma de principe de la PECVD et b) exemple de nanocomposite type «diamond -like nanocomposite» réalisé par PECVD avec le précurseur CH ₄ /(C ₂ H ₅ O) ₄ Si/H ₂ /Ar ^[58]	23
Figure I-8 : a) Schéma de principe du procédé de dépôt PVD-PECVD couplé et b) exemple de nanocomposite réalisé à partir d'hexamethyldisilazane (HMDSN) et NPs de Cobalt (Co) ^[71] .	25
Figure I-9 : Schéma d'une cellule de décharge à barrière diélectrique et son schéma électrique équivalent associé.....	29
Figure I-10 : Réacteur de traitement type Roll-to-roll industriel. La décharge électrique se produit entre les barreaux recouverts de diélectrique et le rouleau qui entraine le film	30
Figure I-11 : Étapes du développement d'un canal de décharge filamentaire (a) streamer, (b) propagation du streamer vers la cathode et (c) formation d'un canal de décharge ou microdécharge.....	32
Figure I-12 : Photographie rapide de filament dans la décharge et caractéristique électrique (courant/tension) correspondante ^[89-91]	32
Figure I-13 : Caractéristique tension-courant des différents régimes de décharges en courant continu et basse pression ^[87,136,137] et distribution spatiale du champ électriques dans	

LISTE DES FIGURES

l'espace inter-électrodes (a) dans une décharge de Townsend, (b) dans une décharge lumineuse subnormale et (c) dans une décharge lumineuse normale ^[138]	35
Figure I-14 : Photographie rapide au maximum du courant d'une décharge de Townsend et d'une décharge lumineuse et caractéristique électrique (courant/tension) correspondante ^[138,140]	36

Chapitre 2

Figure II-1 : NPs de TiO ₂ en suspension dans du H ₂ O, IPA et ETOH et de gauche à droite.....	45
Figure II-2 : Représentation schématique de la mise en forme de la suspension colloïdale et de la génération de l'aérosol.....	46
Figure II-3 : Nébuliseur de marque Meinhard et distribution en taille de l'aérosol primaire issu de ce nébuliseur	47
Figure II-4 : Chambre de nébulisation a) cyclonique ^[151] et b) type Scott ^[153] et distribution en taille des gouttelettes issues de l'aérosol tertiaire correspondantes après création de l'aérosol avec le nébuliseur Meinhard et passage dans la chambre	48
Figure II-5 : Atomiseur de marque TSI-3076 et vue en coupe de son système de génération de l'aérosol.....	49
Figure II-6 : NPs de TiO ₂ déposées a) avant plasma et b) dans le plasma.....	51
Figure II-7 : Absorption des NPs d'or en fonction de la taille (gauche), en fonction de l'indice de réfraction du milieu (milieu) et en fonction de la distance interparticules (droite) ^[165]	53
Figure II-8 : Évolution de l'intensité diffusée en fonction de la concentration de NPs dans une cuvette de 1 x 1 cm ²	54
Figure II-9 : Schéma de principe de la mesure de diffusion d'un laser par les agrégats de NPs. Spectres mesurés perpendiculairement au faisceau laser a) sans NPs et b) avec NPs	55
Figure II-10 : Schéma représentatif des différentes forces s'exerçant sur une NP dans un plasma DBD (F _e : force électrostatique, F _{Th} : force de thermophorèse, F _i : force du vent ionique, F _N : force de l'écoulement et F _g : force de gravité).....	56
Figure II-11 : Trajectoire de NPs de 100 nm de rayon pour une fréquence de 1 kHz dans la décharge Ar avec un flux de gaz de 2 L.min ⁻¹ et un champ de 10 kV.cm ⁻¹ en fonction de la position à laquelle la NPs entre dans la décharge	64

Figure II-12 : Trajectoire des NPs dans la décharge Ar et un champ de 10 kV.cm^{-1} en fonction de la position à laquelle la NPs entre dans la décharge et du flux de gaz 2 L.min^{-1} (rouge) et 8 L.min^{-1} (noir) 65

Figure II-13 : Trajectoires des NPs dans la décharge Ar et un flux de gaz 8 L.min^{-1} pour un champ de 10 kV.cm^{-1} (rouge) et 13.5 kV.cm^{-1} (noir) 65

Figure II-14 : Aspect visuel du dépôt sur wafer de silicium, surface et tranche obtenue par MEB pour une fréquence de 1 kHz dans l'Ar avec un plasma non modulé pour différentes valeurs de champ a) $E = 10 \text{ kV.cm}^{-1}$, b) $E = 20 \text{ kV.cm}^{-1}$ et c) $E = 30 \text{ kV.cm}^{-1}$ 67

Figure II-15 : Aspects visuels du dépôt sur wafer de silicium et surface du dépôt obtenu par MEB pour deux fréquences dans un plasma non modulé d'Ar avec un champ $E = 10 \text{ kV.cm}^{-1}$ pour a) $f = 1 \text{ kHz}$ et b) $f = 10 \text{ kHz}$ 68

Figure II-16 : Comparaison d'un plasma Ar = 5 L.min^{-1} , $f = 10 \text{ kHz}$, $E = 10 \text{ kV.cm}^{-1}$ a) sans modulation et b) avec modulation 50 Hz 69

Figure II-17 : Tranches des dépôts obtenus en plasma N_2 à 7 kV avec une fréquence 2 kHz . 71

Figure II-18 : Oscillogramme de la tension obtenue avec le mode FSK et représentation schématique du dépôt obtenue 72

Figure II-19 : «Point de vue matrice» oscillogramme et représentation schématique correspondant à la fréquence 15 kHz 73

Figure II-20 : «Point de vue NPs» oscillogramme et représentation schématique correspondant à la fréquence 1 kHz 73

Chapitre 3

Figure III-1 : Schematic diagram of the dielectric barrier discharge and of the NPs injection system 84

Figure III-2 : Nebulization chambers a) Cyclonic chamber and b) Scott chamber 85

Figure III-3 : Spectrum in the absence (dotted line) and in the presence (solid line) of NPs. The blue rectangle identifies the line corresponding to the scattered laser signal 87

Figure III-4 : a) Scattered intensity as function of the residence time of the NPs in the plasma for: Cyclonic chamber (full symbols) and Scott chamber (open symbols). The each symbol corresponds to a specific N_2 flow (in L.min^{-1}); b) Linear fit of the scattered signal as a function

LISTE DES FIGURES

of the NPs concentration at a flow larger than $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ for the cyclonic chamber in region P_1	89
Figure III-5 : Pictures of depositions observed using the cyclonic chamber and different N_2 flows. The P_1 and P_5 regions were marked for ease of understanding. Photographs are not in real scale.....	90
Figure III-6 : SEM images of TiO_2 NPs deposited in the P_1 and P_5 regions during 30 minutes using two spray chambers: a) cyclonic chamber and b) Scott chamber in plasmas with nitrogen flows of $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (1 and 2) and $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (3 and 4).....	92
Figure III-7 : a) Scattered intensity and b) thickness of the sample as a function of the position in the plasma (P_1 to P_5 regions) at different gas flows (2 and $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) for the two chambers (cyclonic and Scott types).....	92
Figure III-8 : Titanium content of the coating as measured by XPS as a function of the scattered signal intensity for the cyclonic (full symbols) and the Scott (open symbols) chambers at various gas flows	95

Chapitre 4

Figure IV-1 : Schematic drawing of the discharge cell a) detailed view and b) view through quartz bar	106
Figure IV-2 : schematic representation of the gas flow profile between the electrodes and the forces considered for the trajectory calculation: F_e is the electrostatic force, F_{n-x} the neutral drag force on x and F_{n-y} the neutral drag force on y.....	110
Figure IV-3 : Figure 1: SEM surface and cross section a) $S_{(1)}$ and b) $S_{(50)}$	112
Figure IV-4 : XRD spectra of pristine TiO_2 and of the deposition in the entrance (0.5 mm) for the different frequencies: $S_{(1)}$, $S_{(10)}$, $S_{(25)}$ and $S_{(50)}$ samples	113
Figure IV-5 : Percentage of the coverage by NPs as a function of the frequency ($S_{(1)}$, $S_{(10)}$, $S_{(25)}$, $S_{(50)}$, $S_{\text{NOMod}(10)}$ and $S_{\text{IPA}(50)}$ samples) for different residence times of the precursor in the plasma	115
Figure IV-6 : Numerical simulation of the trajectory of NPs in the plasma	116
Figure IV-7 : SEM surface and cross section a) $S_{\text{nomod}(10)}$ and b) $S_{(10)}$	117
Figure IV-8 : Thickness of the matrix without NPs (open square), thickness of the matrix with NPs (open circle), NPs thickness deposited (full square $S_{(1)}$, circle $S_{(10)}$, up triangle $S_{(25)}$ and	

down triangle $S_{(50)}$) for all the position and total mean thickness matrix+TiO ₂ NPs (dashed line).....	118
Figure IV-9 : Power flux of the discharge as a function of the plasma frequency in Ar/IPA and Ar/IPA/TiO ₂ mixtures	119
Figure IV- 10 : Growth rate as a function of the discharge power flux for IPA alone (open circle) and IPA + TiO ₂ (open square)	119
Figure IV-11 : Ti/C ratio from XPS analysis as function of the plasma energy $S_{(1)}$ (square), $S_{(10)}$ (circle), $S_{(25)}$ (up triangle) and $S_{(50)}$ (down triangle)	121
Figure IV-12 : a) FTIR spectra, intensity as function of the wavenumber for pristine TiO ₂ , $S_{(1)}$, $S_{(10)}$, $S_{(25)}$, $S_{(50)}$ and $S_{IPA(50)}$ b) Area of Ti region (squares) and hydrocarbons region (circles), pristine TiO ₂ (stars) and $S_{IPA(50)}$ (open symbols)	122
Figure IV-13 : Raman spectra, intensity as function of the Raman shift for $S_{(1)}$, $S_{(10)}$, $S_{(25)}$, $S_{(50)}$ and $S_{IPA(50)}$ from top to down respectively	123
Figure IV-14: Ti Raman analysis as function of the powder thickness $S_{(1)}$, $S_{(10)}$, $S_{(25)}$ and $S_{(50)}$	123
Figure IV-15 : a) Schematic representation of the discharge cell and b) One cycle of a FSK modulation waveform applied onto the electrodes: the FSK frequency (f_{FSK}) is 200 Hz, the high frequency (f_H) 15 kHz, the low frequency (f_L) 1 kHz and the duty cycle (DC) is 50%	129
Figure IV-16 : Pictures of the 20 min coating and corresponding SEM images of the surface and cross-section obtained with the first set of parameters: DC of 0%, 20%, 50%, 80% and 100%. The white color is characteristic of the light scattering on the NPs aggregates.....	132
Figure IV-17 : Average surface coverage as a function of the low frequency duration during the residence time of the NPs in the plasma. The data correspond to the first set (square), second set (circle) and third set (triangle) of parameters	134
Figure IV- 18 : Water contact angle for a DC = 0% (square), DC = 20% (circle), DC = 50% (up-pointing triangle) and DC = 80% (down-pointing triangle) as a function of the position in the plasma	135
Figure IV-19 : Mean surface coverage of the substrate by the NPs as a function of the low frequency f_L value, $f_L = 0.5$ kHz (up triangle), $f_L = 1$ kHz (square), $f_L = 2$ kHz (down triangle) and $f_L = 3$ kHz (circle)	136
Figure IV-20 : Percentage of NPs deposited as a function of their size for $f_L = 1$ kHz (square), $f_L = 2$ kHz (down triangle) and $f_L = 3$ kHz (circle)	136

LISTE DES FIGURES

Figure IV-21 : Full symbols, average growth rate as a function of the power when the high frequency is applied with power P_{FSK-fH} . The data were obtained for the first set (square), second set (circle), third set (up-pointing triangle) of conditions, for IPA alone (star) and for IPA+TiO₂ (hexagon). Open symbols, average growth rate as a function of the sum of high and low frequencies power P_{FSK} , first set (open square) and third set (up-pointing open triangle) 139

Figure IV-22 : SEM cross-section of the nanocomposite deposited with $f_{FSK} = 200$ Hz, $f_{fH} = 15$ kHz, $f_{fL} = 3$ kHz and DC = 20% 140

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1

Tableau I-1 : Avantages et inconvénients des différents procédés physiques et chimiques de couches minces nanocomposites.....	14
Tableau I-2 : Influence de la vitesse de réaction (Hydrolyse/Condensation) sur la structure finale obtenue	18
Tableau I-3 : Récapitulatif des avantages et inconvénients des différentes méthodes de dépôts de couches minces nanocomposites utilisant un plasma.....	27
Tableau I-4 : Ordre de grandeur des caractéristiques d'une microdécharge et exemple d'un oscillogramme du courant et de la tension	32
Tableau I-5 : Ordre de grandeur des caractéristiques des décharges de Townsend et luminescente.....	36

Chapitre 2

Tableau II-1 : Coefficient de Hansen des deux alcools envisagés	44
Tableau II-2 : Coefficient de Hansen de différentes NPs de TiO ₂ issue de la littérature	44
Tableau II-3 : Valeur de la RED entre les NPs de TiO ₂ et les différents solvants.....	45
Tableau II-4 : Estimation des forces exercées sur une NP de TiO ₂ de 100 nm et 1 µm dans une DBD de N ₂ et une DBD d'Ar dans les conditions utilisées dans cette étude.....	63
Tableau II-5 : Récapitulatif des conditions de dépôt	70

Chapitre 3

Table III-1 : Order of magnitude for the force acting on a TiO ₂ NPs for a radius of 100 nm and 1 µm.....	90
Table III-2 : XPS concentration [%] of each sample atomic element for the two chambers at P ₁	93

Chapitre 4

Table IV-1 : Summary of the experimental conditions	108
Table IV-2 : Chemical composition of the samples analyzed by XPS.....	120

LISTE DES TABLEAUX

Table IV-3 : First and second sets of values of the different FSK modulation parameters considered in this study ($f_H = 15$ kHz, $f_L = 1$ kHz): f_{FSK} : frequency of the binary FSK signal, DC: duty cycle defined as the ratio t_{fH}/T_{FSK} , t_{fH} : duration per FSK cycle other which the high frequency voltage is applied, t_{fL} : duration per FSK cycle other which the low frequency voltage is applied, N_{FSK} : number of FSK periods during the gas mean residence time in the plasma (38.4 ms), P_{FSK-fH} and P_{FSK-fL} : power of the high and low frequency discharge taking the modulation into account, P_{FSK} ($P_{FSK-fH} + P_{FSK-fL}$): total power and N_{fl} : total number of low frequency periods during the precursor residence time (38.4 ms) 131

Table IV-4 : Third set of values for the different FSK modulation parameters ($f_H = 15$ kHz, $f_{FSK} = 200$ Hz, DC = 20%, $t_{fH} = 1$ ms and $t_{fL} = 4$ ms). With N_{fl-FSK} , the number of periods of low frequency period per FSK cycle. P_{FSK-fH} and P_{FSK-fL} : power of the high and low frequency discharge taking the modulation into account, P_{FSK} ($P_{FSK-fH} + P_{FSK-fL}$): total power and Total N_{fl} corresponding to the total number of low frequency periods during one precursor residence time (38.4 ms) 131

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Actuellement, les couches minces sont présentes dans de nombreux domaines d'application tels que l'agro-alimentaire^[1], le textile^[2], le secteur automobile^[3] ou encore le photovoltaïque.^[4] Elles sont constamment en voie d'amélioration. En effet ces revêtements sont confrontés à une demande grandissante en termes de propriétés auxquelles un seul type de matériaux peut difficilement répondre. L'objectif du projet DBDBD (Dépôt sur du Bois à partir de Décharge à Barrière Diélectrique) en est un exemple. Ce projet franco-canadien, financé par l'ANR (Agence Nationale de la Recherche) et le CRSNG (Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada), dans le cadre de laquelle la thèse a en partie été effectuée (3 thèses et 1 post-doc), visait à réaliser un revêtement pour le bois extérieur possédant la propriété d'absorber le rayonnement UV tout en étant hydrophobe et antibactérien. Il s'agissait donc de concevoir, mettre en œuvre et étudier une couche mince multifonctionnelle.

Parmi les approches permettant l'apport de différentes propriétés par une couche mince, celle consistant à insérer des matériaux possédant, dans au moins une direction, des dimensions nanométriques apparaît comme très prometteuse. Ces matériaux, appelés nanomatériaux, confèrent des propriétés uniques grâce à la surface spécifique importante qu'ils développent par leur petite taille. Intégrés dans une couche mince, ils ont la spécificité de changer drastiquement les propriétés de la couche en ne nécessitant qu'une concentration de l'ordre de 1 à 10 %, contrairement aux composites classiques pour lesquels la forte concentration en inclusion peut avoir des effets indésirables. Nous parlons alors de couches minces nanocomposites.

Les couches minces nanocomposites sont largement étudiées. L'intérêt réside dans le couplage des propriétés des couches minces associées aux propriétés des nanoparticules (NPs) qui amène la possibilité d'obtenir des matériaux aux propriétés uniques réalisés avec peu de matière. Néanmoins, leur développement suppose de trouver des façons simples et peu onéreuses de les mettre en œuvre. C'était là le deuxième objectif du projet DBDBD, celui auquel cette thèse a contribué. Outre le choix des matériaux utilisés, un choix judicieux de la méthode de synthèse et des divers paramètres associés doit être considéré pour la réalisation de couches minces nanocomposites aux propriétés contrôlées. Parmi les procédés de dépôt, les plasmas représentent un candidat potentiel dans la mise en œuvre de couches minces nanocomposites. Les différentes études menées à ce jour ont montré la possibilité de déposer diverses couches minces nanocomposites sur différents substrats.

Cependant la majorité de ces études sont réalisées avec des plasmas basse pression. Ces derniers représentent un frein pour une production à l'échelle industrielle du fait de leur système de pompage conséquent couplé à l'impossibilité de les utiliser, en continu, dans une chaîne de production.

Néanmoins, il existe des plasmas à la pression atmosphérique adaptés pour déposer des couches minces tels que les décharges contrôlées par barrières diélectriques (DBD). Le fonctionnement à forte pression est rendu possible grâce aux diélectriques qui recouvrent les électrodes. Ces derniers placés directement dans le passage du courant permettent d'éviter le passage à l'arc et par conséquent l'endommagement de substrats thermosensibles comme le bois, le vivant en général, les polymères, etc.^[5-7] Les procédés de dépôt de couches minces (AP-PECVD) basés sur ces décharges fortement hors équilibre présentent un double avantage. La linéarisation du plasma offre la possibilité de l'intégrer dans une chaîne de production pour des traitements continus représentant un véritable enjeu économique. Le fonctionnement à pression atmosphérique est aussi essentiel pour traiter des matériaux qui dégazent comme le bois.

Une des difficultés liées à la pression atmosphérique est la faible diffusion des espèces ce qui tend à localiser le plasma et limite le transport des espèces réactives et des NPs vers le substrat. C'est pourquoi cette thèse s'intéresse plus particulièrement au transport de NPs dans un plasma froid de type DBD à la pression atmosphérique pour la réalisation de couches minces nanocomposites. Après avoir défini les forces qui contrôlent la trajectoire des NPs, nous avons étudié l'effet, sur la morphologie du dépôt, des paramètres qui agissent sur ces forces. L'objectif initial étant de contrôler la concentration en NPs et l'homogénéité du dépôt. La compréhension des mécanismes limitant la croissance de la couche et le dépôt de NPs et l'appréhension de l'ensemble du procédé, nous ont amenés à définir une nouvelle forme de la tension qui génère la décharge afin de contrôler cette morphologie. Le manuscrit est structuré en 4 chapitres qui reflètent la démarche scientifique.

Le premier chapitre vise à expliquer le choix du procédé et du mode de décharge choisi à savoir, l'injection, dans une DBD, d'un aérosol fait à partir d'une suspension de NPS dans un liquide qui, polymérisé par le plasma, forme le film mince, matrice du composite.

Ainsi, le chapitre 1 constitue une revue critique de la littérature ayant pour but de situer ces travaux par rapport à ceux de la littérature et d'introduire les notions nécessaires à une bonne compréhension de ce manuscrit. Les différentes techniques de réalisation des couches minces nanocomposites sont rapidement décrites. La comparaison de leurs avantages et inconvénients conforte le choix d'utiliser une DBD. Ensuite, le principe de fonctionnement et la physique des différents régimes de décharges à barrières diélectriques sont détaillés.

Le chapitre 2 est consacré à la méthodologie choisie pour mener à bien ce travail de thèse. Il argumente donc l'ensemble des choix effectués : type de NPs (TiO_2 de 20 nm de diamètre), de précurseur du dépôt (isopropanol), de méthodes de création de l'aérosol (nébuliseur avec chambre de nébulisation ou atomiseur), de méthodes de caractérisation des NPs en vol dans le plasma (diffusion laser) et des paramètres du procédé plus spécifiquement étudiés (flux de gaz, temps de séjour dans le plasma, fréquence de la tension). Outre la description des méthodes expérimentales, il comprend (i) l'étude des forces agissant sur un agrégat de NPs dans un plasma et plus spécifiquement dans les DBDs utilisées (ii) le calcul de la trajectoire des NPs en tenant compte uniquement des forces dominantes (iii) des résultats expérimentaux qui ont permis de mieux cerner les paramètres clés du procédé. Pour finir, il explique la démarche scientifique qui a conduit aux 3 articles présentés dans les chapitres 3 et 4.

Le chapitre 3 est centré sur un article sur l'impact de la filtration des gouttelettes de l'aérosol et de la force de l'écoulement, sur l'homogénéisation du dépôt et la proportion de NPs dans le composite réalisé. Les analyses en vol des NPs in situ réalisées par la diffusion laser de la lumière sont corrélées aux analyses ex-situ des dépôts par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et Spectrométrie photoélectronique X (XPS). La DBD est faite dans N_2 et la fréquence de la tension est 2 kHz.

Le chapitre 4 est constitué de deux articles montrant l'impact de la force électrostatique sur les propriétés du dépôt. Dans le premier article, l'influence de la fréquence d'une DBD d'argon modulée à 50 Hz est étudiée entre 1 et 50 kHz.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les conséquences sur la croissance de la matrice et la quantité de NPS déposées sont explicitées montrant qu'une seule fréquence ne peut pas permettre de réaliser un composite. Le deuxième article propose une solution pour alterner deux fréquences, la première optimisée pour le dépôt des NPs et la deuxième pour la croissance de la matrice. Il montre comment le rapport entre les deux fréquences modifie la morphologie du dépôt et illustre l'intérêt de la méthode à travers l'étude de la mouillabilité des couches minces réalisées.

CHAPITRE I : REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

I-1. PROCÉDÉS DE DÉPÔT DE COUCHES MINCES NANOCOMPOSITES

L'objectif de ce chapitre est double. Tout d'abord, il vise à faire une revue critique de la littérature sur les procédés de dépôts de couche mince nanocomposites afin d'argumenter le choix du procédé de dépôt par AP-PECVD à partir d'un aérosol qui est à la base de ce travail de thèse. Ensuite, il apporte aux lecteurs les notions théoriques nécessaires pour la compréhension du travail présenté dans ce manuscrit.

La première partie du chapitre est consacrée à l'état de l'art sur les couches minces nanocomposites, de leur histoire à leur réalisation. Les principaux procédés de dépôt de ces matériaux sont comparés et situés par rapport à la PECVD à pression atmosphérique sur laquelle nous nous sommes focalisés. Les procédés sol gel qui sont les plus utilisés sont davantage explicités ainsi que les procédés plasmas, incluant les procédés à pression atmosphérique qui sont aussi adaptés pour le traitement de substrats thermosensibles. Dans la seconde partie, la décharge contrôlée par barrière diélectrique (DBD) qui est le mode de génération de plasma froid le plus adapté pour réaliser des couches minces par plasma direct à la pression atmosphérique est décrite. Les notions physiques qui gouvernent son fonctionnement sont explicitées.

I-1 PROCÉDÉS DE DÉPÔT DE COUCHES MINCES NANOCOMPOSITES

Après avoir défini et montré l'intérêt des nanocomposites sous forme de couche mince et diverses applications de ces matériaux, les stratégies et les procédés de mises en œuvre de ces couches minces sont décrits.

I-1-1 Introduction sur les nanocomposites

Les nanomatériaux sont définis comme des matériaux possédant des dimensions inférieures à 100 nm dans au moins une de leur direction (recommandation 2011/696/UE). On les retrouve sous trois structures distinctes, des plaquettes (1D), des fibres (2D) ou encore des particules (3D).^[8] Le terme nanocomposite quant à lui désigne un matériau multiphasés composé au minimum d'une phase comprenant des nanomatériaux.

Dans un nanocomposite, les propriétés physiques et chimiques de chacun des composants utilisés ne sont pas altérées si le seuil de percolation (seuil d'interaction entre NPs) n'est pas atteint. Dans ce cas, le matériau final obtenu possède les caractéristiques résultant de la proportion de chacun des matériaux initiaux couplées aux propriétés liées à la taille des nanomatériaux utilisés.^[9,10]

La **Figure I-1** présente les différentes structures des nanocomposites. Dans tous les cas, des nanomatériaux (Phase A) sont dispersés dans une autre phase (Phase B) communément appelée matrice qui sert d'accueil et d'encapsulant aux nanomatériaux. Les nanocomposites peuvent être classifiés en fonction du pourcentage de nanomatériaux (**Figure I-1 (A)**), de leur dispersion (**Figure I-1 (C)**) et de la nature de la matrice (**Figure I-1 (B)**).

Le pourcentage de nanomatériaux définit largement les propriétés finales du composite. Comme l'illustre la **Figure I-1 (A)**, lorsque ce pourcentage devient trop important, le seuil de percolation est atteint et les nano-objets interagissent entre eux changeant radicalement les propriétés du matériau final (Voie (1)). En deçà de ce pourcentage (Voie (2)), les nanomatériaux (Phase A) sont minoritaires comparés à l'autre phase (Phase B) et n'interagissent pas entre eux.^[11] Les propriétés de chacune des phases sont conservées.

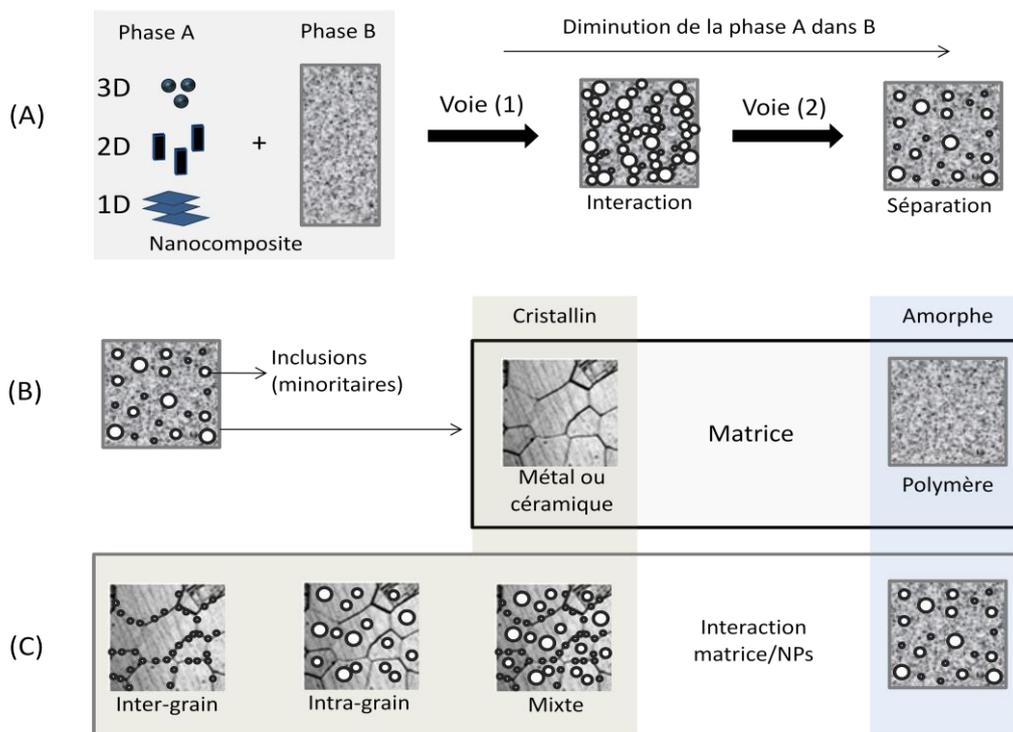


Figure I-1 : Représentation schématique de la classification des différents types de structures nanocomposites selon l'organisation des différentes phases (A et B)

La matrice peut être de nature polymère, céramique ou métallique **Figure I-1 (B)**. On retrouve ainsi trois catégories distinctes. Dans le cas des polymères, seules la chimie, la forme et la taille des inclusions sont importantes. Dans les deux autres cas il est nécessaire de prendre en compte les interactions avec les joints de grains de la structure tel que souligné par Niihara.^[12] Dans ce cas on trouvera aussi des interactions inter et intra granulaires voire même les deux en même temps appelé interaction mixte **Figure I-1 (C)**. Il n'est pas rare de trouver à l'état naturel des nanocomposites de nature polymère comme les dents (radula) de certains mollusques, définies comme le matériau le plus résistant au monde^[13] composé d'une matrice en chitine et renforcé par des fibres de goethite ou encore de nature céramique comme la nacre composée de feuillet d'aragonite et de protéine.^[14]

Les premières synthèses de nanocomposites ont commencé dans le domaine des pneumatiques en 1912.^[15] L'addition de NPs de noir de carbone dans une matrice polymère améliore considérablement la résistance aux contraintes mécaniques notamment à l'abrasion et de ce fait améliore la durée de vie des pneumatiques. L'intérêt pour les nanocomposites s'est considérablement accru après la découverte en 1991 des nanotubes de carbone par Iijima^[16] et c'est à partir de 1993 que le terme nanocomposite a été largement utilisé, avec l'intercalation d'argile dans une matrice nylon réalisée par Toyota^[17] pour l'amélioration des propriétés mécaniques des pneumatiques.

Bien que très intéressants sous forme massive, les nanomatériaux peuvent également être déposés sous forme de couches minces. Ces dernières dont l'épaisseur varie entre quelques nanomètres et quelques micromètres permettent de recouvrir la surface du matériau désiré. L'intérêt réside dans la réduction de matière utilisée et le couplage des propriétés de surface de la couche mince nanocomposite (chimiques, physique ou/et biologique) aux propriétés de volume. En 1982, cette approche a fait l'objet d'un brevet par Philips^[18] qui montre notamment que le recouvrement d'un matériau par une couche mince composée d'une matrice à forte ténacité (résistant à la propagation d'une fissure) dans laquelle sont dispersées des inclusions possédant une forte dureté (carbure, nitrure...) entraîne l'amélioration des propriétés tribologiques du matériau initial. Dès lors, les couches minces nanocomposites furent étudiées dans de nombreux domaines. Par exemple dans le domaine du médical, conduisant à la réalisation de couches minces désinfectantes comprenant des NPs d'Argent (Ag) aux propriétés antimicrobiennes dans une matrice biocompatible.^[19,20]

Alors que dans le domaine de la mécanique, des structures composées de l'alternance successive de films minces nanocomposites possédant différentes épaisseurs a permis de mettre en évidence que la superposition permet de réduire les dislocations en augmentant le module élastique et la dureté.^[21,22] Dans le domaine de l'informatique, plus précisément pour le stockage de données, l'inclusion de nanofils métalliques tels que le Fe, Co ou Ni conduit à une augmentation de la capacité d'aimantation. L'encapsulation des nanofils dans une matrice carbone évite les interactions chimiques telles que l'oxydation rendant le matériau plus stable.^[23] Abeles *et al.*^[24] ont étudié l'influence électrique de NPs métalliques (i.e. Fe, Au, Co, Cu) dans des diélectriques. Leurs résultats ont mis en évidence l'existence d'un seuil de percolation lié à la transition d'un régime isolant à conducteur en fonction des fractions volumiques des différentes phases. Plus récemment des applications dans le domaine photovoltaïque ont été envisagées avec l'inclusion de NPs dans des couches minces nanostructurées destinées à répondre aux fonctions anti-reflet.^[25]

Cependant, quel que soit le domaine d'application, la particularité importante des nanocomposites provient de la phase nanométrique. En effet, pour un même matériau, réduire la taille vers le nanomètre revient à augmenter sa surface spécifique et donc à favoriser les interactions physico-chimiques avec son environnement.^[26]

Les valeurs de tailles critiques des objets nanométriques dépendent des propriétés finales désirées :

- 5 nm pour les propriétés d'absorption à des fins catalytiques
- 20 nm pour des matériaux magnétiques
- 50 nm pour des propriétés optiques (changement d'indice de réfraction)
- 100 nm pour des propriétés mécaniques (dureté, contrôle des dislocations, etc.)

Conserver la taille initiale des NPs est indispensable afin de ne pas perdre leur fonction. Différentes stratégies ont été mises en place pour réaliser ces couches minces nanocomposites partant des stratégies multi-étapes vers un procédé à étape unique.

I-1-2 Stratégie de réalisation de couches minces nanocomposites

Les procédés de dépôt de couches minces nanocomposites peuvent être séparés en deux grandes familles :

Les procédés chimiques : Les principaux procédés chimiques utilisés sont le dépôt par hydrolyse à la flamme, le dépôt par spray pyrolyse, le sol-gel, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt par couche atomique (ALD), la CVD assistée par plasma (PECVD) et la PECVD à pression atmosphérique (AP-PECVD).

Dans l'hydrolyse à la flamme, ou la pyrolyse, la dissociation du précurseur est réalisée par les molécules d'eau ou par le feu respectivement. Les températures mises en jeu dans ces procédés sont très élevées. Pour le sol-gel, c'est l'hydrolyse et la condensation successive de différents précurseurs suivie de leur mise en forme sur un substrat désiré qui amène à la réalisation de couche mince nanocomposite. L'avantage des faibles températures mises en jeu dans le cas du sol-gel peut-être neutralisé par des étapes de post traitement importantes. Le principe de la CVD (Chemical Vapor Deposition) repose sur la dissociation d'un précurseur gazeux ou liquide en élément réactif pouvant être adsorbé et réagir à la surface du substrat afin de faire croître une couche mince. En CVD thermique, l'énergie nécessaire à l'activation du processus de dissociation est amenée par le chauffage du substrat. Ce procédé énergivore présente des contraintes thermiques importantes. Le dépôt par couche atomique s'effectue sous un vide poussé. L'avantage de cette technique est qu'elle permet de déposer des couches dont la chimie est extrêmement bien contrôlée sur des substrats texturés. L'inconvénient est le temps de dépôt. Dans le procédé PECVD, c'est le plasma et notamment les électrons et les autres espèces énergétiques produites par ce dernier qui fournit l'énergie d'activation nécessaire à la dissociation du précurseur. Dans le cas de la AP-PECVD, le procédé de PECVD est implémenté à pression atmosphérique nécessitant uniquement un système permettant un atmosphère contrôlé.

Les procédés physiques : Dans les procédés physiques regroupés sous le nom de dépôt physique en phase vapeur (PVD), on retrouve la pulvérisation cathodique, les procédés d'évaporation directe (faisceau d'électrons, ou évaporation), le dépôt par laser pulsé (PLD) ou encore l'implantation ionique pour des énergies importantes.

CHAPITRE I : REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

Pour la pulvérisation cathodique, une cible est pulvérisée à l'aide d'espèces énergétiques (ions) créées par un plasma. Dans les procédés d'évaporation, le matériau est évaporé dans une enceinte sous vide à l'aide d'un faisceau d'électrons, par effet joule, par un laser (PLD) ou encore par faisceau d'ions. Dans ce dernier cas, si l'énergie des ions est suffisante, >100 eV, ils peuvent s'implanter dans le matériau final. Dans chacun des cas, c'est le fonctionnement à basse pression qui autorise la diffusion des espèces sur un substrat placé en face de la cible.

Le **Tableau I-1** présente ainsi les avantages et les inconvénients des différents procédés chimiques et physiques de dépôt de couche mince nanocomposite. Il est important d'ajouter que seuls les procédés évoluant à la pression atmosphérique peuvent être implémentés pour une production en ligne.

Tableau I-1 : Avantages et inconvénients des différents procédés physiques et chimiques de couches minces nanocomposites

	Temp (°C)	Pression (bar)	Qualité du dépôt	Vitesse de dépôt	Durée du procédé	Effluent	Coût
Procédé Chimique							
ALD ^[27] (Atomic Layer Deposition)	200	1.10^{-3}	😊😊	Å.min ⁻¹	😞	😊	€€
Sol-gel	30	1	😊	X	😞	😞😞	€
Spray pyrolyse ^[28]	500	1	😊	nm.min ⁻¹	😊	😊	€
CVD Chemical Vapor Deposition	250	10^{-4} - 10^{-6}	😊	10-100 nm.min ⁻¹	😊	😊	€€
PECVD Plasma Enhanced CVD	250	10^{-4} - 10^{-6}	😊	10-100 nm.min ⁻¹	😊	😊	€€
Couplage PVD/CVD	400	10^{-6}	😊😊	10-100 nm.min ⁻¹	😊	😊	€€€
AP-PECVD Atmospheric Pressure PECVD	30	1	😞	10 nm.min ⁻¹	😊😊	😊😊	€

I-1. PROCÉDÉS DE DÉPÔT DE COUCHES MINCES NANOCOMPOSITES

Tableau I-1 (Suite) : Avantages et inconvénients des différents procédés physiques et chimiques de couches minces nanocomposites

	Temp (°C)	Pression (bar)	Qualité du dépôt	Vitesse de dépôt	Durée du procédé	Effluent	Coût
Procédé Physique							
Pulvérisation cathodique ^[29]	200	10 ⁻⁶	😊	10 nm.min ⁻¹	😊	😊	€€
Evaporation (arc) ^[30]	1000	10 ⁻⁶	😊	0,01-2 μm.min ⁻¹	😊	😊	€
Implantation ionique ^[31]	200	10 ⁻⁹	😊	nm.min ⁻¹	😞	😊	€€
PLD ^[32] (Pulse Laser Deposition)	400	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁹	😊😊	Å.min ⁻¹	😞	😊	€€€

Ainsi, la méthode de réalisation optimum dépend de la nature du nanocomposite et du cahier des charges à respecter. Pour un nanocomposite de matrice céramique, le choix est préférentiellement tourné vers un procédé mettant en jeu des températures importantes comme l'hydrolyse par flamme ou la pyrolyse d'un spray. Inversement si le substrat se dégrade facilement, un procédé basse température sera préférable. Un des points forts des procédés en phase gazeuse, et en particulier des plasmas, est la faible production d'effluents comparés aux procédés liquide comme le sol-gel. Pour réaliser un matériau de grande qualité, il est préférable de choisir un procédé conduisant à des vitesses de dépôt lentes comme l'ALD ou la PLD. Pour des substrats tridimensionnels, augmenter la température du substrat, diminuer la pression pour les procédés en phase gaz, ralentir la vitesse de dépôt seront préférables. Le coût du dépôt dépend de la cadence de production qui est déterminée par la durée totale du procédé qui est fonction du nombre d'étapes, de la vitesse de croissance, mais aussi du temps de préparation comme le temps de pompage pour les procédés sous vide. Ainsi les procédés en continu sont moins chers, parce qu'ils conduisent à des cadences de production plus importantes en éliminant le temps de chargement, déchargement du réacteur et parce qu'en limitant la manipulation du substrat sa dégradation est évitée.

C'est le cas de l'AP-PECVD qui de plus produit peu d'effluents et permet l'utilisation de substrats thermosensibles. Il n'existe pas à ce jour une méthode unique permettant de réaliser toutes les couches minces nanocomposites. Cependant, certaines techniques comme le procédé sol-gel, ou des procédés basse pression, PECVD couplée ou non à la pulvérisation cathodique, sont déjà développés à l'échelle industrielle alors que les procédés plasma à pression atmosphérique de type AP-PECVD sont en voie de développement.

C'est pourquoi cette thèse porte sur une meilleure compréhension des mécanismes qui corrélient les propriétés des couches nanocomposites et les paramètres de l'AP-PECVD. Pour pouvoir situer cette méthode de dépôt de couches minces nanocomposites par rapport à celles qui sont les plus abouties, nous allons rapidement décrire le principe de fonctionnement et les caractéristiques du sol-gel et de la PECVD couplée ou non à la pulvérisation cathodique.

I-1-3 Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est à l'origine de plusieurs brevets permettant le dépôt de couche mince nanocomposite dont certains utilisant la synthèse colloïdale comme ORMOCER®, ABRASIL®^[33] qui est utilisé à l'échelle industrielle. Le sol-gel est un procédé en voie humide où le sol est un précurseur liquide constitué d'une suspension colloïdale d'oligomère de diamètre nano à micrométrique. Le gel est un réseau d'oxyde formé par hydrolyse ou condensation. Comme décrit ci-dessous, les réactions ont lieu à température ambiante d'où l'appellation de chimie «douce». Le sol-gel est transformé en couche mince nanocomposite par dépôt sur le substrat par différentes méthodes : trempage (dip-coating), tournette (spin coating), pulvérisation... suivie d'un ou plusieurs recuits. C'est donc une méthode multi-étapes, de type ascendante (bottom-up).

I-1-3-a) Principe

Deux voies principales sont utilisées pour la synthèse sol-gel. Elles dépendent de la nature chimique du précurseur utilisé. La voie purement inorganique en solution aqueuse qui met en jeu des précurseurs de type sels métalliques (nitrates, chlorures ou oxychlorures) ou la voie métallo-organique ou polymérique faisant intervenir des alcoxydes métalliques de type $M(OR)_n$ (M un atome métallique, OR un groupe alcoxyde et n la valence) dans une solution organique.

I-1. PROCÉDÉS DE DÉPÔT DE COUCHES MINCES NANOCOMPOSITES

Cette dernière voie est expliquée plus en détail par la suite pour en faire ressortir les différents paramètres importants à partir d'un alcoxyde de silicium. Ce dernier est très présent dans la littérature de par sa faible réactivité envers les réactions d'hydrolyse qui autorise un meilleur contrôle.^[34]

Les mécanismes réactionnels gouvernant le procédé sol-gel sont divisés en deux grandes étapes.

Tout d'abord en présence d'eau, la polymérisation inorganique s'initie par l'hydrolyse du précurseur tel que montré sur la **Figure I-2**. Cette réaction réversible se déroule entre l'eau et le précurseur conduisant au remplacement du groupe OR par un groupe hydroxyle OH. Ce mécanisme est appelé substitution nucléophile.^[35]

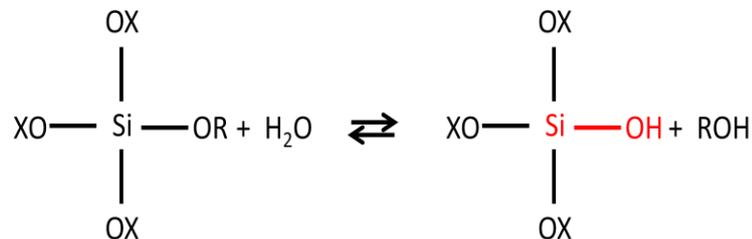


Figure I-2 : Réaction d'hydrolyse, première étape de la polymérisation inorganique (X = R ou H)^[36]

Ensuite la condensation, les groupements hydrolysés ou partiellement hydrolysés, $\equiv\text{Si-OH}$ réagissent entre eux (oxolation) ou avec des alcoxydes non hydrolysés (alcoxolation) pour former un pont oxygène entre deux atomes métalliques.^[37] Dans ces deux cas, une formation de sous produit est générée : une molécule d'eau pour l'oxolation et une molécule d'alcool dans l'alcoxolation tel que montré sur la **Figure I.3**.

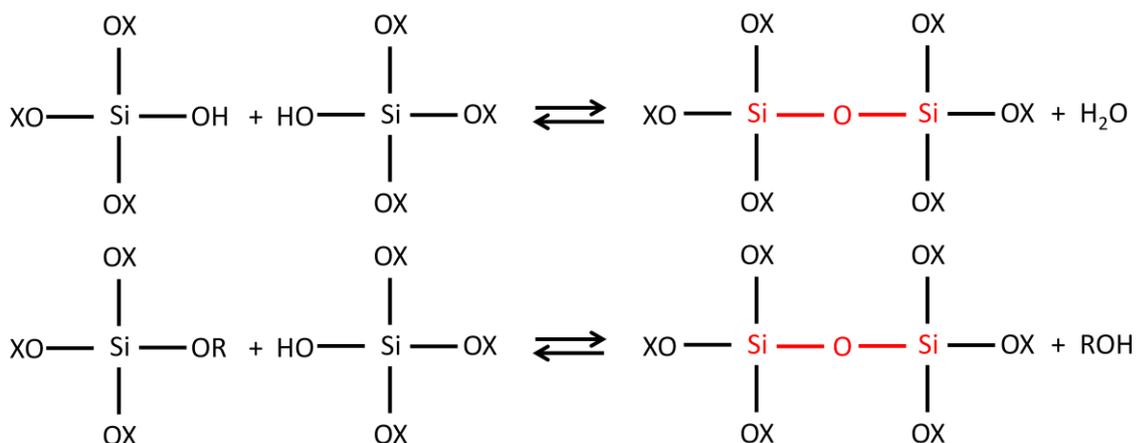


Figure I-3 : Réaction d'oxolation (haut) et alcoxolation (bas) conduisant à la condensation des alcoxydes métalliques de silicium (X = R ou H)^[36]

CHAPITRE I : REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

Les réactions successives appelées polycondensation conduisent à la polymérisation des silanols. Généralement, les processus de condensation débutent avant l'hydrolyse totale des précurseurs. De ce fait, les cinétiques relatives d'hydrolyse et de condensation influencent directement la structure finale du matériau obtenue. La compétition entre ces deux processus peut être influencée en changeant la réactivité du précurseur.

La réactivité des alcoxydes de silicium avec l'eau étant très lente, il est nécessaire d'ajouter un cosolvant (souvent de l'alcool). L'hydrolyse étant lente dans l'eau pure, un catalyseur acide ou basique est également ajouté, influençant directement le type de «gel» obtenu. La catalyse acide entraîne une augmentation de l'hydrolyse par rapport à la condensation. Les espèces sont totalement hydrolysées avant que le processus de polycondensation ne commence conduisant à peu d'interconnexions dans le réseau silicaté et donc la formation de polymère linéaire. En revanche pour un catalyseur basique, la vitesse de condensation est supérieure à celle d'hydrolyse et la formation de particules monodisperse denses est obtenue. Le **Tableau I-2** présente l'influence des vitesses d'hydrolyse et de la condensation sur le polycondensat final obtenu.

Tableau I-2 : Influence de la vitesse de réaction (Hydrolyse/Condensation) sur la structure finale obtenue

Vitesse d'hydrolyse	Vitesse de condensation	Résultat Final
Lente	Lente	Colloïdal/sol
Rapide	Rapide	Précipité gélatineux
Rapide	Lente	Gel polymère
Lente	Rapide	Précipitation contrôlée

Ce procédé de synthèse peut être appliqué pour créer des nanocomposites appelés matériaux hybrides. Cependant ces procédés demandent, pour un grand nombre d'entre eux, différentes étapes de préparation minutieuse et longue suivies d'étapes de post traitement sans parler de la quantité de produit chimique utilisée et rejetée.

I-1-3-b) Matériaux hybrides

Les matériaux nanocomposites créés par sol-gel sont également appelés hybrides. La réalisation des hybrides se répertorie en deux classes qui dépendent du niveau d'interaction entre la phase organique et celle inorganique :

- **Matériaux de classe I** possèdent la composante organique piégée dans un réseau inorganique faiblement liée où seules les liaisons hydrogène, Van der Waals ou ionique apportent la cohésion de l'ensemble.
- **Matériaux de classe II** possèdent une composante organique fortement liée au réseau inorganique par des liaisons covalentes ou iono covalentes.

Une représentation schématique des méthodes de synthèse et de mise en forme des films minces nanocomposites par sol-gel est décrite sur la **Figure I-4**. Les stratégies de réalisation des matériaux hybrides sont répertoriées en deux voies principales.

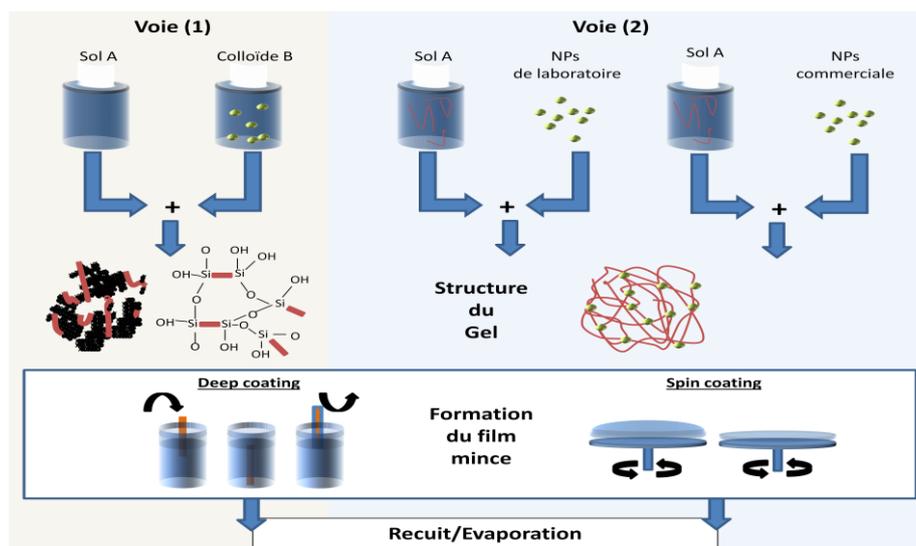


Figure I-4 : Schéma de principe des différentes voies de synthèse de matériaux nanocomposites par sol-gel et de leur mise en forme en couche mince

Dans la **Figure I-4 voie (1)**, deux solutions sont réalisées indépendamment, puis mélangées en une solution commune pour ensuite être mises sous la forme de film mince. Dans cette stratégie, la solution A (Sol A) est destinée à réaliser la matrice, bien souvent constituée par un précurseur siloxane (TEOS, TMOS). La solution B (Colloïde B) est constituée d'un colloïde obtenu à partir de sels métalliques d'or ou d'argent,^[38] d'un sel de ZnO^[39] ou précurseur Titanium isopropoxide (TTIP).^[40-42]

Le film nanocomposite est obtenu après sa mise en forme suivie d'un recuit. Bien que cette voie soit simple et de faible coût elle peut cependant présenter des compositions chimiques localement hétérogènes et une distribution en taille de NPs souvent polydisperse.^[43] Dans la **Figure I-4 voie (2)**, deux stratégies peuvent être utilisées. La première consiste à préparer des NPs par sol-gel suivi de la filtration des NPs obtenues, soit de les fabriquer par plasma ou coprécipitation avant de les mélanger à un précurseur moléculaire pour des applications de protection à la corrosion par exemple.^[44] L'autre solution est d'utiliser des NPs commerciales TiO₂ ou P25 déjà fonctionnalisées et de les ajouter respectivement à un précurseur de type TMOS^[45] ou TTIP.^[46] Il s'agit d'objet nanométrique pré synthétisé et parfaitement calibré permettant une meilleure définition de la partie inorganique.

La difficulté de la voie réside dans le pré et post fonctionnalisation des objets nanométriques.^[47] Dans son étude Gharazi *et al.* compare un dépôt hydrophile réalisé à partir d'un sol gel de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) en ajoutant des NPs commerciales de SiO₂ en suspension à un dépôt similaire dans le cas où les NPs de SiO₂ sont créées in situ en ajoutant du Triméthoxysilane (TMOS).^[48] Il en ressort la difficulté à contrôler le dépôt lorsque les NPs sont créées in situ. Cela est dû à un mélange entre les phases organique et inorganique. Cependant, ces procédés demandent, pour un grand nombre d'entre eux, différentes étapes de préparation minutieuse et longue suivie d'étapes de post traitement sans parler de la quantité de produits chimiques utilisés.

I-1-4 Procédés plasma

A la différence des procédés sol-gel qui comprennent plusieurs étapes et produisent des effluents, les procédés de dépôt basse pression assistés par plasma ne nécessitent qu'une seule étape. Ils se séparent en :

- **PVD** (Physical Vapor Deposition) : Basé sur l'évaporation ou la pulvérisation d'une cible suivie d'un processus physique de transport des espèces créées vers le substrat.
- **CVD** (Chemical Vapor Deposition) : Basé sur l'interaction avec le substrat d'espèces réactives créées par activation thermique ou plasma des précurseurs de dépôt.

La pulvérisation cathodique (PVD) et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) sont les plus utilisés. Nous allons donc décrire leur fonctionnement.

I-1-4-a) Pulvérisation cathodique

Le dépôt par pulvérisation cathodique consiste à éjecter des atomes d'un matériau solide, la cible, placée sur la cathode à l'aide d'espèces énergétiques (majoritairement des ions positifs) créées par un plasma. Le principe est illustré sur la **Figure I-5**.

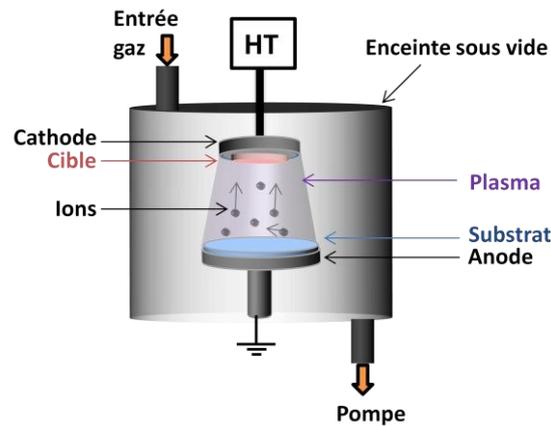


Figure I-5 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

L'application d'un champ électrique entre deux électrodes dans une enceinte sous vide amène à l'accélération des électrons contenus dans le gaz. Une fois l'énergie acquise suffisante, ces électrons ionisent les atomes du gaz et forment le plasma. Les ions du plasma, principalement positifs, sont ainsi accélérés vers la cathode sur laquelle se trouve la cible à pulvériser. En transférant leur quantité de mouvement, les ions éjectent des atomes de la cible. Ces atomes électriquement neutres diffusent dans l'espace inter électrodes vers le substrat placé à l'anode sur lequel ils se déposent. Comme les atomes sont d'abord adsorbés, ils forment des adatoms. Ces entités ont un degré de mobilité fonction de la température du substrat, de leur énergie ainsi que du type d'interactions avec la surface.

Pendant leur déplacement, les adatoms interagissent entre eux créant ainsi des clusters ou des îlots suivant trois différents modes de croissance (Volmer Weber, Frank-Van de Merwe ou Stranski-Krastaznov). Chacun de ces modes de croissance résulte de la différence d'énergie de surface entre les atomes du substrat, du film et de l'interface film/substrat. Des dépôts homogènes sont ainsi obtenus en veillant à bien contrôler la température du substrat, la pression du gaz et l'énergie des ions. Des modèles structuraux permettant de corréliser les structures de la couche mince obtenues avec les conditions d'élaboration ont ainsi été proposés par Thornton^[49] puis complétés par Messier *et al.*^[50]

Cependant, la PVD telle que présentée ne permet pas de déposer des couches minces nanocomposites en utilisant des cibles métalliques ou encore céramiques seules, mais seulement des films minces contaminés par des NPs déposées lorsque le plasma s'éteint. ^[51]

La possibilité de déposer des nanocomposites par PVD n'est rendue possible que par l'utilisation d'au moins deux cibles. Ce procédé est aussi appelé co-pulvérisation, la première cible est utilisée pour la création des NPs tandis que la seconde permet la croissance de la matrice tel que représenté sur la **Figure I-6**.

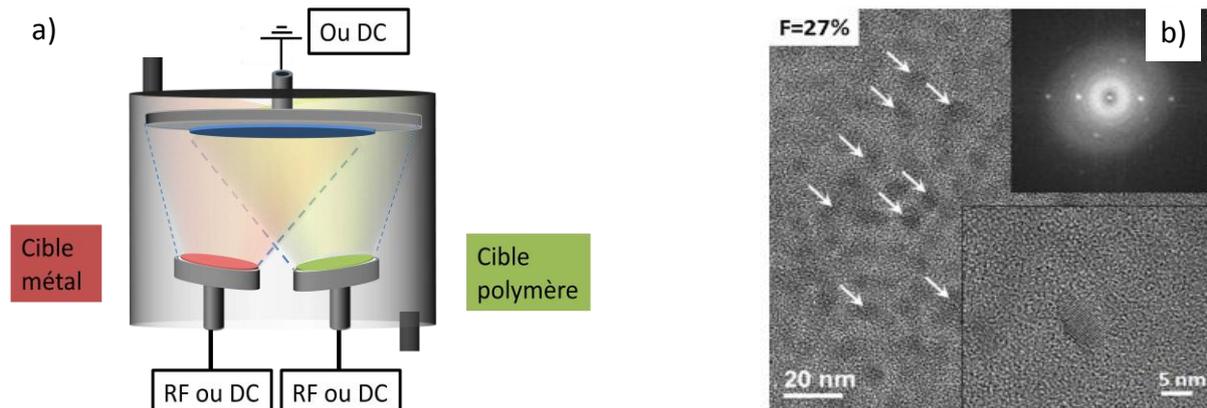


Figure I-6 : a) Schéma de principe de la co-pulvérisation cathodique classique et b) exemple de dépôt nanocomposite réalisé avec une cible polymère PTFE et une cible métal Titane (Ti)^[52]

Par exemple, à l'aide de la co-pulvérisation, Sasaki *et al.*^[53] ont montré la possibilité d'inclure des NPs de platine (Pt) dans une matrice de dioxyde de titane (TiO₂ rutile). Pour Schurmmann *et al.*^[54], c'est la synthèse de nanocomposites composés d'une matrice polymère contenant des clusters d'argent de 15 nm déposée à partir de cibles de PTFE et d'argent. L'influence des paramètres du procédé sur les propriétés des nanocomposites est importante. A titre d'exemple, Kumar^[55] étudie l'effet de l'ajout d'azote à l'argon comme gaz plasmagène. Il montre que le ratio Ar/N₂ modifie la vitesse de dépôt, mais aussi la microstructure et la stœchiométrie d'une couche nanocomposite réalisée à partir de cibles de Ni et de Ti respectivement alimentées avec une tension continue et RF. Liu *et al.*^[56] ont concentré leur étude sur l'effet de la température de dépôt et de la pression de travail sur un nanocomposite de type Ti-B-C à partir de cible Ti et B₄C. Zhuguo *et al.*^[57] ont montré l'effet de la polarisation du substrat.

Le point fort des dépôts par PVD est la qualité et l'homogénéité des dépôts associées à une vitesse de croissance compatible avec un processus industriel.

Le point faible est qu'elle demande un équipement conséquent et que son coût de fonctionnement est aussi assez élevé du fait du temps total du procédé accru par le pompage, du prix des cibles et de l'impossibilité d'éviter le traitement par lots.

I-1-4-b) Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Le principe de la PECVD repose sur la dissociation d'un précurseur liquide ou gazeux à partir des espèces énergétiques issues d'un plasma. Un schéma descriptif est représenté sur la **Figure I-7**.

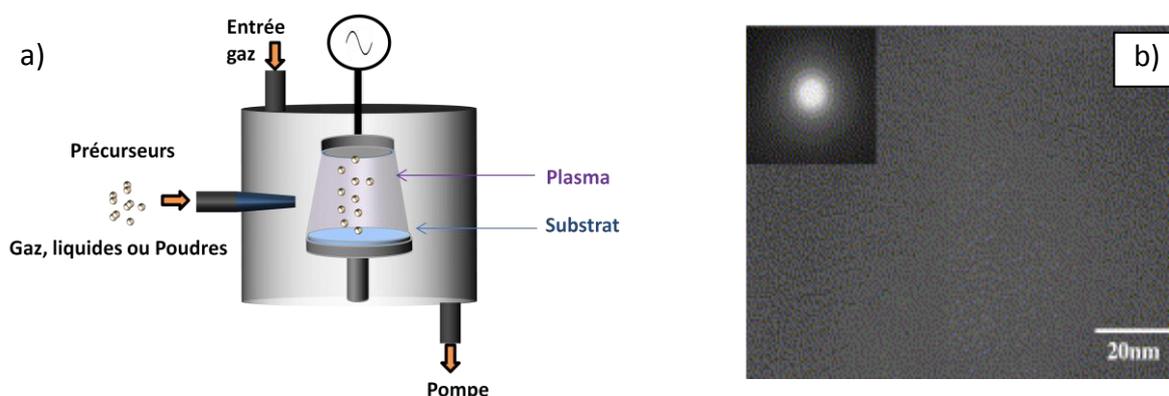


Figure I-7 : a) Schéma de principe de la PECVD et b) exemple de nanocomposite type «diamond – like nanocomposite» réalisé par PECVD avec le précurseur $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}/\text{H}_2/\text{Ar}$ ^[58]

Les dépôts par PECVD peuvent être réalisés à partir de précurseurs gazeux ou liquides, organiques,^[59] siliciés,^[60] organosiliciés^[61] ou organométalliques.^[62] Le dépôt résulte de l'activation du précurseur par le plasma et de la polymérisation des produits sur le substrat. Il est à noter que le polymère obtenu dans le cas de l'utilisation d'un plasma diffère quelque peu des polymères obtenus dans les processus chimiques conventionnels.

Le polymère réalisé par plasma n'est pas constitué par la répétition successive d'un motif, mais il est fortement réticulé et ramifié.

La polymérisation par plasma résulte de la compétition entre différents processus dans la phase gaz et à la surface. On retrouve dans la phase gaz des processus d'excitation, d'ionisation, dissociation ou recombinaison alors qu'à la surface, les espèces sont soit adsorbées soit réfléchies. La polymérisation peut se produire en phase gaz ce qui conduit à nucléer puis faire croître des particules qui initialement nanométriques peuvent atteindre des tailles micrométriques. Ces NPs peuvent être utilisées pour nanostructurer le dépôt.

La formation de telles NPs dans un plasma fut mise en évidence pour la première fois par Spears *et al.*^[63] en 1986 grâce à la diffusion de la lumière par les NPs créées dans un plasma RF de silane. Initialement considérée comme source de pollution pour les applications en microélectronique, différentes études ont porté sur la compréhension de leur formation afin de les éviter.^[64-66] Des modèles de nucléation et de coagulation ont ainsi été développés.^[67,68]

Les NPs ont vu leur intérêt s'accroître avec la réalisation de couches minces nanocomposites. Dans cette optique, des équipes ont cherché non plus à éviter leur formation, mais à la favoriser et la contrôler afin de pouvoir les inclure dans la couche mince déposée. A titre d'exemple, Roca i Cabarrocas *et al.*^[69] ce sont intéressés à l'inclusion de silicium nanocristallin dans une matrice de silicium amorphe pour accroître le rendement de cellule photovoltaïque silicium en film mince. On retrouve également dans la littérature des nanocomposites de type «diamond-like» obtenus à partir de précurseur de type précurseur organosilicié tel que l'hexamethyldisilyloxane (HMDSO).^[70]

L'étape suivante a été l'introduction de NPs dans le plasma en tant que précurseur en même temps que le gaz ou le liquide polymérisable. Cette méthode a été implémentée à la pression atmosphérique du fait de la facilité de mise en œuvre. Elle sera décrite plus précisément dans la partie consacrée à la PECVD à pression atmosphérique.

I-1-4-c) Procédé couplé (PVD-PECVD)

Une autre méthode pour déposer les nanocomposites consiste à coupler les deux techniques précédemment détaillées, la PVD et la PECVD. L'intérêt réside dans la possibilité de couvrir une plus large gamme de dépôt à comparer aux méthodes utilisées indépendamment.

Dans ce contexte, d'une part la pulvérisation de la cible permet d'extraire des atomes ou des clusters et d'autre part la PECVD engendre la croissance de la couche mince (matrice) à l'aide d'un liquide ou d'un gaz polymérisable **Figure I-8**.

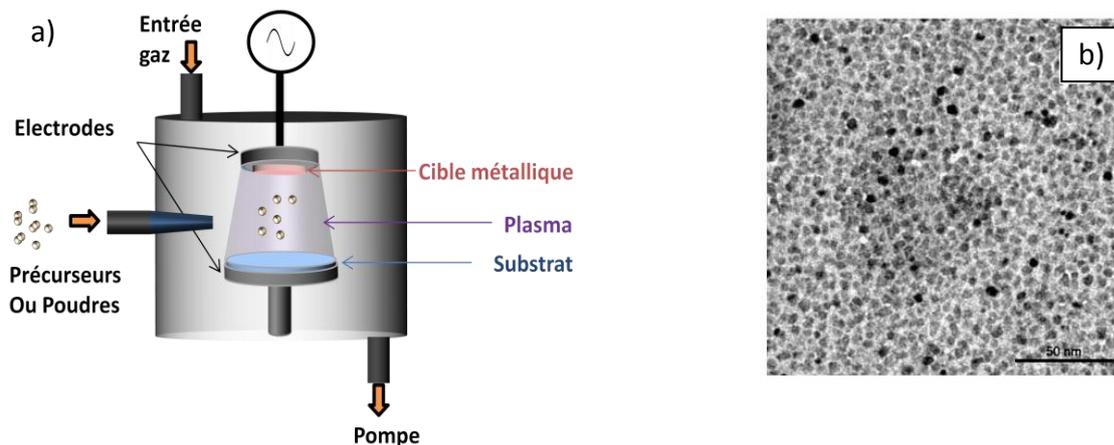


Figure 1-8 : a) Schéma de principe du procédé de dépôt PVD-PECVD couplé et b) exemple de nanocomposite réalisé à partir d'hexamethyldisilazane (HMDSN) et NPs de Cobalt (Co)^[71]

Nous retrouvons ainsi dans la littérature un grand nombre de dépôts de couches hydrocarbonées contenant divers types d'inclusions comme du cuivre^[72], cobalt^[71], nickel^[73], argent.^[74] Néanmoins, cette technique n'est pas dépourvue d'inconvénient. La réactivité n'étant pas sélective, la polymérisation du gaz ne s'effectue pas uniquement sur le substrat, mais aussi sur la cible utilisée pour la PVD. Cette dernière se retrouve par conséquent recouverte d'une couche organique contaminant sa surface et empêchant l'extraction des atomes ou des clusters de métaux.

Pour pallier ce problème, différentes solutions ont été envisagées. La première idée a été de limiter la quantité de gaz polymérisable injecté dans le plasma de telle sorte que toute la surface de la cible ne puisse pas être recouverte par la couche organique.^[75] Une autre solution consiste à injecter le précurseur de façon pulsée afin de contrôler la couche de contamination de la cible, mais aussi de faire varier le rapport matrice/inclusion.^[76] Une dernière solution consiste à ajouter un agent de gravure tel que le fluor (C_3F_8). Les ions fluor associés au bombardement ionique sur la cible agissent comme agent de gravure du dépôt de contamination sur la cible.^[77]

La large gamme de matériaux pouvant être réalisés et la qualité des dépôts ont permis un développement à l'échelle industrielle. Cependant le fonctionnement par lot imposé par la basse pression et les coûts qui sont liés peuvent devenir un frein.

I-1-4-d) Procédé plasma à pression atmosphérique

Le principe de la PECVD peut également être appliqué à la pression atmosphérique. Le vide est remplacé par un gaz vecteur auquel sont ajoutés des gaz ou des liquides polymérisables. Néanmoins, à pression atmosphérique, les décharges électriques tendent à se localiser dans l'espace. Obtenir des dépôts homogènes requiert une bonne maîtrise de la physique de la décharge afin d'éviter sa localisation, ou la séparation de la zone de création des espèces énergétiques de celle où a lieu la chimie par un dépôt en post-décharge. Dans tous les cas il est important que la décharge soit froide ce qui est obtenu de façon robuste et simple avec une décharge à barrière diélectrique. Ce type de décharge est utilisé dans des procédés industriels depuis plus d'un siècle et depuis plus de 40 ans pour traiter la surface de polymère en continu. Cette dernière fera l'objet de cette étude. Elle sera décrite dans la partie II de ce chapitre.

Comme à basse pression, les nanocomposites peuvent être réalisés par inclusion de NPs qui croissent directement dans la décharge à partir de gaz ou de liquide polymérisable. Le même précurseur ou un autre permet de déposer la matrice. Dans cette optique, les travaux de Rahman *et al.*^[78] ont montré la possibilité de déposer des NPs de SiO_x dans une couche siloxane tous deux réalisés à partir de TEOS. Shelemin *et al.*^[79] ont utilisé du TTIP dans une décharge d'azote pour la réalisation de NPs de TiO₂ dopé N. Dans ce cas, seules les NPs sont déposées, aucune matrice n'est présente et le dépôt obtenu est extrêmement poreux. Soulignons qu'il est difficile de trouver dans la littérature des conditions opératoires permettant d'obtenir une taille prédéfinie de NPs.

La seconde approche pour déposer des couches minces nanocomposites par AP-PECVD consiste à utiliser des NPs pré synthétisées. L'avantage est que leur composition, forme et structure sont parfaitement contrôlées. Ces NPs doivent au préalable être mises en suspension dans un liquide polymérisable avant d'être injectées dans la décharge via la formation d'un aérosol.

Cette méthode a tout d'abord été utilisée par Bardon *et al.*^[80] pour inclure des NPs de AlCeO₃ dans une matrice réalisée avec de l'hexaméthylsiloxane (HMDSO) pour des applications d'anti-corrosion ou encore par Del Frari *et al.*^[81] D'autres équipes comme Fanelli *et al.*^[82,83] ont utilisé des NPs de ZnO dans une matrice organique réalisée à partir de la polymérisation de l'octane pour obtenir des films super-hydrophobes.

I-1. PROCÉDÉS DE DÉPÔT DE COUCHES MINCES NANOCOMPOSITES

Plus récemment, Jacopo *et al.*^[84] ont utilisé des NPs de TiO₂ synthétisées par leur soin avec une méthode sol-gel. Ils les ont incluses dans une matrice siliciée réalisée à partir du précurseur HMDSO. Dans tous les cas présentés dans la littérature, la suspension est introduite dans la décharge sous forme d'aérosol réalisé à l'aide d'un atomiseur ou d'un nébuliseur. Cette étape est importante car elle conditionne le niveau d'agrégation des NPs et nous y reviendrons dans la suite.

Le **Tableau I-3** présente un bref récapitulatif des avantages et inconvénients des différents procédés de synthèse des couches minces nanocomposites utilisant un plasma.

Tableau I-3 : Récapitulatif des avantages et inconvénients des différentes méthodes de dépôts de couches minces nanocomposites utilisant un plasma

	Avantages	Inconvénients
PECVD	- Couche mince de grande qualité	- Equipement onéreux - Système sous vide - Traitement par lots
PVD	- Vitesse de dépôt rapide	- Surface limitée - Traitement par lots
PECVD/PVD	- Couche de grande qualité - Grande variété de dépôts	- Equipement onéreux - Traitement par lots
AP-DBDPECVD	- Pression atmosphérique - Traitement en continu - Système simple	- Localisation des décharges - Substrat 1 ou 2D - Procédé en cours de développement

Les différents procédés de dépôts basés sur des plasmas présentent chacun leurs avantages et leurs inconvénients.

Les procédés à basse pression restent très onéreux, car ils nécessitent des systèmes de pompage important et qu'ils imposent un traitement par lot. Ils conviennent néanmoins pour des produits finaux à haute valeur ajoutée.

Les procédés à la pression atmosphérique sont les seuls qui permettent de réaliser des dépôts en continu sur de très grandes surfaces. Ils sont basés sur un plasma linéaire, perpendiculaire au déplacement du substrat. Le substrat doit être relativement plan, car la diffusion des espèces réactives est très limitée. La configuration la plus simple et la plus éprouvée est celle des systèmes de traitement corona. Le substrat placé directement dans la décharge contrôlée par barrière diélectrique défile à des vitesses de 800 m.min^{-1} pour activer par exemple la surface de polymères. Pour réaliser des couches minces la vitesse doit être considérablement réduite et surtout la décharge bien maîtrisée car à pression atmosphérique, elle se développe sous forme de filaments de quelques centaines de μm qui traitent statistiquement la surface. Différentes solutions basées sur des jets plasmas ou des dépôts en post décharges sont aussi étudiées. Cependant, les efficacités sont moindres car seules les espèces énergétiques à longue durée de vie activent le précurseur. Pour favoriser le dépôt, il faut augmenter la puissance, mais cela favorise la formation de NPs. La post décharge représente une zone où le champ n'est plus présent. Cependant, la surface de l'échantillon reste activée par les espèces à longue durée de vie, ainsi la formation de NPs dans la décharge, dont les propriétés ne sont pas contrôlées, sont collées dans la zone de post-décharge nuisant aux propriétés finales du matériau. Pour cette raison nous avons choisi de travailler dans la décharge avec une DBD.

Si des solutions industrielles basées sur des plasmas basse pression existent, les plasmas à pression atmosphérique restent à optimiser ce qui suppose de mieux comprendre les différents mécanismes qui contrôlent les propriétés des couches minces déposées. La connaissance de la physique de la décharge et le transport des NPs dans le gaz sont les points de départ. La suite de ce chapitre les décrit plus précisément.

I-2 DÉCHARGES CONTROLÉES PAR BARRIÈRE DIÉLECTRIQUE (DBD)

La solution la plus simple pour réaliser une décharge hors équilibre à la pression atmosphérique consiste à rajouter un diélectrique entre deux électrodes pour générer une décharge contrôlée par barrière diélectrique. Dans cette partie, le principe de fonctionnement de ces décharges ainsi qu'un bref historique sont présentés.

I-2. DÉCHARGES CONTROLÉES PAR BARRIÈRE DIÉLECTRIQUE (DBD)

Ensuite, la physique de la décharge est explicitée. Pour finir, nous présentons les forces qui gouvernent le transport des NPs dans différentes DBD.

I-2-1 Principe et intérêt

La **Figure I-9** présente un exemple de configuration de DBD. Elle est constituée de deux électrodes métallisées sur des diélectriques solides.

L'espace gazeux entre les deux diélectriques est appelé gap, il constitue l'espace dans lequel la décharge électrique se fait et le plasma est créé. L'application d'une tension V_a , entre les électrodes, amène à l'ionisation du gaz. Le courant de décharge induit une accumulation de charge sur les diélectriques entraînant une tension V_{ds} à leurs bornes. Au fur et à mesure que la décharge s'établit, la charge des diélectriques augmente. La tension aux bornes des diélectriques solides augmente donc et engendre une diminution de la tension appliquée sur le gaz V_g qui conduit à l'extinction de la décharge. La décharge s'éteint avant que le gaz soit suffisamment chaud pour générer un arc électrique. Le rôle principal des diélectriques est donc de limiter l'amplification de l'ionisation du gaz par l'accumulation de charges sur les diélectriques. De ce fait, la DBD est obligatoirement pulsée et doit être alimentée par une tension alternative.

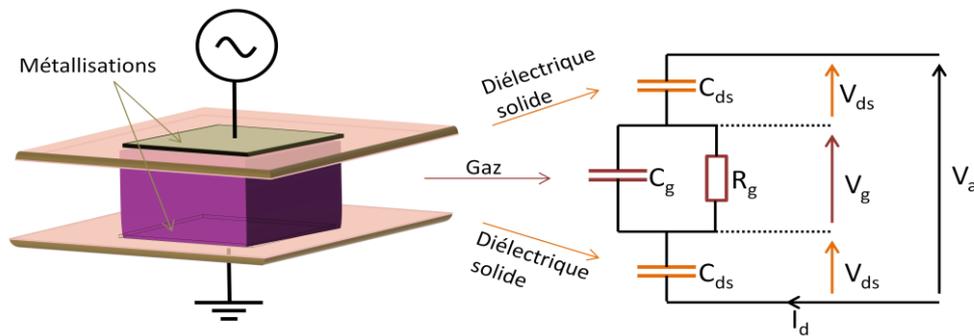


Figure I-9 : Schéma d'une cellule de décharge à barrière diélectrique et son schéma électrique équivalent associé

Les décharges à barrière diélectrique ont été observées pour la première fois en 1857 par Siemens.^[85] Initialement développées pour la production d'ozone, l'intérêt pour les décharges à barrière diélectrique n'a cessé de se développer au point qu'elles sont aujourd'hui utilisées pour la génération d'UV, pour le traitement de surface, mais aussi pour la dépollution et le dépôt de couche mince.^[86]

Le caractère filamentaire de ce type de décharge à la pression atmosphérique ne fut mis en évidence qu'en 1932 par les travaux de K. Buss. Pour les applications de générations d'UV ou pour la création d'ozone, ce caractère filamentaire n'est pas un inconvénient. C'est aussi le mode utilisé dans le procédé Corona qui est le procédé plasma le plus répandu pour le traitement de surface, notamment dans l'industrie des films plastiques et des fibres. Cette technique est utilisée industriellement depuis une quarantaine d'années. La **Figure I-10** montre un système industriel qui traite des bobines de film de 2 m de large de façon continue.



Figure I-10 : Réacteur de traitement type Roll-to-roll industriel. La décharge électrique se produit entre les barreaux recouverts de diélectrique et le rouleau qui entraîne le film

Le matériau à traiter est un film polymère qui défile entre les électrodes barreaux auxquelles est appliquée la tension sinusoïdale et un rouleau qui est à la masse. Les vitesses de défilement atteignent $800 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$. L'avantage de cette technique est son fonctionnement en continu qui la rend facilement intégrable dans une ligne de production. L'inconvénient principal est qu'elle reste limitée à des substrats 1D ou 2D de type films, fibres ou plaques. Pour des procédés de dépôts, le caractère stochastique des filaments peut entraîner une inhomogénéité des couches minces ce qui peut devenir un inconvénient majeur.

Dans les années 1980, les travaux de l'équipe du professeur Okazaki au Japon ont montré qu'un régime de décharge homogène non plus constitué de plusieurs filaments, mais d'un seul canal recouvrant la totalité de l'électrode pouvait être obtenu. Ce type de décharge fut appelé «décharge lumineuse». La compréhension des phénomènes physiques générant les DBD a permis de les classer en deux grandes familles définies par le type de claquage dont elles sont issues. La première résulte d'un claquage de type streamer alors que la seconde provient d'un claquage de type Townsend. La suite de cette partie est consacrée à l'explication de ces deux types de claquages et de décharges.

I-2-2 Différents régimes de DBD

Le mode de claquage d'un gaz dépend principalement du produit $p \cdot d$ (pression x distance inter-électrodes). En effet plus le produit est grand plus la contribution à la création d'électrons pour l'ionisation directe du gaz devient prédominante au détriment de l'émission d'électrons à la cathode. Généralement, pour des produits $p \cdot d$ au-delà de 20 Torr.cm^{-1} , le claquage est de type streamer conduisant à une décharge de type filamentaire. La réduction de ce produit en deçà de 10 Torr.cm^{-1} entraîne un claquage de type Townsend. Le processus d'émission d'électrons à la cathode domine l'ionisation et la décharge est homogène.

I-2-2-a) Claquage de type streamer et microdécharges

Entre deux électrodes, en présence d'un électron germe et d'un fort champ réduit défini par E/N , avec E le champ appliqué entre les deux électrodes et N la densité d'espèce neutre par unité de volume, une avalanche électronique s'initie. Elle se dirige vers l'anode. Du fait de la différence de mobilité entre les électrons et les ions, un front d'électrons se dirige vers l'anode laissant derrière eux une trainée d'ions quasi immobile (**Figure I-11 a**). Cette séparation des espèces chargées entraîne la création de zones de charge d'espace. Lorsque le champ de charge d'espace devient du même ordre de grandeur que le champ géométrique défini par E/d , l'avalanche électronique devient un streamer. Le champ géométrique et le champ de charge d'espace s'additionnent. Cet effet provoque une augmentation du champ électrique en tête et en queue de l'avalanche qui se propage d'autant plus rapidement vers l'anode (**Figure I-11 b**).^[87]

Par ailleurs, les électrons secondaires créés par photoémission à la cathode ou par photo-ionisation dans le gaz créent à leur tour des avalanches électroniques. Les électrons de celles qui se développent entre la cathode et la queue de l'avalanche primaire sont attirés par la zone de charge d'espace positive qu'ils neutralisent tout en laissant une nouvelle zone de charge d'espace positive plus près de la cathode. Ainsi, le canal se propage vers la cathode et l'anode jusqu'à connecter les deux surfaces par un canal faiblement ionisé transformant le streamer en microdécharge (**Figure I-11 c**).^[88]

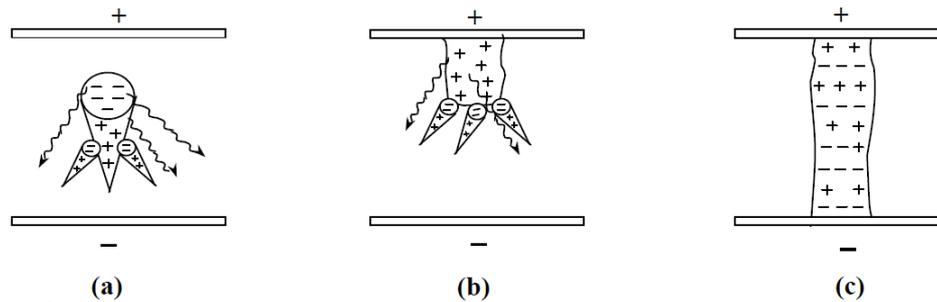


Figure I-11 : Étapes du développement d'un canal de décharge filamentaire (a) streamer, (b) propagation du streamer vers la cathode et (c) formation d'un canal de décharge ou microdécharge

Cette décharge amène à une décharge appelée décharge filamentaire dont les caractéristiques sont résumées dans le **Tableau I-4** et l'oscillogramme du courant et de la tension sur la **Figure I-12**.

Tableau I-4 : Ordre de grandeur des caractéristiques d'une microdécharge et exemple d'un oscillogramme du courant et de la tension

Durée (ns)	1-100	<div style="text-align: center;"> <p>Cathode</p>  <p>Anode</p> </div>
Vitesse de propagation (cm.s ⁻¹)	10 ⁸	
Rayon d'une décharge (mm)	0,10	
Densité de courant (A.cm ⁻²)	100-1000	
Densité électronique (cm ⁻³)	10 ¹⁴ -10 ¹⁵	
Energie électronique moyenne (eV)	1-10	
Densité ionique (cm ⁻³)	10 ¹² -10 ¹³	
Densité de métastables (cm ⁻³)	10 ¹³ -10 ¹⁴	

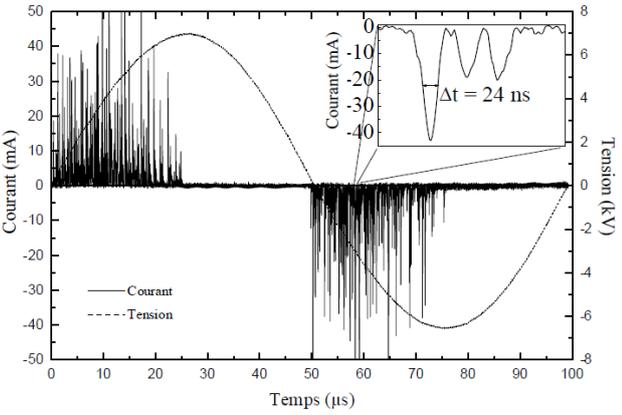


Figure I-12 : Photographie rapide de filament dans la décharge et caractéristique électrique (courant/tension) correspondante ^[89-91]

I-2. DÉCHARGES CONTROLÉES PAR BARRIÈRE DIÉLECTRIQUE (DBD)

Comme le montre l'oscillogramme du courant et la photographie rapide de la **Figure I-12**, en configuration plan/plan, une multitude de microdécharges se développent lorsque la tension augmente.

I-2-2-b) Claquage de type Townsend et décharges diffuses

Il a tout d'abord été pensé que pour des distances inter-électrodes de taille millimétrique à la pression atmosphérique et sans pré-ionisation extérieure du gaz, le claquage du gaz ne pouvait qu'être dû à la formation de streamers conduisant à des micro-décharges.

Les premiers à noter l'existence de décharges de grands rayons à la pression atmosphérique furent Von Engel^[92] en 1933 dans l'air et l'hydrogène, puis Gambling et Edels en 1952.^[93] En 1969, Bartnikas^[94] observe un régime différent du régime filamentaire dans une décharge d'hélium. Ce n'est que dans les années 1990, grâce aux travaux menés sur les plasmas générés par des décharges à barrière diélectrique dans les gaz rares par Okazaki^[95-97] au Japon, que les premières conditions nécessaires pour l'obtention d'un régime homogène furent déterminées. En parallèle, les travaux menés en France par Massines et ses collaborateurs ont déterminé des conditions de fonctionnement du régime homogène dans l'azote tout en se focalisant sur la compréhension de la physique des décharges en hélium,^[98,99] en azote^[6,100,101] puis en argon ainsi que sur le traitement de surface des polymères,^[102,103] et sur le dépôt de couches minces.^[4,104-106] Dans le même temps aux Etats-Unis, Roth et ses collaborateurs ont travaillé sur différentes applications,^[107-109] incluant la stérilisation,^[110,111] et le contrôle de l'écoulement de gaz.^[112,113] L'ensemble de ces études a permis de mettre en évidence la possibilité de garder un plasma homogène dans des conditions de pression élevée, de comprendre la physique de ces décharges, mais aussi d'étendre leur plage de fonctionnement et leur domaine d'application.

Ainsi depuis plus d'une vingtaine d'années, les DBD homogènes ont été intensivement étudiées dans le but de trouver de nouvelles configurations pour stabiliser la décharge,^[114-116] augmentant les connaissances sur la physique et la chimie des décharges,^[117-126] mais aussi dans de nombreuses applications incluant le dépôt de couches minces,^[91,127-132] la bio-décontamination^[114,133] et le contrôle de l'écoulement.^[134,135]

Le claquage de type Townsend peut se produire pour des valeurs de produit $p \cdot d$ élevées si l'émission d'électrons secondaires par la cathode (γ) est favorisée par rapport à l'ionisation dans le gaz (α). Différents mécanismes conduisent à ce claquage à la pression atmosphérique dans une DBD.

Tout d'abord, les DBD sont des décharges répétitives qui se reproduisent à chaque alternance de l'excitation. De ce fait, leur amorçage dépend de l'effet mémoire d'une décharge à la suivante. Deux mécanismes interviennent dans cet effet mémoire, le piégeage des ions ou l'accumulation des états excités dont la durée de vie est supérieure au temps entre deux décharges. Ces espèces induisent l'émission d'électrons secondaires en dérivant ou en diffusant vers la cathode avant l'amorçage de la décharge suivante. Dans ce cas-là, le champ est encore trop faible pour que l'ionisation directe soit significative. Cet effet est d'autant plus amplifié que le coefficient d'émission secondaire de la surface est important. Or dans une DBD, la surface des diélectriques est alternativement négative et positive. Lorsque cette surface devient cathode, cela signifie qu'elle a été chargée en électrons au préalable, augmentant ainsi son coefficient d'émission secondaire.

De ce fait, sans pré-ioniser le gaz à l'aide d'une source extérieure il est possible d'obtenir une densité d'électrons germes de $10^6 - 10^7 \text{ cm}^{-3}$ avant l'amorçage de la décharge. Avec l'augmentation du champ électrique, les électrons sont accélérés et transfèrent une partie de leur énergie au gaz. Ils commencent par exciter le gaz vecteur avant de l'ioniser, le seuil d'ionisation étant plus important que le seuil d'excitation. Dans un mélange Penning (Ar-NH₃ par exemple), la multiplication des électrons et la création des ions commencent lentement au travers du mécanisme d'ionisation Penning c'est-à-dire par collision avec un état métastable du gaz vecteur. A partir de ce claquage, deux types de décharges peuvent être générées. Si le courant de décharge maximum est assez faible pour que la charge d'espace ne modifie pas le champ géométrique alors le régime obtenu est appelé « décharge de Townsend » **Figure I-12 a)**. Lorsque la densité de courant dans la décharge croît, la charge d'espace ionique s'intensifie et localise la chute cathodique induisant une déformation du champ électrique conduisant à une décharge luminescente. La formation de la chute cathodique autorise une diminution de la tension aux bornes du plasma tout en maintenant un champ électrique suffisant pour ioniser le gaz dans cette zone cathodique **Figure I-12 b)**. Le régime de décharge luminescent subnormal est atteint.

I-2. DÉCHARGES CONTROLÉES PAR BARRIÈRE DIÉLECTRIQUE (DBD)

Ce régime devient un régime normal lorsque la largeur de la chute cathodique est égale au minimum de la courbe de Paschen^[87] **Figure I-13 c)** ce qui n'est jamais observé dans une DBD homogène à la pression atmosphérique.

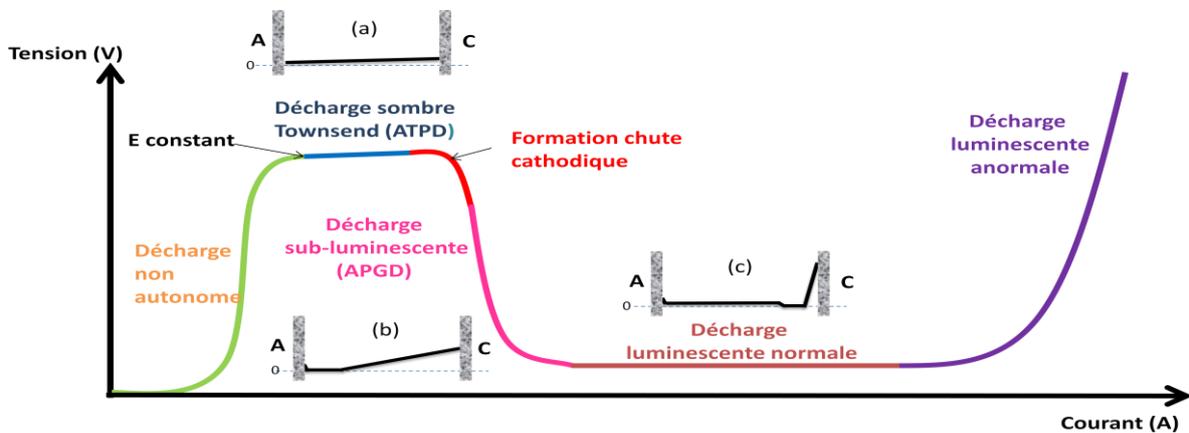


Figure I-13 : Caractéristique tension-courant des différents régimes de décharges en courant continu et basse pression^[87,136,137] et distribution spatiale du champ électrique dans l'espace inter-électrodes (a) dans une décharge de Townsend, (b) dans une décharge luminescente subnormale et (c) dans une décharge luminescente normale^[138]

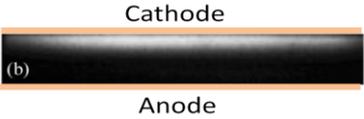
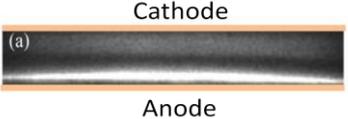
Les caractéristiques physiques, ainsi que les mesures en caméra rapide et électrique de la décharge de Townsend et Luminescente sont données respectivement dans la **Figure I-14** et le **Tableau I-5**.

Contrairement aux décharges filamenteuses, les décharges de Townsend (APTD) et Luminescente (APGD) sont caractérisées pendant tout leur développement par une lumière homogène sur toute la surface. Dans le cas d'une décharge de Townsend au maximum de courant, la lumière est située à l'anode contrairement à une décharge luminescente, dont la luminosité se décompose en deux zones séparées de 1 mm, la première très lumineuse est près de la cathode c'est la lueur négative. La deuxième plus diffuse dans le reste du gap correspond à la colonne positive.

Les décharges homogènes sont caractérisées par un oscillogramme du courant présentant un pic unique par demi-alternance. Il est important de noter que la densité électronique dans le cas de la décharge de Townsend est de trois ordres de grandeur plus faible que la décharge luminescente bien que la puissance soit 10 fois plus élevée. La puissance élevée est attribuée à la durée de la décharge.^[139] Il est important de noter que la fréquence est différente selon les régimes. Alors que pour une décharge de Townsend la fréquence est limitée à des valeurs inférieures à 10 kHz, pour le régime luminescent la fréquence doit être supérieure à 1 kHz.

CHAPITRE I : REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

Tableau I-5 : Ordre de grandeur des caractéristiques des décharges de Townsend et luminecente

Régime de décharge	TOWNSEND	LUMINESCENT
Durée	dizaine de μs	quelques μs
Densité électronique maximale (cm^{-3})	10^7 - 10^8	10^{10} - 10^{11}
Densité ions maximale (cm^{-3})	10^{10}	10^{10}
Plasma neutre	Non	Oui (colonne positive)
Densité de métastables (cm^{-3})	10^{13}	10^{11}
Densité de courant (mA.cm^{-2})	0,1 à 10	5 à 20
Gaz vecteur	N_2 , Air, N_2O	Mélange Penning, He, Ar
Gap typique	< 2 mm	> 2 mm
Fréquence typique	< 10 kHz	> 1 kHz
Puissance à 10 kHz	$\sim \text{W.cm}^{-3}$	$\sim 0,1 \text{ W.cm}^{-3}$
Image caméra rapide		

Oscillogramme courant/tension

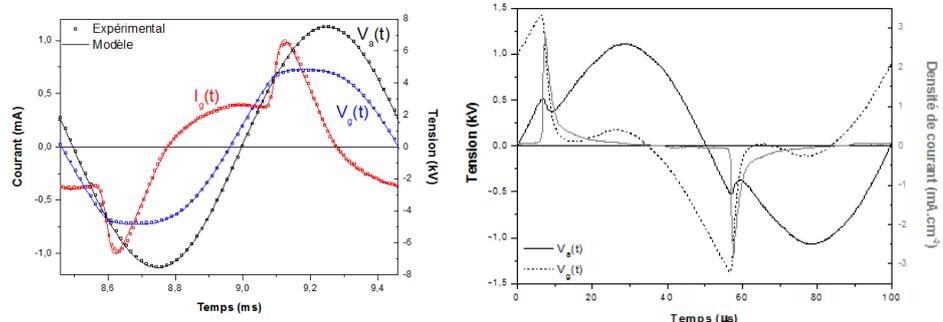


Figure I-14 : Photographie rapide au maximum du courant d'une décharge de Townsend et d'une décharge luminecente et caractéristique électrique (courant/tension) correspondante ^[138,140]

Cependant, ces régimes homogènes ne peuvent pas être obtenus si un trop grand nombre d'impuretés est injecté dans la DBD car le schéma cinétique des états métastables est modifié, soit leur durée de vie devient trop courte, soit les produits de la réaction ne sont plus des ions et des électrons.^[128] Au vue de la quantité de suspension colloïdale injectée avec l'aérosol dans la DBD, il est donc difficile et contraignant de garder un régime homogène. Ainsi, l'étude du transport et du dépôt des NPs est effectuée dans des régimes équivalents au régime filamentaire. Néanmoins, qu'il s'agisse d'une décharge filamentaire ou d'un régime homogène, les conditions de décharge restent toujours semblables c'est-à-dire, un gap millimétrique avec une tension importante. Ces deux conditions réunies amènent à un champ électrique important.

CONCLUSION

Les couches minces nanocomposites présentent des propriétés multifonctionnelles remarquables qui répondent aux besoins croissants dans de nombreux domaines d'application.

Différentes méthodes de réalisation de ce type de couches minces ont été développées, parmi celles qui conviennent pour le traitement de matériaux thermosensibles comme le bois, figurent le sol-gel et les procédés plasma. L'inconvénient de la première est qu'elle demande plusieurs étapes et qu'elle produit beaucoup d'effluents. Les procédés plasmas, en particulier par couplage PVD/PECVD, conduisent à des revêtements aux propriétés bien contrôlées, néanmoins le coût du procédé est élevé et l'utilisation du vide peu compatible avec un matériau qui dégaze comme le bois. En revanche, la PECVD à pression atmosphérique, procédé qui commence à être étudié, est très prometteuse. Elle allie la possibilité de traiter des matériaux thermosensibles et qui dégazent à une faible production d'effluents, un coût réduit par le traitement en continu et un dépôt en une seule étape par injection simultanée des NPs et du précurseur de la matrice qui est efficacement dissocié par les électrons de forte énergie générés à température ambiante.

Les décharges contrôlées par barrière diélectrique sont les plus adaptées pour développer ce type de procédé. Elles sont très fortement hors équilibre et donc froides, robustes et compatibles avec un traitement en continu de très grandes surfaces comme le traitement corona.

CONCLUSION

C'est pourquoi l'objet de cette thèse est l'étude et le développement d'un procédé de dépôt de couches minces nanocomposites basé sur l'injection d'un aérosol de liquide polymérisable et de NPs dans une DBD. Les DBD étant simplement définies par l'ajout d'un diélectrique entre les électrodes, elles sont compatibles avec de très nombreuses configurations et fonctionnent dans une large gamme de fréquences ce qui permet de générer différents modes de décharges associés à des densités d'électrons qui varient de 10^8 à 10^{14} cm^{-3} . De plus, elles peuvent remplir tout le volume entre les électrodes ou se développer dans des microdécharges qui traitent statistiquement le volume de gaz. Dans le cadre de cette thèse et comme la plupart des auteurs, nous avons opté pour ce régime filamentaire car il est plus facile à mettre en œuvre et laisse plus de liberté quant à la plage de variation des paramètres du procédé.

CHAPITRE II : MÉTHODOLOGIE

L'objet de ce chapitre est de définir la méthodologie suivie au cours de cette thèse.

Les couches minces nanocomposites multifonctionnelles contrôlées constituent un domaine de recherche en pleine expansion. Le mode de réalisation de la couche mince est un point clé et la PECVD une alternative ouvrant de nombreuses possibilités. La pression atmosphérique présentant l'avantage d'un dépôt en continu, les couches minces nanocomposites faites avec des décharges contrôlées par barrière diélectrique commencent à être largement étudiées. Bien qu'aujourd'hui la possibilité de déposer des couches minces nanocomposites avec une DBD soit démontrée, les phénomènes permettant de maximiser la qualité, le contrôle et la vitesse du dépôt manquent encore de compréhension et de contrôle. C'est dans ce cadre que cette thèse est réalisée. Son objectif est de contribuer à la compréhension des mécanismes qui contrôlent la morphologie des couches minces nanocomposites faites par injection, dans une DBD, d'une suspension de NPs dans un liquide polymérisable. Il s'agit de trouver des solutions simples à mettre en œuvre pour modifier la structuration du dépôt. Dans cette optique, la méthodologie choisie consiste à corréler le transport des NPs dans le plasma ainsi que leur inclusion dans la couche mince et les paramètres du procédé.

La mise en œuvre du procédé a supposé de lever certains verrous qui ont constitué des sujets d'étude et ont conduit à la rédaction des articles. Il s'agit du choix des NPs, du solvant et de la méthode adéquate pour réaliser une suspension stable, du choix du mode de formation de l'aérosol de cette suspension et des conséquences sur la taille des agrégats de NPs injectés dans le plasma, du choix et de la mise en œuvre des outils de diagnostics des agrégats de NPs en vol dans le plasma et de l'uniformité du dépôt. Ainsi, pour étudier le procédé de dépôt de couches minces composites par AP-PECVD, nous avons étudié les NPs de leur mise en suspension dans le liquide à leur inclusion dans le dépôt. Le comportement des NPs de la suspension à l'entrée du plasma est étudié car elle conditionne grandement les propriétés d'un nanocomposite. Nous avons choisi les différents produits et procédures de façon à minimiser et contrôler au mieux la taille des agrégats résultants de cette étape. C'est ce qui est décrit dans la première partie de ce chapitre.

L'étude des NPs dans le plasma a impliqué de choisir et mettre en œuvre des outils de caractérisation des NPs en vol et d'homogénéiser le dépôt, c'est l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

La première étape a été de déterminer les forces qui dominent le transport des NPs de diamètre supérieur à 20 nm. Les résultats du calcul de l'ordre de grandeur de ces forces dans les conditions utilisées ont orienté les expériences en définissant les paramètres du procédé à étudier, puis permis de mieux analyser les résultats en s'appuyant sur le calcul des trajectoires des NPs.

Ces points étant définis, l'effet des paramètres du procédé sur le transport des NPs et la morphologie des couches minces ont été étudiés. De l'étude des forces agissant sur un agrégat de NPs, il est ressorti que deux forces dominent le transport. La force de convection due à l'entraînement des agrégats de NPs par le gaz en écoulement et la force électrostatique due à la charge électrique des agrégats des NPs et la tension appliquée pour générer le plasma. Dans un premier temps, l'effet de la force de convection est étudié au travers d'analyses en vol et sur le dépôt des NPs. Cette étude a donné lieu à un premier article. Puis la force électrostatique, force dominante dès lors que sa fréquence d'oscillation soit suffisamment basse pour que l'amplitude d'oscillation des NPs ne soit pas négligeable par rapport au gap. Les paramètres étudiés ont été la nature et la vitesse du gaz vecteur, la fréquence et l'amplitude de la tension qui génère le plasma. L'étude des NPs en vol et du dépôt a été faite en fonction du temps de résidence des précurseurs dans la décharge. Cette étude a déterminé la fréquence de coupure en dessous de laquelle le transport des NPs vers la surface est efficace. Elle a aussi montré les conséquences sur la croissance de la matrice du dépôt à partir du solvant dans un deuxième article. De cette double observation résulte la conception d'une nouvelle forme de la tension qui permet d'optimiser les conditions pour le transport des NPs et la croissance de la couche et ainsi de choisir la structuration de la couche, entre une couche quasi exclusivement constituée de NPs ou de matrice. C'est l'objet du troisième article. Nous avons aussi cherché à utiliser la fréquence d'oscillation des NPs pour réaliser un filtre en taille des agrégats de NPs inclus dans le dépôt.

II-1 ÉTUDE DES NPS : DE LA SUSPENSION AU PLASMA

Dans cette partie les critères qui ont conduit au choix du type de NPs, du type de précurseur et du système de création de l'aérosol sont décrits et les caractéristiques de chacun des éléments donnés.

II-1-1 Choix des NPs

Qu'elles soient fabriquées industriellement ou en laboratoire, les NPs peuvent être de natures, de formes et de tailles différentes. Néanmoins, dans le but d'exploiter efficacement la force électrostatique, les NPs doivent avoir une taille minimum de 10 nm.^[141] Cette taille est définie dans la littérature comme la taille minimum pour que les NPs gardent une charge fixe dans le plasma. Pour 10 nm, une seule charge se fixe sur la NPs

C'est pour cette raison que nous avons opté pour des NPs sphériques de 20 nm de diamètre. Il n'est pas intuitif de prédire si la nature des NPs peut avoir une influence sur la charge électrique des NPs et la décharge. Pour cette raison, des NPs métalliques (or) et semi-conductrices (TiO₂) ont été envisagées. Les NPs d'or ont été synthétisées par voie chimique, puis irradiées par laser pulsé pour une meilleure stabilité dans le temps. Ce travail a été effectué par Zhang *et al.*^[142] à l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS). Les NPs d'or possèdent une taille contrôlée de 20 nm. Le TiO₂ utilisé est le T805 qui provient de la société Evonik. Ce TiO₂ appelé «fumed TiO₂» est traité en surface avec de l'octylsilane afin de lui apporter une fonction hydrophobe. La taille des NPs est de 20 nm avec une contribution de 80 % de TiO₂ sous forme anatase et 20 % rutile apportant de meilleures propriétés d'absorption dans l'UV.

II-1-2 Choix du précurseur de la matrice

Avant d'être injectées dans la DBD, les NPs doivent être mises en suspension dans un liquide. On parle alors de suspension colloïdale. Le liquide possède deux fonctions, il doit à la fois être chimiquement compatible avec les NPs pour que la suspension soit stable et servir de matrice d'accueil aux NPs lorsque celui-ci est décomposé dans le plasma.

Il est possible de prédire si le couple NPs/précurseur choisi est favorable ou non en se basant sur la théorie développée par Hansen.^[143] Cette dernière fait intervenir les différents paramètres de solubilité.

Dans un espace tridimensionnel, la composante dispersive δ_d , la composante polaire δ_p et la composante hydrogène δ_h sont considérées comme les coordonnées d'un point de solubilité théorique. Selon Hansen, plus deux points distincts sont proches, plus les éléments qui leur sont associés sont susceptibles de se mélanger. Afin de déterminer si deux points sont proches, un rayon d'interaction R_0 est attribué à la substance dissoute. Ainsi, dans l'espace d'Hansen, il est possible de tracer une sphère de rayon R_0 et de centre $(\delta_d, \delta_p$ et $\delta_h)$. Cette dernière représente la sphère de solubilité pour la substance considérée. La comparaison du rayon d'interaction R_0 avec un rayon d'interaction théorique R_a permet de déterminer la différence relative d'énergie (RED).

Le rayon d'interaction théorique R_a fait intervenir les composantes relatives à chacun des constituants suivant l'Équation II-1.

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad \text{Eq. II.1}$$

$$\text{avec } R_a^2 = 4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2$$

Lorsque RED est inférieur ou égal à 1, les deux précurseurs sont solubles. Plus cette valeur devient supérieure à 1, moins l'affinité entre les précurseurs est forte.

Les **Tableau II-1** et **Tableau II-2** résument les valeurs des différents coefficients de Hansen du précurseur et du TiO_2 respectivement. La solubilité du TiO_2 dans l'éthanol et dans l'isopropanol est comparée dans le **Tableau II-3** sur la base des données de la littérature.

Tableau II-1 : Coefficient de Hansen des deux alcools envisagés

Solvant (1)	δ_d (dispersive)	δ_p (polaire)	δ_h (hydrogène)	Solubilité
Ethanol (EtOH)	15.8	8.8	19.4	26.5
Isopropanol (IPA)	15.8	6.1	16.4	23.6

Tableau II-2 : Coefficient de Hansen de différentes NPs de TiO_2 issue de la littérature

Solvant (2)	δ_d (dispersive)	δ_p (polaire)	δ_h (hydrogène)	R_0	Solubilité
NPs TiO_2 ^[144]	11.80	7.30	9.50	8.40	16.80
NPs TiO_2 ^[145]	15.14	15.16	5.18	9.67	22.04

II-1. ÉTUDE DES NPS : DE LA SUSPENSION AU PLASMA

Tableau II-3 : Valeur de la RED entre les NPs de TiO_2 et les différents solvants

Solvant	RED NPs TiO_2 ^[143]	RED NPs TiO_2 ^[145]
Ethanol	1.52	1.61
Isopropanol	1.26	1.50

Les valeurs de solubilité du TiO_2 dépendent de sa fonctionnalisation de surface. Néanmoins dans tous les cas, le RED reste relativement proche de 1 et il est inférieur avec l'IPA. Afin de confirmer la théorie, les NPs sont mises en suspension dans les différents liquides tels que présentés sur la **Figure II-1**.

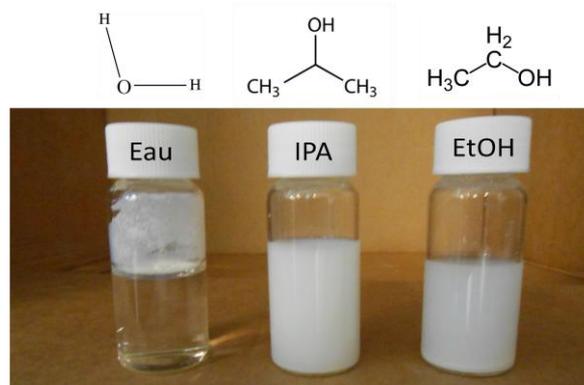


Figure II-1 : NPs de TiO_2 en suspension dans du H_2O , IPA et ETOH et de gauche à droite

Les observations en accord avec la théorie de Hansen montrent différents stades de sédimentation. Pour l'eau (H_2O), les NPs ne sont pas en suspension car ces dernières ont un revêtement hydrophobe. Pour l'éthanol (ETOH), une partie des NPs ont sédimenté alors que l'autre partie reste dispersée. La meilleure solubilité est obtenue avec l'isopropanol. Dans ce cas, aucune séparation de phase n'est observée. Cependant, la couleur blanchâtre de la solution indique la présence de grosses NPs qui diffusent la lumière, ce sont des agrégats de TiO_2 .

Pour réaliser la suspension la plus homogène et réduire la taille des agrégats dans la suspension colloïdale, une sonde à ultrasons a été utilisée. Selon la littérature, c'est le système le plus efficace.^[146-148] Cependant le temps d'agitation approprié doit être déterminé de façon à ce que la suspension ne chauffe pas de façon excessive, ce qui pourrait conduire à une réaggrégation.^[149]

Pour un temps trop court, les agrégats ne seront pas dissociés. Ainsi, la suspension est agitée avec la sonde à ultrason (vibra cell 75185) de puissance 130 W et de fréquence 20 kHz durant 15 minutes à 20 % de sa puissance maximale afin que la suspension soit stable.

II-1-3 Choix du mode de formation de l'aérosol des NPs

Afin d'injecter la suspension, un choix judicieux du dispositif permettant de générer l'aérosol doit être effectué. Il existe deux familles de générateurs d'aérosol, les générateurs ultrasoniques ou les générateurs pneumatiques. Les générateurs ultrasoniques reposent sur la vibration d'un quartz à des fréquences élevées, typiquement 1 à 4 MHz. Les vibrations créées entraînent l'éclatement du film liquidien de surface en gouttelettes très fines dont la taille peut être calculée à partir de la relation de Lang faisant intervenir la fréquence de vibration du quartz. Cependant, ces dispositifs sont utilisés dans le cas de débit important de suspension. Les générateurs pneumatiques reposent sur l'effet Venturi. Pour un débit de gaz constant, le passage du gaz à travers un tube se rétrécissant entraîne une augmentation de la vitesse et une chute de pression en sortie de ce tube. Cette dépression entraîne l'aspiration de la suspension au travers d'un tube capillaire. La rencontre du flux de gaz avec le liquide amène à la génération de gouttelettes fines, l'aérosol. La taille des gouttelettes dépend principalement de la taille du capillaire de sortie. Deux types de générateurs pneumatiques ont été utilisés : un nébuliseur et un atomiseur.

II-1-3-a) Nébuliseur

Un schéma représentatif du montage avec le nébuliseur est présenté sur la **Figure II-2**.

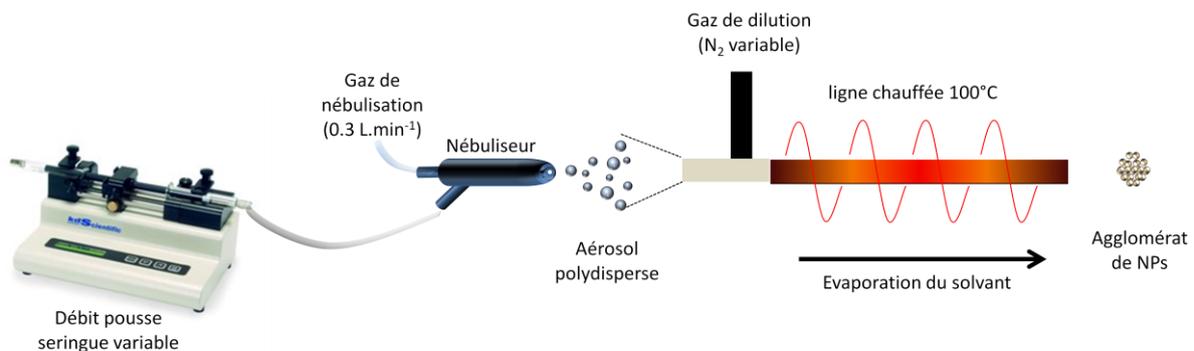


Figure II-2 : Représentation schématique de la mise en forme de la suspension colloïdale et de la génération de l'aérosol

Dans le cas du nébuliseur, la suspension colloïdale est placée dans une seringue.

Le débit de la suspension est régulé par un pousse seringue qui la fait passer au travers d'un capillaire avant que l'effet venturi généré par le gaz de nébulisation ne vienne aspirer le liquide et génère l'aérosol en sortie du nébuliseur. L'aérosol issu directement d'un nébuliseur est appelé aérosol primaire. La suspension est ensuite diluée par un gaz de dilution N_2 avant de passer au travers d'une ligne chauffée à $100\text{ }^\circ\text{C}$ pour évaporer le solvant. Le nébuliseur utilisé comme tel présente une distribution en taille relativement polydisperse, centrée vers $10\text{ }\mu\text{m}$.^[150]

Un exemple de distribution en taille est représenté sur la **Figure II-3** pour un nébuliseur de marque Meinhard avec un diamètre de capillaire de $100\text{ }\mu\text{m}$. Le débit de suspension est de $1.3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour un débit total de $0.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ représentant une concentration de 10^8 gouttelettes par seconde en sortie du nébuliseur.^[151]

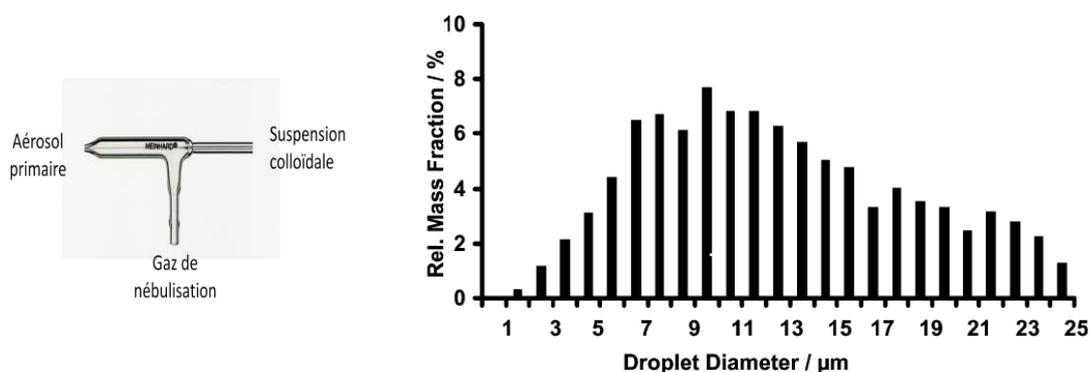


Figure II-3 : Nébuliseur de marque Meinhard et distribution en taille de l'aérosol primaire issu de ce nébuliseur

Il existe une méthode simple à mettre en œuvre, permettant d'éliminer les plus grosses gouttelettes. Elle consiste à ajouter des chambres de nébulisation.

II-1-3-b) Nébuliseur avec chambre de nébulisation

La distribution en taille d'aérosol primaire a été reportée dans la littérature pour plusieurs marques de nébuliseur.^[152] Bien qu'elle dépende principalement du type de solvant (eau, alcool) et du type de nébuliseur utilisé (taille du capillaire, flux de gaz...), l'ordre de grandeur reste sensiblement centré vers $10\text{ }\mu\text{m}$. Afin de comparer l'efficacité de filtration de l'aérosol primaire, deux chambres de nébulisation à doubles passages ont été sélectionnées. La chambre cyclonique et la chambre de type Scott. On appelle, aérosol secondaire, la partie de l'aérosol perdu dans les chambres et dans le nébuliseur et aérosol tertiaire, les gouttelettes qui sont entraînées par le flux de gaz.

Le principe de filtration est basé sur la force centrifuge qui pousse les grosses gouttelettes contre la paroi. Dans la chambre cyclonique, c'est l'effet de gyration qui permet de filtrer. Dans le cas de la chambre de type Scott, un angle important (180°) empêche les grosses gouttelettes de quitter la chambre. Seules celles de petite taille pourront suivre le flux de gaz afin d'être extraites de la chambre, c'est l'aérosol tertiaire. Sur la **Figure II-4** sont représentées les chambres utilisées ainsi que la distribution en taille de l'aérosol tertiaire.

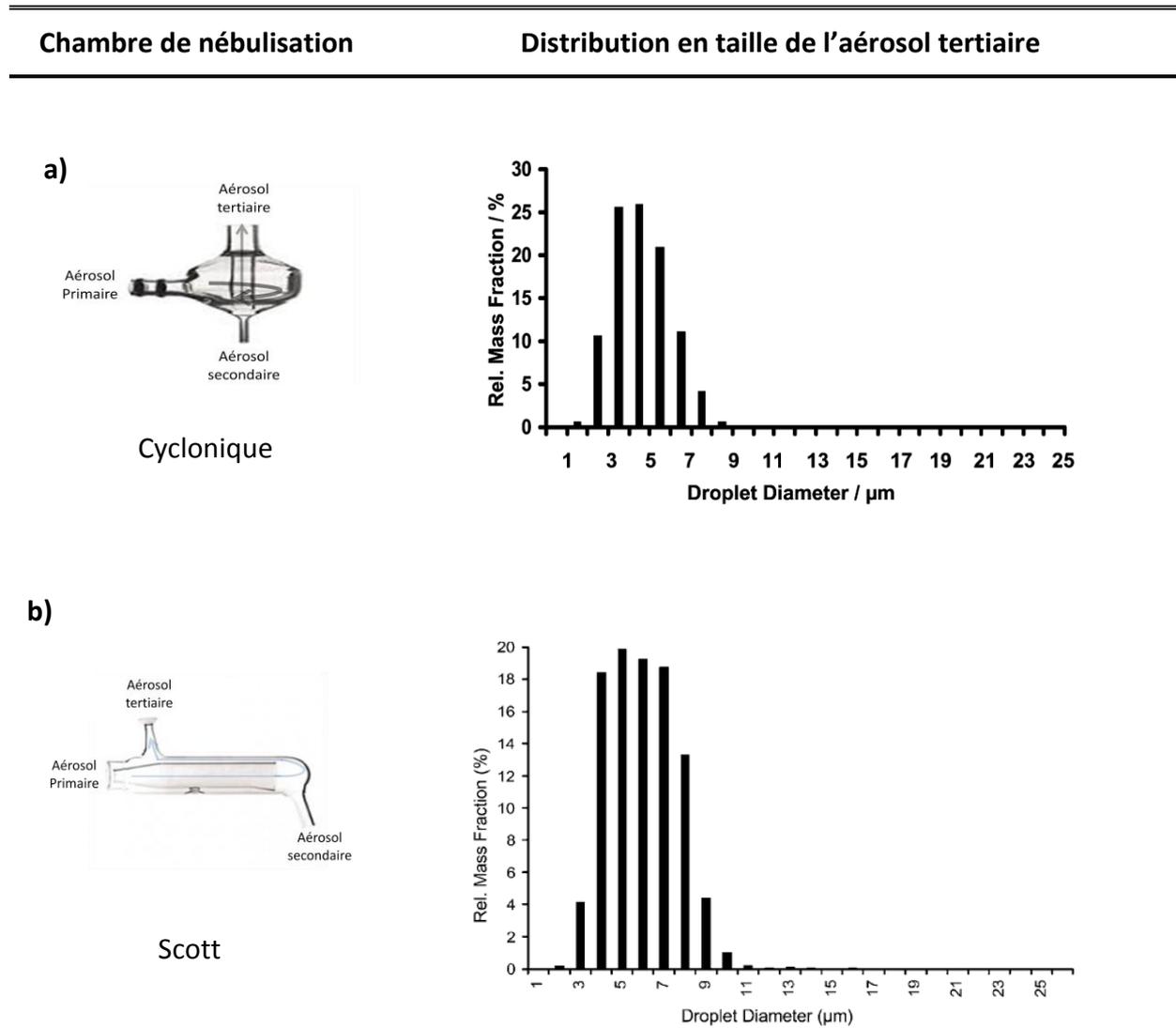


Figure II-4 : Chambre de nébulisation a) cyclonique^[151] et b) type Scott^[153] et distribution en taille des gouttelettes issues de l'aérosol tertiaire correspondantes après création de l'aérosol avec le nébuliseur Meinhard et passage dans la chambre

L'aérosol tertiaire généré en sortie de la chambre de nébulisation possède une distribution en taille qui n'excède pas 10 μm quelle que soit la chambre de nébulisation utilisée.

Il est important de noter que ce dispositif permet de réduire la taille des gouttelettes. Néanmoins, une quantité importante de précurseurs est perdue sur les parois de la chambre, dans le fond de la chambre ou encore dans le nébuliseur. Dans leur modélisation, Schaldach *et al.*^[151,153] estiment que l'aérosol tertiaire ne représente que seulement 1 % pour la chambre de type Scott et 2 % pour la chambre cyclonique. Ce faible pourcentage résulte des nombreuses pertes dans les chambres.

Malgré les pertes importantes engendrées par ce dispositif, la filtration en taille a été privilégiée. Ce couplage nébuliseur et chambres sera utilisé pour la détection des NPs en vol et les résultats présentés dans le chapitre 3.

II-1-3-c) Atomiseur

La nécessité d'injecter des précurseurs durant un temps relativement long (≈ 20 minutes) pour la réalisation de dépôts est problématique avec le nébuliseur et une chambre de nébulisation du fait que la quantité de précurseurs est limitée par le volume de la seringue. L'atomiseur élimine cette limite. Comme représenté sur la **Figure II-5** le volume injecté par l'atomiseur dépend du volume du récipient utilisé.

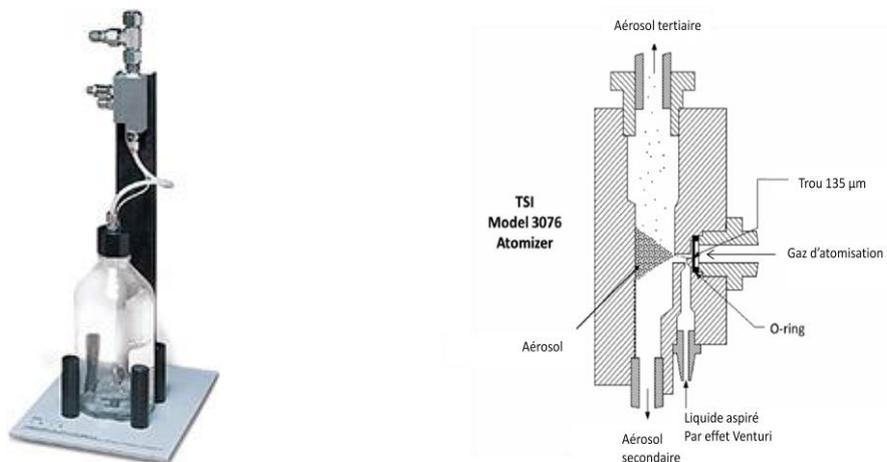


Figure II-5 : Atomiseur de marque TSI-3076 et vue en coupe de son système de génération de l'aérosol

Comme représenté sur la vue en coupe de l'atomiseur, le système permet de réaliser une filtration en taille grâce à la paroi placée en face de l'orifice de création de l'aérosol au même titre que le nébuliseur avec les chambres de nébulisation. Il est important de noter que les pertes engendrées par ce dispositif sont aussi plus faibles, car le liquide en excès, après impact sur la paroi, retombe directement dans le récipient. Il s'agit d'un fonctionnement en boucle fermée.

L'aérosol tertiaire est ensuite dilué avec un gaz de dilution (Ar) et la ligne n'est pas chauffée. L'évaporation du liquide est effectuée lors de la détente.

Ce dispositif est utilisé par Da Ponte *et al.*^[154] pour le dépôt de couche mince d'oxyde de polyéthylène dans un plasma d'hélium pour une application dans le domaine du biomédical. Fanelli *et al.*^[155] l'utilisent pour l'atomisation d'une suspension de NPs de ZnO en suspension dans du n-octane. Au laboratoire PROMES-CNRS, ce dispositif installé en collaboration avec Fiorenza Fanelli a été utilisé pour réaliser les dépôts de nanocomposites détaillés dans le chapitre 4 et 5.

II-1-4 Aérosol à l'entrée du plasma

Une fois l'aérosol formé, il est dilué avec le gaz vecteur pour éviter l'agrégation des gouttelettes et les gouttelettes sont évaporées avant l'entrée du plasma. Le mélange injecté dans la DBD est donc constitué du gaz vecteur, dont le débit est la somme du débit utilisé pour réaliser l'aérosol et du débit de dilution, des vapeurs du liquide et des NPs.

Dans le cas du nébuliseur, le schéma de principe est représenté sur la **Figure II-2**. L'aérosol en sortie du nébuliseur est issu de la rencontre d'un débit de suspension de $50 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ et d'un flux de gaz N_2 de $0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Cet aérosol passe au travers d'une chambre de nébulisation. L'aérosol tertiaire, en sortie de la chambre de nébulisation, est ensuite dilué avec un flux de gaz N_2 variable entre 0.2 et $7.7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. La totalité du flux passe dans une ligne de gaz chauffée à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ avant d'atteindre le plasma. Dans le cas de l'atomiseur, l'aérosol est créé à l'aide d'un flux de gaz d'Ar de $1.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ générant un débit de suspension de $0.2 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$. L'aérosol est ensuite dilué avec un flux d'Ar de $3.9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Le flux du gaz vecteur dans le plasma est donc de $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Dans tous les cas, l'IPA est évaporé avant d'arriver à l'entrée du plasma, soit parce que la ligne est chauffée soit à cause de la détente du gaz dont la pression change de la valeur de la pression au secondaire du détendeur (1810 Torr) à la pression atmosphérique (760 Torr). Or, la littérature reporte largement l'agrégation des NPs contenues dans une même gouttelette d'un aérosol.^[156,157] L'évaporation du solvant entraîne le confinement des NPs dans un volume de plus en plus restreint forçant les NPs à se regrouper entre elles.

Les NPs finissent par se toucher et forment un agrégat de NPs. Pour éviter ce phénomène, il faut que des forces répulsives ou un encombrement stérique limitent l'interaction entre les NPs ce qui n'est pas le cas pour les NPs choisis.

Pour déterminer la taille des agrégats qui entrent dans le plasma et savoir si elle est affectée par le plasma, une analyse préliminaire consistant en la comparaison du dépôt avant plasma (champ présent, mais plasma éteint) et dans le plasma a été effectuée. La comparaison des dépôts montrée sur la **Figure II-6 a)** avant plasma et dans le plasma **Figure II-6 b)** présente des tailles d'agglomérats similaires.

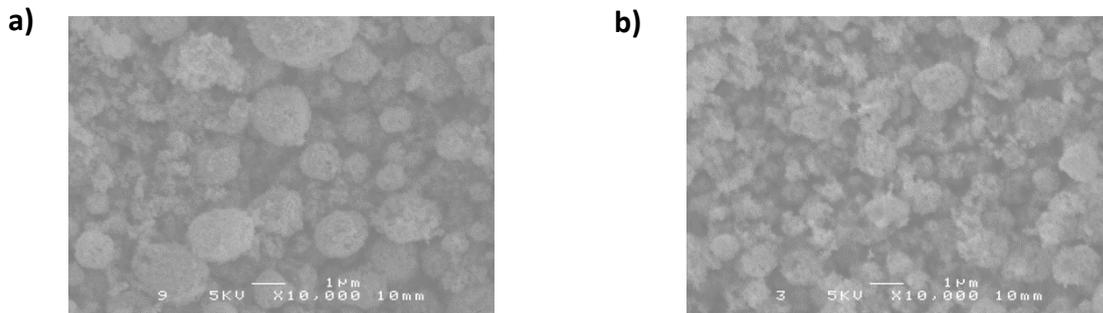


Figure II-6 : NPs de TiO_2 déposées a) avant plasma et b) dans le plasma

Cette comparaison montre que l'agrégation des NPs se produit avant le plasma et n'est pas notablement affectée par ce dernier. L'agrégation est due au nombre de NPs contenues dans une gouttelette issue de l'aérosol, qui en s'évaporant tend à regrouper les NPs entre elles. La taille finale de l'agrégat dépend principalement de la taille des gouttelettes issues du nébuliseur ou de l'atomiseur^[158] et de la concentration de NPs dans la suspension initiale.^[156] Cependant, même avec une chambre de nébulisation ou un atomiseur, la dispersion en taille reste importante : de 20 nm à quelques micromètres. Néanmoins, nous avons choisi de nous concentrer sur l'interaction entre ces agrégats et la décharge en conditions de dépôt de couches minces plutôt que de chercher à empêcher cette agrégation.

II-2 ÉTUDE DES NPS : DU PLASMA AU DÉPÔT

Tout d'abord nous avons déterminé la méthode la plus appropriée pour caractériser les agrégats de NPs dans le plasma, ensuite nous avons cherché à déterminer les paramètres clés du procédé de dépôt susceptibles de contrôler la morphologie du dépôt. Pour ce faire, l'ordre de grandeur des différentes forces agissant sur un agrégat de NPs a été estimé.

Les forces dominantes en ont été déduites et les paramètres pouvant agir sur ces forces ont été déterminés. Cette estimation préliminaire a aussi simplifié le calcul des trajectoires des NPs effectué avec Jean Michel Martinez (PROMES-CNRS).

II-2-1 Choix de la méthode de caractérisation des NPs dans le plasma

Si de nombreuses méthodes de caractérisation de NPs dans le dépôt sont disponibles tel que le Microscope Electronique à Balayage (MEB), la spectrométrie photoélectronique à rayon X (XPS), la Diffraction des Rayons X (DRX), la spectroscopie Raman ou encore la spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier (IRTF), il n'en est pas de même pour les NPs en vol dans le plasma. Dans une DBD, les volumes sont faibles et les méthodes optiques sont généralement les plus appropriées car elles sont non intrusives et peuvent sonder de petits volumes.

Les NPs métalliques comme l'or, l'argent et le cuivre génèrent une résonance de plasmon de surface caractérisée par une forte absorption dans le visible. Nous avons cherché à exploiter cette caractéristique pour déterminer la densité et la taille des NPs métalliques par absorption de la lumière par la résonance plasmon.

Les NPs de TiO_2 quant à elles ne possèdent pas cette faculté d'absorption. En revanche, la technique d'analyse de diffusion de la lumière permet de visualiser les NPs dans le plasma. Elle a déjà fait ses preuves dans les plasmas basse pression.^[159-161] Elle est basée sur l'analyse de la lumière diffusée par les NPs. L'imagerie permet une localisation spatiale des NPs. La mesure en fonction de l'angle entre la source de lumière diffusée et la mesure permet de connaître la taille des NPs.^[162,163]

L'absorption de la lumière par la résonance plasmon de surface et la diffusion de la lumière par les NPs sont toutes deux des méthodes non intrusives basées sur l'interaction lumière/matière.

II-2-1-a) Résonance plasmon de surface (SPR) des NPs d'or

Lorsque les NPs métalliques sont soumises à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est très grande devant la taille des NPs, tous les électrons de la bande de conduction subissent le même champ et oscillent collectivement avec la même phase.

Lorsque la fréquence de l'onde incidente est égale à la fréquence propre de ces oscillations, un phénomène de résonance apparaît. Cette résonance a lieu dans le visible et est appelée résonance plasmon de surface (SPR). Pour des NPs d'or de 20 nm, elle se situe à 520 nm et se décale vers le rouge lorsque la taille des NPs augmente jusqu'à la disparition pour des tailles supérieures à 400 nm.^[164]

La **Figure II-7** présente la SPR de NPs d'or.

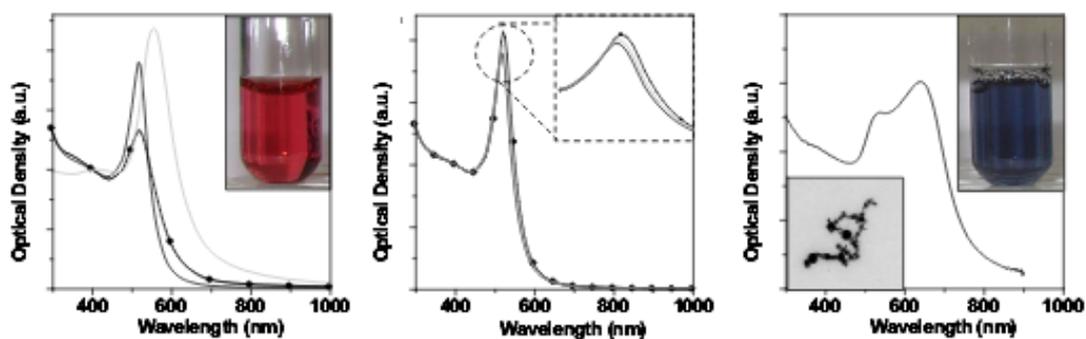


Figure II-7 : Absorption des NPs d'or en fonction de la taille (gauche), en fonction de l'indice de réfraction du milieu (milieu) et en fonction de la distance interparticules (droite)^[165]

Différents paramètres engendrent un décalage de la résonance, comme la taille, la forme des NPs, la nature du métal, les propriétés diélectriques des NPs et du milieu environnant ou encore la distance inter-particules.^[166-169]

Afin de visualiser l'absorption des NPs d'or dans la DBD, un système optique basé sur le fonctionnement d'un spectrophotomètre a été mis en place. La validation du système optique a été effectuée dans une cuvette contenant les NPs d'or. Les valeurs d'absorption de notre système ont été comparées à celles obtenues dans notre spectrophotomètre. L'obtention de valeurs similaires avec les deux systèmes a permis de valider le montage et de l'utiliser dans la DBD lorsque les NPs sont injectées. Cependant, la polydispersité de l'aérosol réalisé et la faible concentration des NPs dans la suspension inhibent la résonance de plasmon de surface. Pour cette raison, l'analyse du SPR n'a pas été retenue. Pourtant cette technique serait utile s'il était possible de garder une taille monodisperse inférieure à 100 nm après la nébulisation.

II-2-1-b) Diffusion des agrégats de NPs de TiO₂

Au vu de la concentration et de la taille des agrégats présents dans l'aérosol, c'est la technique de diffusion de la lumière qui a été retenue. Lorsque les NPs sont soumises à une onde électromagnétique, la diffusion élastique i.e. sans changement de longueur d'onde opère. En accord avec les lois de diffusion de Mie, les NPs dont le diamètre est supérieur au micromètre diffusent la lumière vers l'avant selon un cône de 15°.

Les NPs possédant un rayon dont les dimensions sont très petites devant la longueur d'onde du laser incident diffusent la lumière dans toutes les directions selon les lois de Rayleigh.

L'intensité diffusée par un nuage de NPs de taille monodisperse inférieure à la longueur d'onde du laser incident ($\lambda = 405 \text{ nm}$) est directement proportionnelle à la concentration N , au rayon de la NP r_p à la puissance 6 et à la longueur d'onde λ du laser à la puissance 4 selon la relation :

$$I \propto \frac{N r_p^6}{\lambda^4}$$

Dans le cas d'un aérosol, l'intensité est largement définie par les plus gros agrégats.

Une étude préliminaire de la diffusion de la lumière en fonction de la concentration en NPs dans la suspension est réalisée. La suspension est placée dans une cuvette et éclairée par un laser de longueur d'onde 405 nm. Le signal diffusé est mesuré à 90° avec un spectromètre et les résultats sont présentés sur la **Figure II-8**. L'évolution linéaire en échelle log-log de l'intensité diffusée en fonction de la concentration en NPs a été reportée dans la littérature.^[170] Pour des valeurs de concentration trop élevées l'intensité diminue à cause de la diffusion multiple des NPs.

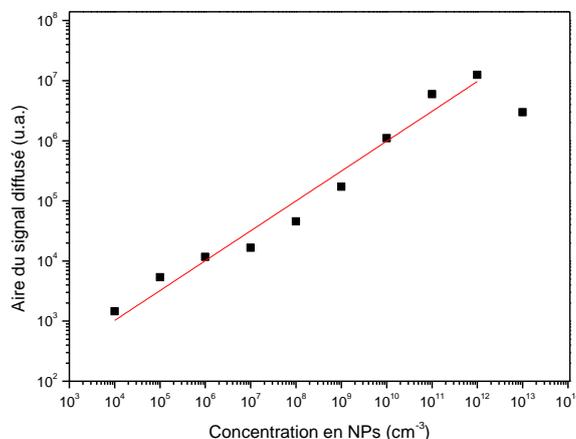


Figure II-8 : Évolution de l'intensité diffusée en fonction de la concentration de NPs dans une cuvette de 1 x 1 cm²

Après avoir validé le montage de la diffusion laser par des mesures dans les cuvettes, le système a été implémenté sur la décharge. La première partie de cette étude a été menée avec le nébuliseur et les différentes chambres de nébulisation dans un plasma de N_2 .

Un exemple de résultat est présenté sur la **Figure II-9**. La **Figure II-9 a)**, présente le signal mesuré avec le spectromètre lorsque le plasma est allumé avant que les NPs soient introduites dans le plasma : seul le spectre d'émission optique du N_2 est observé. En revanche lorsque les NPs arrivent dans le plasma, le signal de diffusion apparaît à la même longueur d'onde que celle du laser (405 nm) comme montré sur la **Figure II-9 b)**. Dans chacun des cas, un background avec le laser seul est effectué et soustrait avant acquisition du signal.

La méthode est suffisamment sensible pour détecter les agrégats de NPs injectés dans la DBD. Il est important de tenir compte que le signal de diffusion varie comme le rayon de l'agrégat à la puissance 6 et donc que le signal est contrôlé par les plus gros agrégats.

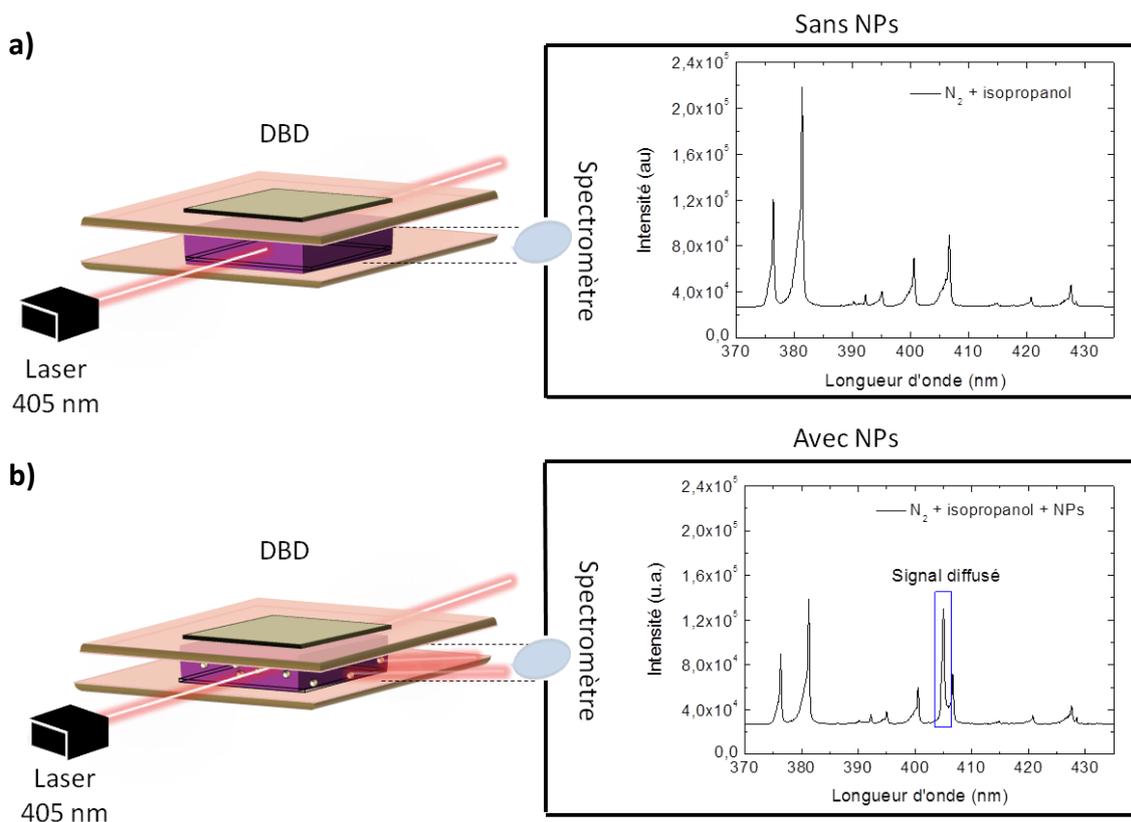


Figure II-9 : Schéma de principe de la mesure de diffusion d'un laser par les agrégats de NPs. Spectres mesurés perpendiculairement au faisceau laser a) sans NPs et b) avec NPs

II-2-2 Choix des paramètres du procédé pour contrôler le transport des NPs

Les paramètres d'un procédé de dépôt comme celui étudié sont très nombreux : type de décharge, flux de gaz, tension, fréquence, ou encore le temps de dépôt. Il est donc important de cerner ceux qui sont les plus importants pour le contrôle de la morphologie d'une couche mince composite. Pour ce faire nous avons déterminé les forces qui contrôlent le transport des agrégats de NPs.

II-2-2-a) Forces appliquées sur une NP dans une DBD

Lorsque les NPs sont immergées dans un plasma, elles sont soumises à différentes forces. Leur intensité et leur direction définissent la trajectoire des NPs comme montré sur la **Figure II-10**. Dans une configuration compatible avec un procédé du type corona comme celle présentée sur la **Figure II-10**, le gaz et les précurseurs du dépôt sont injectés d'un côté de la décharge et aspirés de l'autre de façon à maintenir la pression constante. L'écoulement du gaz est laminaire. La force d'entraînement du gaz est donc parallèle aux électrodes. Elle maintient les NPs à une distance constante des parois et les transporte vers la sortie du plasma. Il en est de même pour la force de thermophorèse induite par l'échauffement du gaz par le plasma. Les autres forces s'exercent perpendiculairement aux électrodes. Elles transportent les NPs vers le substrat ou vers la paroi opposée. Il s'agit de la force électrostatique dont la direction oscille à la fréquence de la tension qui génère le plasma, du vent ionique, de la gravité et de la thermophorèse induite par la différence de température entre les parois et le volume du plasma.

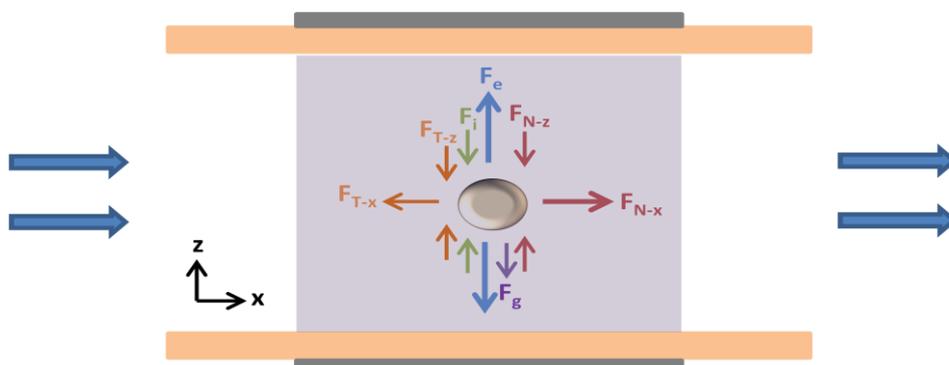


Figure II-10 : Schéma représentatif des différentes forces s'exerçant sur une NP dans un plasma DBD (F_e : force électrostatique, F_{Th} : force de thermophorèse, F_i : force du vent ionique, F_N : force de l'écoulement et F_g : force de gravité)

L'intensité de ces forces dépend du rayon, de la masse et/ou de la charge électrique portée par la NP, mais également des conditions plasma et de la nature de la décharge. Après avoir explicité ces différentes forces, nous donnerons leur ordre de grandeur dans les deux DBD utilisées dans le cadre de cette étude. ^[171]

II-2-2-a)-1 Force électrostatique

Lorsque les NPs sont immergées dans un plasma, elles peuvent se charger et subir l'action du champ électrique. Dans le cas où le rayon des NPs est très petit devant la longueur de Debye, la force électrostatique s'exprime suivant l'**Equation II.2**

$$F_e = Q \cdot E \quad \text{Eq. II. 2}$$

Avec Q, la charge totale sur la NP et E le champ auquel la NP est soumise

Le nombre de charges portées par la NP étant lié à son rayon, la force électrostatique dépend de la taille des NPs. Il est néanmoins difficile de connaître cette charge.

Il est admis que jusqu'à un rayon de 10 nm, les NPs ne possèdent pas de charge fixe. Cette charge est déterminée par l'équilibre du courant électronique et ionique à sa surface. Dans les plasmas froids, ces courants sont essentiellement dus à la collecte de particules chargées issues du plasma, mais les processus de photoémission ou encore d'émission d'électrons secondaires par impact d'ion ou d'électron peuvent contribuer. Dans un plasma, la mobilité des électrons étant beaucoup plus élevée que celle des ions. Aussi, les NPs acquièrent une charge négative à leur surface. Le potentiel flottant de la NP s'ajuste de façon à repousser les électrons et attirer les ions pour regagner son équilibre i.e. égalité des courants électroniques et ioniques.

Les théories de charges dans les plasmas poussiéreux basse pression sont évaluées à l'aide de sondes électrostatiques permettant d'évaluer les courants électroniques et ioniques (sonde de Langmuir). Les courants sont calculés en considérant que les électrons ou les ions sont collectés si leur trajectoire, non collisionnelle, rencontre la surface de la sonde. On retrouve différentes valeurs de charge dans la littérature. Goree^[172] par exemple considère qu'une NP de rayon 10 nm porte environ 20 charges élémentaires si elle est dans un plasma d'argon de densité $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ avec un rapport T_i/T_e égal à 0.05.

Les modèles théoriques développés par Punset et Bœuf^[173] montrent que cette même NP immergée dans un plasma d'argon avec Ti/Te égal à 0.01 portera 55 charges. En revanche dans un plasma électronégatif où Ti/Te est égal à 100, cette NP ne portera plus que 5 charges élémentaires. Seebock^[174] propose lui une relation dépendante du rayon de la NP (r_{part}) avec une charge équivalente à $6.94 * r_{part}$ soit environ 69 charges pour 10 nm.

Cependant les différentes théories évoquées ne tiennent pas compte de certains effets qui peuvent avoir un impact non négligeable sur leur transport. Parmi ces effets, on peut citer, la réduction de charge due à une trop forte densité de NP, un chargement positif par émission électronique, une réduction des forces électriques due à un piégeage des ions ou encore une fluctuation de charges. Ces fluctuations peuvent avoir un impact direct sur la charge des NPs de petite taille. Ces dernières peuvent voir leur charge s'annuler ou encore devenir positives. Pour des NPs de 10 nm la charge est considérée fixe. Bien que les valeurs de charges diffèrent dans la littérature, l'ordre de grandeur reste toujours le même. Pour les NPs plus petites, il est admis que la charge fluctue ce qui annule l'effet moyen de la force électrostatique.

A la pression atmosphérique, des théories de charge ont été développées pour les aérosols.^[141] Les principaux phénomènes de charges considérés dans les aérosols sont des processus de charge par diffusion ou par champ électrique réalisés par collection d'ions gazeux. Ces ions sont principalement créés à l'aide d'une source radioactive ou d'une décharge électrique. Pour cette raison, la densité d'ion peut être unipolaire, soit positive soit négative ou alors bipolaire. Dans le cas d'une densité d'ion unipolaire négative, une NP de 100 nm soumise à un champ électrique de 1.10^6 V.m^{-1} avec une densité d'ion de $1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ portera 4 charges négatives.^[175]

La charge des NPs fluctue de manière importante selon que l'on se réfère à un plasma basse pression ou à un aérosol à pression atmosphérique. En comparaison, la charge d'une NP de 100 nm est évaluée à :

- 200 charges élémentaires en considérant un plasma d'argon de densité 5.10^9 cm^{-3} avec un rapport Ti/Te égal à 0.05.^[176]
- 4 charges élémentaires en considérant un aérosol de densité d'ion unipolaire négative de $1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ avec un champ électrique de 1.10^6 V.m^{-1} à la pression atmosphérique.

Devant cette divergence, nous avons choisi de prendre une charge moyenne de NP équivalente au rayon des NPs en accord avec la littérature.^[172,176]

II-2-2-a)-2 Thermophorèse

Cette force existe uniquement si la température du gaz neutre n'est pas uniforme. Elle provient du transfert de quantité de mouvement lors des collisions entre les molécules de gaz et la NP. Ce transfert étant plus important du côté chaud de la NP, la force est dirigée dans le sens du flux de chaleur.^[177] La force de thermophorèse est exprimée suivant

l'Equation II.3.

$$\mathbf{F}_{th} = -\frac{32}{15} \frac{r_p^2}{v_{th,N}} \left[1 + \frac{5\pi}{32} (1 - \alpha) \right] \cdot \kappa_T \cdot \nabla T_N \quad \text{Eq. II. 3}$$

Avec κ_T , conductivité thermique translationnelle du gaz ; ∇T_N , gradient de température ; $v_{th,N}$, vitesse thermique moyenne d'une molécule de gaz et α , coefficient d'accommodation lié à la réflexion de la molécule de gaz sur la NP

La force de thermophorèse est proportionnelle au gradient de température et au carré du rayon de la NP.

II-2-2-a)-3 Écoulement du gaz

Tout comme la force de thermophorèse, la force induite par l'écoulement de gaz est due au transfert de quantité de mouvement lors des collisions avec les atomes ou les neutres.^[178] Si le sens de déplacement de la NP est le même que celui du gaz, elle est accélérée. A contrario, elle est ralentie dans le cas d'un déplacement contraire à celui du gaz. On parle dans ce cas-là de force de friction. L'expression de cette force dépend du nombre de Knudsen (Kn) qui compare le libre parcours moyen de molécules de gaz au rayon de la NP et permet de définir la discontinuité du milieu. Lorsque la taille de la NP est très supérieure au libre parcours moyen des molécules du gaz porteur ($Kn \ll 1$), le gaz est considéré comme continu. A contrario, il est considéré comme discontinu si $Kn \gg 1$.

Ainsi pour des NPs de l'ordre de la dizaine de nanomètres à quelques centaines de nanomètres, c'est-à-dire très petites par rapport au libre parcours moyen du gaz, la force est exprimée suivant **l'Equation II.4.**

$$\mathbf{F}_{n,x} = \frac{4}{3} \pi n_N m_N r_p^2 (\mathbf{v}_{N,x} - \mathbf{v}_p) \mathbf{v}_{th,N} \quad \text{Eq. II. 4}$$

Avec n_N , densité des molécules neutres ; m_N , masse de la molécule et $v_{th,N}$ vitesse thermique moyenne d'une molécule de gaz

Néanmoins, si la vitesse des NPs est la même que celle du gaz, alors la force de friction est nulle. Cela signifie que les NPs suivent le flux de gaz sans être freinées ou accélérées.

II-2-2-a)-4 Vent ionique

Les ions transfèrent aussi leur quantité de mouvement aux NPs lors de leur mouvement entre les électrodes. Deux contributions sont à prendre en compte.

La première est associée au transfert direct de la quantité de mouvement quand un ion est collecté sur la NP. Cette contribution est appelée force de collection. Pour des ions mono-énergétiques selon **l'Equation II.5.**

$$\mathbf{F}_i^c = \sigma_m^c n_i m_i u_i^2 \quad \text{Eq. II. 5}$$

Avec σ_m^c , section efficace de collection pour les ions mono-énergétiques ; n_i densité des ions ; m_i , masse d'un ion et u_i^2 , vitesse des ions

Le deuxième force est créée par un échange des quantités de mouvement lors d'interaction électrostatique de type Coulombienne d'un ion par une NP. Cette contribution est la force orbitale selon **l'Equation II.6.**

$$\mathbf{F}_i^o = \sigma_m^o n_i m_i u_i^2 \quad \text{Eq. II. 6}$$

Avec σ_m^o , section efficace d'interaction coulombienne pour les ions mono-énergétiques ; n_i densité des ions ; m_i , masse d'un ion et u_i^2 , vitesse des ions

Bien que la composante de collection soit généralement inférieure d'un ordre de grandeur à la composante orbitale pour des petites NPs, elle devient plus importante pour des NPs de rayon supérieur au micromètre.

II-2-2-a)-5 Gravité

Comme tout corps présent sur la terre les NPs sont soumises à la gravité. Cette force dépend essentiellement du rayon de la NP au cube et s'exprime suivant l'**Equation II.7**.

$$\mathbf{F}_g = \frac{4}{3} \pi r_p^3 \rho_p \mathbf{g} \quad \text{Eq. II. 7}$$

Avec m_p , la masse de la NP ; r_p , rayon de la NP ; ρ_p , densité de la NP et g , accélération gravitationnelle

Du fait de la taille des objets utilisés, cette force est souvent négligée lors de l'étude du transport des NPs dans un plasma. Cependant elle peut devenir importante dans le cas où les NPs s'agglomèrent ou encore lorsque le champ électrique devient nul.

II-2-2-a)-6 Diélectrophorèse

Lorsque des NPs sont soumises à un champ électrique non uniforme la force de diélectrophorèse s'initie. Cette force dépend fortement des propriétés électriques, de la forme et de la taille des NPs, mais aussi de la fréquence du champ électrique. Contrairement à la force électrique, les NPs sont soumises à cette force même si elles ne sont pas chargées. C'est la polarisabilité de la NP qui intervient. Si la NP est plus polarisable que son milieu, la force appliquée est positive et la NP se déplace vers les zones de champ maximum. En revanche si la NP est moins polarisable que son milieu la force est négative et la NP se déplace vers les zones de champ faible. Elle s'exprime selon l'**Equation II.8**.

$$\mathbf{F}_{DEP} = 2 \pi r_p^3 \epsilon_m \operatorname{Re} \left[\frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_p^* + 2\epsilon_m^*} \right] \nabla E^2 \quad \text{Eq. II. 8}$$

Avec r_p , rayon de la NP ; ϵ_m permittivité du matériau ; $\operatorname{Re}[\]$ partie réelle du facteur de Clausius-Mossotti et ∇E gradient du champ

Elle ne dépend pas du sens du champ électrique vu que ce dernier est exprimé au carré, c'est le champ local qui doit être considéré, cependant dans une décharge filamentaire il est difficile de le déterminer. Néanmoins, Dumitran^[179] montre que dans les conditions de DBD sphère-plan cette force peut être négligée. Ainsi dans notre configuration plan-plan, cette force est négligée.

II-2-2-b) Estimation de la valeur des forces dans les DBD utilisées

Pour simplifier l'évaluation de la trajectoire des NPs et déterminer les paramètres les plus importants du procédé, il est important de déterminer quelles sont les forces qui dominent le transport et donc leur ordre de grandeur.

Le **Tableau II-4** présente un récapitulatif des ordres de grandeur des différentes forces pour les NPs de TiO_2 de 100 nm et 1 μm de diamètre dans les deux types de DBDs utilisées pour cette étude soit une DBD filamentaire dans N_2 , soit une DBD filamentaire dans Ar.

La densité du TiO_2 est de $4300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. La charge des NPs est considérée comme égale au rayon de la NP soit 50 et 500 pour un diamètre de 100 nm et 1000 nm respectivement. Les paramètres communs aux deux décharges sont, la densité de neutre $2.5\cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$, la densité d'ions $1\cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ et les gradients de température qui sont pris égaux à $1250 \text{ K}\cdot\text{m}^{-1}$ dans le sens du flux de gaz ce qui correspond à une différence de température de 50 K entre l'entrée et la sortie du plasma et $3\cdot 10^4 \text{ K}\cdot\text{m}^{-1}$ dans le sens du gap soit 30 K entre l'électrode du haut et le centre du gaz.^[176] La différence de vitesse entre les NPs et le gaz est nulle. Si les NPs ont donc la même vitesse que le flux de gaz. Dans le tableau, les valeurs de la force de l'écoulement de gaz tiennent compte une différence de 10 % entre la vitesse du gaz et celle des NPs

Pour la DBD d'azote (N_2) obtenue dans un gap de 1 mm pour une tension d'amplitude 4 kV, le champ appliqué E est de $40 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, la vitesse des ions de $650 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ avec une mobilité de $1.6 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, une vitesse thermique moyenne de $467 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et la masse d'une molécule de N_2 de $4.65\cdot 10^{-26} \text{ kg}$.

Pour la DBD d'argon (Ar) réalisée dans un gap de 2 mm avec une tension d'amplitude 2 kV, la valeur du champ appliqué est égale à $10 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, la vitesse des ions de $150 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ avec une mobilité de $1.5 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, une vitesse thermique moyenne de $398 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et la masse d'une molécule d'Ar de $6.63\cdot 10^{-26} \text{ kg}$.

Tableau II-4 : Estimation des forces exercées sur une NP de TiO₂ de 100 nm et 1 µm dans une DBD de N₂ et une DBD d'Ar dans les conditions utilisées dans cette étude

Forces	Plasma N ₂		Plasma Ar	
	100 nm (50 charges)	1 µm (500 charges)	100 nm (50 charges)	1 µm (500 charges)
Electrostatique	$6 e^{-11}$	$6 e^{-10}$	$8 e^{-12}$	$8 e^{-11}$
Thermophorèse (x)	$6 e^{-15}$	$6 e^{-13}$	$5 e^{-15}$	$5 e^{-13}$
Thermophorèse suivant (z)	$1 e^{-14}$	$1 e^{-12}$	$1 e^{-14}$	$1 e^{-12}$
Ecoulement du gaz (x)	$2 e^{-12} = \mathbf{0.1}$	$2 e^{-10} = \mathbf{0.1}$	$2 e^{-12} = \mathbf{0.1}$	$2 e^{-10} = \mathbf{0.1}$
Vent ionique	$1.5 e^{-13}$	$5.5 e^{-12}$	$5.7 e^{-13}$	$1.8 e^{-12}$
Gravité	$1.8 e^{-16}$	$1.8 e^{-13}$	$1.8 e^{-16}$	$1.8 e^{-13}$
Diélectrophorèse	NA	NA	NA	NA

L'écart entre les valeurs des différentes forces est de plusieurs ordres de grandeur. Dans le sens de l'écoulement du gaz, la thermophorèse est très négligeable devant la force induite par l'écoulement du gaz. Dans le sens perpendiculaire, la gravité est toujours la plus faible, la thermophorèse et le vent ionique sont assez proches, mais environ deux ordres de grandeur inférieurs à la force électrostatique. Ainsi, l'estimation des forces dans la DBD met en évidence deux forces prépondérantes quel que soit le diamètre des NPs, le gaz plasmagène et le gaz. Il s'agit de la force électrostatique et de la force de l'écoulement du gaz.

II-2-2-c) Trajectoire des NPs

Le calcul des ordres de grandeur des forces agissant sur une NPs montre que selon la direction perpendiculaire aux électrodes, la force électrostatique est la plus importante et que selon la direction parallèle aux électrodes c'est la force induite par l'écoulement du gaz qui domine. C'est donc en se limitant à ces deux forces que l'effet des paramètres sur la trajectoire des NPS dans le plasma a été calculé en supposant que si une particule atteint la surface elle reste sur la surface. Le modèle est décrit dans l'Article 2, chapitre 4.

Les **Figure II-11** à **II-13** illustrent les résultats. Tant que la NP ne touche pas la surface, elle oscille dans le gap en suivant une trajectoire de forme quasi-sinusoïdale à la fréquence de la tension appliquée sur les électrodes. La **Figure II-11** montre l'importance de la distance par rapport aux surfaces à laquelle la NP entre dans le gap ainsi que de la phase de la tension appliquée à cet instant. Si elle entre au milieu du gap, pour 1 kHz et un champ de 10 kV.cm^{-1} , son oscillation n'est pas suffisante pour que la NP touche les parois. De ce fait, la NP va traverser le plasma jusqu'à l'aspiration. Si elle entre dans la partie supérieure ou inférieure du gap, elle atteint une surface si l'amplitude d'oscillation est supérieure à la distance à la paroi. La polarité de la tension définit si la NP arrive sur la surface au cours de la première alternance de la tension ou de la deuxième. Dans tous les cas, les NPs, si elles sont chargées, se déposent en une période.

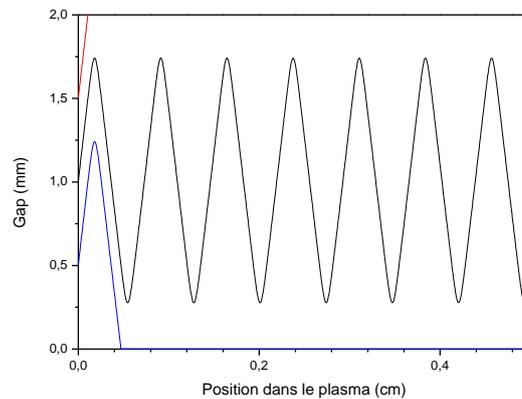


Figure II-11 : Trajectoire de NPs de 100 nm de rayon pour une fréquence de 1 kHz dans la décharge Ar avec un flux de gaz de 2 L.min^{-1} et un champ de 10 kV.cm^{-1} en fonction de la position à laquelle la NPs entre dans la décharge

La **Figure II-12** illustre l'effet du flux de gaz, c'est-à-dire de la vitesse du gaz vecteur. Les trajectoires obtenues pour des flux totaux de 2 L.min et 8 L.min sont comparées pour un même champ de 10 kV.cm^{-1} . Augmenter le flux de gaz allonge la période d'oscillation de la NPs. La fréquence n'est pas changée puisqu'elle est définie par la fréquence de la tension qui génère le plasma. C'est la distance parcourue parallèlement aux électrodes pendant une période qui augmente. La principale conséquence est de déposer les NPs plus loin dans le plasma et ainsi, d'homogénéiser le dépôt entre l'entrée et la sortie du plasma.

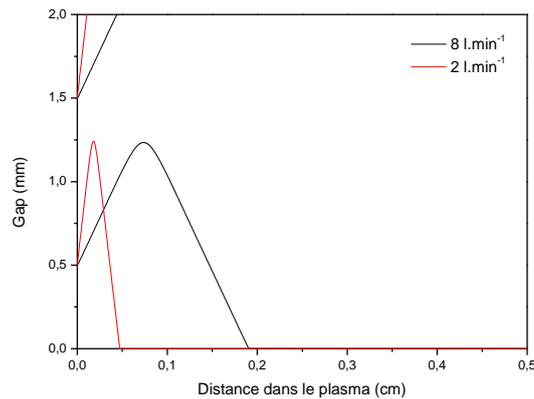


Figure II-12 : Trajectoire des NPs dans la décharge Ar et un champ de 10 kV.cm^{-1} en fonction de la position à laquelle la NPs entre dans la décharge et du flux de gaz 2 L.min^{-1} (rouge) et 8 L.min^{-1} (noir)

Pour un flux de gaz constant, une augmentation du champ a pour effet d'augmenter proportionnellement l'amplitude d'oscillation des NPs (**Figure II-13**).

De ce fait, si le champ est suffisamment fort, même les NPs qui entrent au milieu du gap gazeux atteignent les parois. Il en ressort que pour un champ de 10 kV.cm^{-1} et un flux de gaz de 8 L.min^{-1} , à une fréquence de 1 kHz les NPs auront une amplitude d'oscillation d'environ 1.2 mm . En revanche lorsqu'on augmente le champ à 13.5 kV.cm^{-1} l'amplitude correspond à la valeur du gap.

Les résultats pour une forte tension présentée **Figure II-13** montrent bien que la trajectoire n'est pas sinusoïdale. En effet, le profil de vitesse du gaz est parabolique ce qui signifie que la vitesse aux parois est nulle. Ainsi la NP ralentit près des parois pour atteindre une vitesse nulle et accélère au milieu du gap.

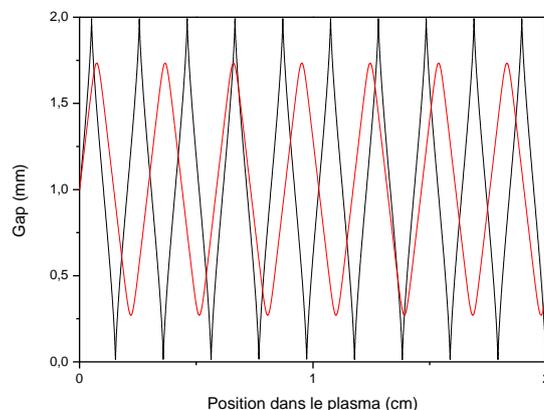


Figure II-13 : Trajectoires des NPs dans la décharge Ar et un flux de gaz 8 L.min^{-1} pour un champ de 10 kV.cm^{-1} (rouge) et 13.5 kV.cm^{-1} (noir)

La fréquence aussi change l'amplitude d'oscillation puisqu'elle définit le temps pendant lequel la NP se déplace dans le même sens entre l'anode et la cathode. Comme il sera détaillé dans l'Article 2, lorsque la fréquence augmente l'amplitude d'oscillation peut devenir négligeable par rapport au gap et le déplacement de la particule est essentiellement défini par l'écoulement du gaz.

Le flux de gaz, l'amplitude et la fréquence de la tension appliquée sur les électrodes sont donc des paramètres clés du transport des NPs dès qu'elles ont une charge fixe.

II-2-2-d) Paramètres du procédé

Comme montré par la modélisation des trajectoires, le contrôle du dépôt de NPs peut être changé à partir des paramètres du plasma. Une attention particulière a donc été portée aux paramètres qui contrôlent ces deux forces tout au long de l'étude.

Pour l'écoulement du gaz, il s'agit de la vitesse du gaz dans le plasma qui pour une distance inter-électrode donnée, dépend du flux total du gaz c'est-à-dire de la somme du flux de gaz nécessaire pour former l'aérosol et du flux de gaz de dilution. L'effet de ce paramètre est discuté dans l'Article 1 présenté au chapitre 3 où l'effet du flux de gaz total est évalué sur les NPs en vol dans le plasma ainsi que sur le dépôt obtenu avec le nébuliseur et les chambres de nébulisation.

Pour la force électrostatique, pour une distribution en taille d'agrégat des NPs, une configuration d'électrodes et un régime de décharge, les paramètres variables sont l'amplitude et la fréquence de la tension appliquée. La plage de variation de l'amplitude de la tension appliquée est limitée entre la tension d'amorçage de la décharge et la tension au-delà de laquelle des claquages parasites perturbent la décharge. Pour un gaz donné, cette plage est de l'ordre d'un facteur 3. Une façon d'étendre la plage de variation consiste à changer la nature du gaz. Par exemple, le champ d'amorçage à pression atmosphérique varie de 4 kV_{pk-pk} à 12 kV_{pk-pk} entre l'argon et l'azote. La **Figure 14** montre l'effet de la tension sur un dépôt réalisé pour une fréquence de 1 kHz. Il apparaît que plus la tension est élevée, plus le dépôt de NPs est important ce qui s'explique par une amplitude d'oscillation des agrégats de NPs plus grande en accord avec la modélisation des trajectoires.

II-2. ÉTUDE DES NPS : DU PLASMA AU DÉPÔT

L'aspect des dépôts montre aussi que lorsque l'amplitude de la tension devient trop importante des filaments de décharge plus intenses se forment et restent localisés au même endroit ce qui induit une dégradation du dépôt. Ceci se caractérise par des cratères dans la couche de NPs (**Figure 14 c**).

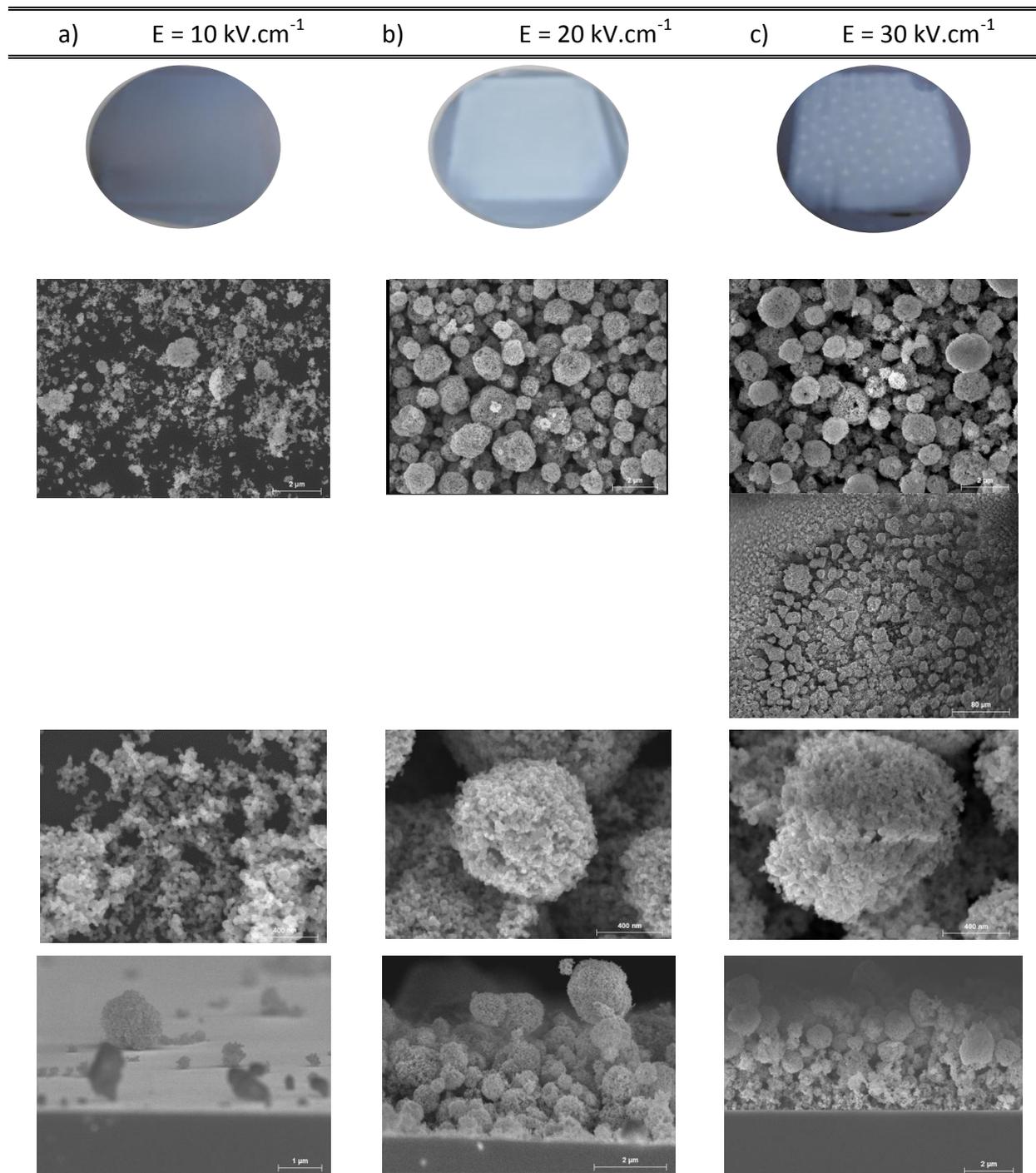


Figure II-14 : Aspect visuel du dépôt sur wafer de silicium, surface et tranche obtenue par MEB pour une fréquence de 1 kHz dans l'Ar avec un plasma non modulé pour différentes valeurs de champ a) $E = 10 \text{ kV.cm}^{-1}$, b) $E = 20 \text{ kV.cm}^{-1}$ et c) $E = 30 \text{ kV.cm}^{-1}$

CHAPITRE II : MÉTHODOLOGIE

Si modifier l'amplitude de la tension peut être délicat, changer la fréquence de la tension du plasma est facile à mettre en œuvre. La fréquence joue un rôle clé car elle définit pendant combien de temps la particule se déplace dans une direction. Si elle est trop élevée, la particule est piégée dans le gaz. Il existe donc une fréquence de coupure au-delà de laquelle l'amplitude d'oscillation de l'agrégat de NPs est négligeable devant le gap.

Ainsi, si la fréquence du plasma est supérieure à cette fréquence de coupure, la force électrostatique ne participe plus au transport des agrégats de NPs.

Dans l'azote, l'alimentation électrique utilisée n'a pas permis d'augmenter la fréquence au-delà de 2 kHz, fréquence à laquelle les agrégats de NPs se déposent. Pour cette raison, nous avons fait le choix de travailler dans l'Ar dont la tension de claquage plus faible a permis de faire varier la fréquence entre 0.5 kHz et 50 kHz. La **Figure II-15** présente des dépôts effectués à 1 kHz et 10 kHz. Il ressort qu'entre 1 et 10 kHz, la quantité de NPs déposée décroît drastiquement, montrant que la fréquence de coupure se situe entre 1 et 10 kHz. A 10 kHz, si le plasma n'est pas modulé, la concentration en NPs est très limitée et un dépôt de matrice due à la décomposition du précurseur est observé. La photo du wafer montre que ce dépôt n'est pas uniforme.

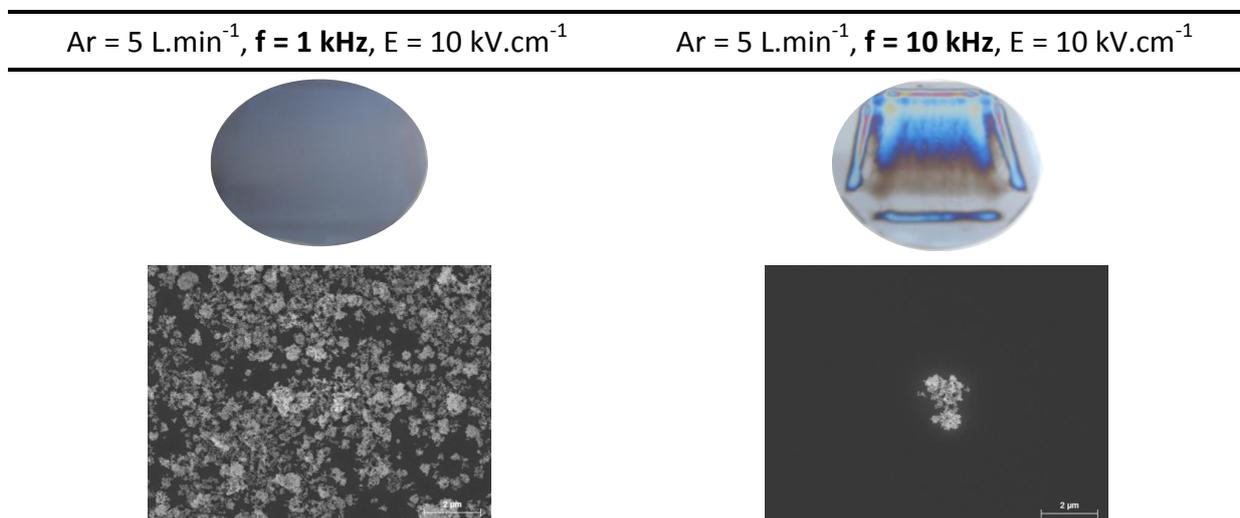


Figure II-15 : Aspects visuels du dépôt sur wafer de silicium et surface du dépôt obtenu par MEB pour deux fréquences dans un plasma non modulé d'Ar avec un champ $E = 10 \text{ kV.cm}^{-1}$ pour a) $f = 1 \text{ kHz}$ et b) $f = 10 \text{ kHz}$

II-2. ÉTUDE DES NPS : DU PLASMA AU DÉPÔT

Il est important de noter que changer la fréquence n'induit pas de dégradation du dépôt en comparaison avec l'augmentation du champ. C'est donc le paramètre que nous avons fait varier.

Il est possible de minimiser l'effet de la fréquence de coupure en utilisant une modulation d'amplitude de la tension, c'est-à-dire l'alternance de période où la décharge est allumée et éteinte. Quand la décharge s'éteint, la charge des diélectriques induit un champ continu qui conduit à la dérive des agrégats de NPs vers les parois.^[84]

Ce mécanisme est illustré par la **Figure II-16** qui représente les dépôts obtenus dans un plasma d'Ar à 10 kHz modulé ou non à 50 Hz avec un rapport cyclique de 0.5 et une amplitude de 2 kV.

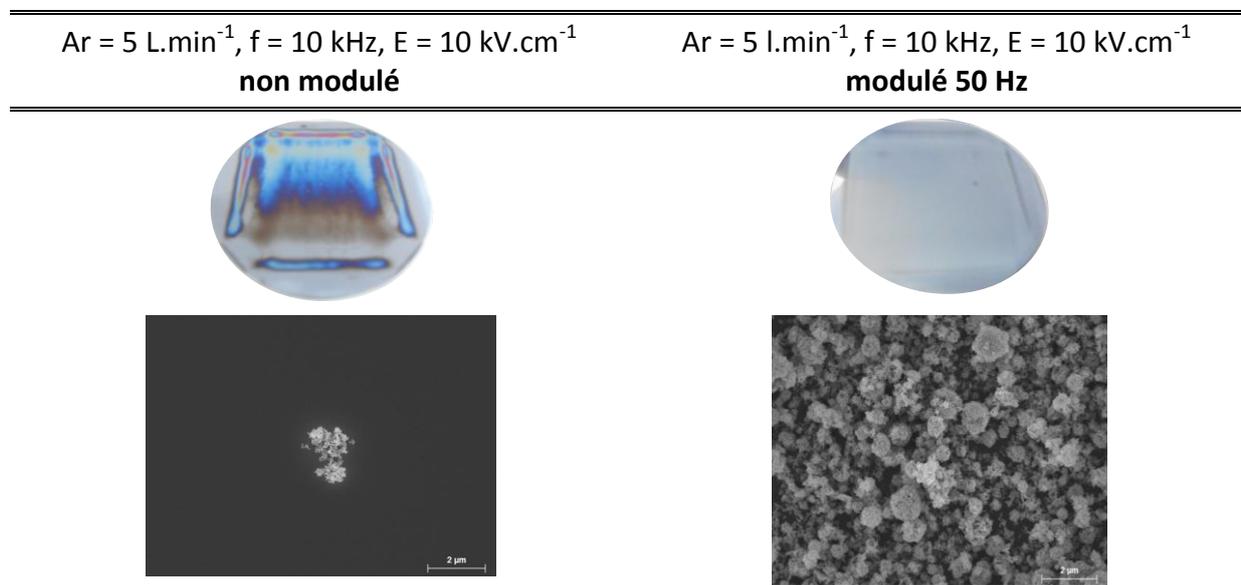


Figure II-16 : Comparaison d'un plasma Ar = 5 L.min⁻¹, f = 10 kHz, E = 10 kV.cm⁻¹ a) sans modulation et b) avec modulation 50 Hz

La modulation en amplitude augmente considérablement la concentration en NPs déposée sur le substrat à 10 kHz, c'est-à-dire au-delà de la fréquence de coupure. Une autre conséquence de la modulation du plasma est le fait qu'il est difficile d'observer un dépôt de matrice. Le dépôt bleuté observé sur la photographie du wafer en entrée du plasma sans modulation n'est plus du tout visible. Cette observation est corrélée avec la diminution de la puissance de la décharge d'un facteur 2. En effet, l'étude présentée dans le deuxième article (Chapitre 4) relie la vitesse de dépôt de la matrice à la puissance de la décharge. Une troisième conséquence que la modulation du plasma induit aussi est l'homogénéisation du dépôt comme c'est observé dans le cas de couches minces sans NPs.^[180]

Le plasma sera modulé dans une large partie de ce travail pour homogénéiser le dépôt.

En conclusion, les principaux paramètres seront le flux de gaz, la fréquence du plasma, sa modulation et le temps de séjour dans le plasma. Les valeurs par défauts des conditions utilisées sont décrites dans le **Tableau II-5**.

Tableau II-5 : Récapitulatif des conditions de dépôt

	Décharge N ₂	Décharge Ar
Tension	14 kV _{pk-pk}	4 kV _{pk-pk}
Gap	1 mm	2 mm
Fréquence	2 kHz	Variable 1 - 50 kHz
Modulation	NON	Amplitude : 50Hz (Article 2) FSK (Article 3)
Flux de gaz	Variable (Article 1) 0.5 – 8 L.min ⁻¹	5 L.min ⁻¹
Création de l'aérosol	Nébuliseur + chambre de nébulisation (Cyclonique/Scott)	Atomiseur
Type de suspension	IPA + TiO ₂ (1 % _{wt})	IPA + TiO ₂ (1 % _{wt})
Débit de suspension	40 µg.min ⁻¹	0.2 g.min ⁻¹

II-3 DÉPÔT D'UN COMPOSITE

Un composite comprend une matrice et des inclusions. Il faut donc que les deux phases soient présentes ce qui n'est pas toujours le cas. Par exemple, dans l'argon à 1 kHz comme dans l'azote à 2 kHz, **Figure II-17**, seules les NPs sont déposées. Nous avons donc cherché à comprendre pourquoi (Article 2) puis à trouver une alternative pour déposer simultanément les deux phases (Article 3).

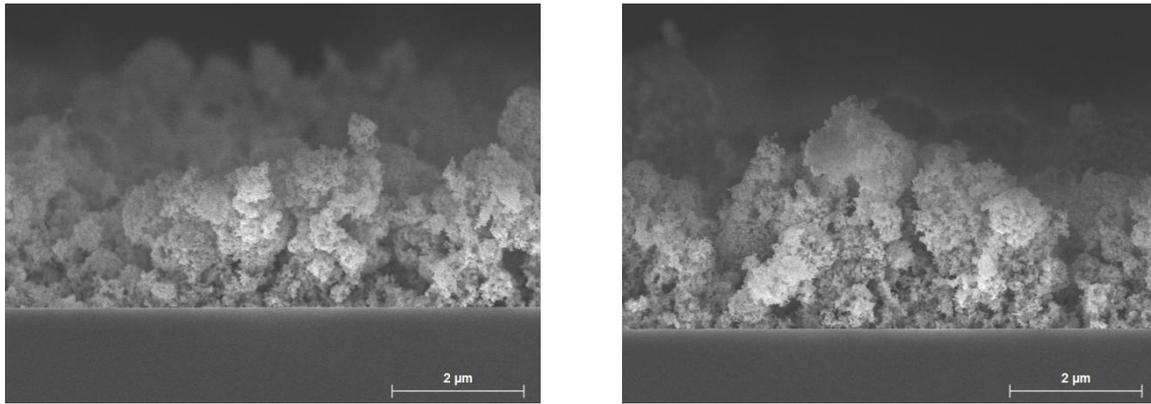


Figure II-17 : Tranches des dépôts obtenus en plasma N_2 à 7 kV avec une fréquence 2 kHz

Le dépôt de matrice dans la DBD est le résultat de la décomposition de l'IPA dans le plasma. Cette décomposition requiert une puissance suffisante. Dans le cas présenté ci-dessus, la puissance est trop faible pour engendrer une polymérisation dans le plasma. Une méthode simple pour gagner en puissance consiste à augmenter la fréquence. C'est l'objet de l'Article 2 présenté au chapitre 4. Cet article présente l'effet du changement de fréquence avec un plasma modulé en amplitude avec un rapport cyclique de 50 % pour 4 fréquences, 1 kHz, 10 kHz, 25 kHz et 50 kHz pour un champ de 10 kV.cm^{-1} . La morphologie et les compositions chimiques des différents dépôts obtenues sont caractérisées par MEB, DRX, XPS, Raman et FTIR.

Deux effets contradictoires pour le dépôt de nanocomposite dans un procédé à une seule étape sont constatés bien que le plasma soit modulé en amplitude :

- **NPs** se déposent sur le substrat si la fréquence de la tension est **inférieure à 10 kHz** et la vitesse de dépôt est d'autant plus élevée que la fréquence est faible.
- **Matrice** se dépose sur le substrat si la fréquence de la tension est **supérieure à 10 kHz**. Cet effet est d'autant plus marqué que la fréquence est élevée. La vitesse de dépôt de la matrice croît linéairement avec la puissance à partir d'une puissance seuil.

En d'autres termes, l'utilisation d'une seule fréquence d'excitation ne permet pas de déposer les NPs et la matrice en même temps.

Pour cette raison, il est indispensable d'utiliser une double fréquence, c'est-à-dire d'alterner rapidement à l'échelle du procédé une fréquence supérieure à 10 kHz pour faire croître la matrice et une fréquence inférieure à 10 kHz pour déposer efficacement les NPs. Pour générer cette double fréquence, nous avons opté pour une méthode largement utilisée et facilement obtenue à partir du mode de fonctionnement du générateur basse fréquence appelé « frequency shift keying » (FSK). La **Figure II-18** représente l'oscillogramme de la tension obtenue avec la modulation de type FSK et la représentation schématique du dépôt final obtenu. Sur cet oscillogramme, le rapport cyclique est de 50 %, i.e., le temps accordé à chacune des deux fréquences est similaire. Le choix de chacune des fréquences a été tiré des résultats de l'Article 2 présenté au chapitre 4.

La différence de tension entre ces dernières provient de la limitation en fréquence du transformateur utilisé. Dans un régime nominal de fonctionnement, le transformateur permet de travailler dans un domaine fréquentiel compris entre 1 et 10 kHz. Il est possible de travailler au-delà de 10 kHz. Cependant, après 15 kHz le gain du transformateur n'est plus suffisant pour maintenir la puissance de la décharge responsable de la décomposition du précurseur.

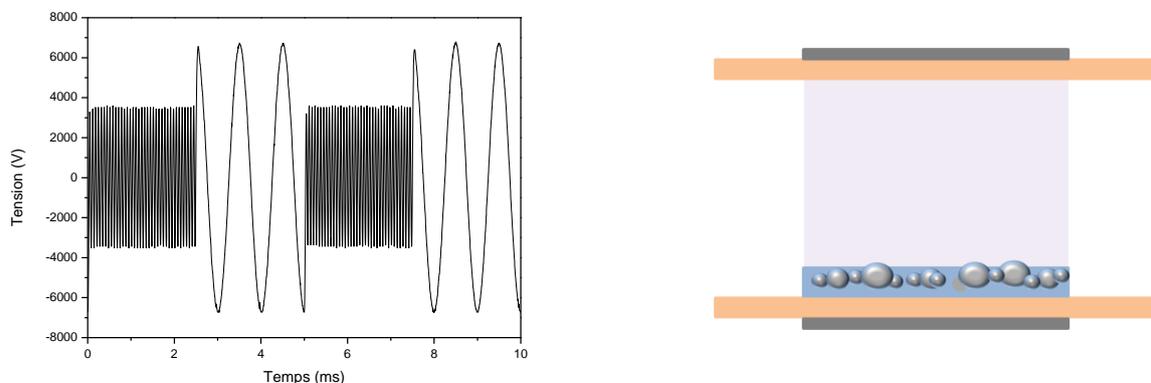


Figure II-18 : Oscillogramme de la tension obtenue avec le mode FSK et représentation schématique du dépôt obtenue

Pour comprendre les conséquences de cette modulation sur le dépôt, il est nécessaire de découpler le procédé. Ainsi, comme le montre la **Figure II-19** durant un temps appelé t_{matrice} une première fréquence est appliquée. La décharge obtenue avec cette fréquence supérieure à 10 kHz initie le processus de polymérisation de l'isopropanol et permet de réaliser la matrice.

Comme cette fréquence est supérieure à 10 kHz, les NPs sont piégées dans le gap et ne se déposent pas, elles sont transportées par le gaz plus loin dans le plasma.

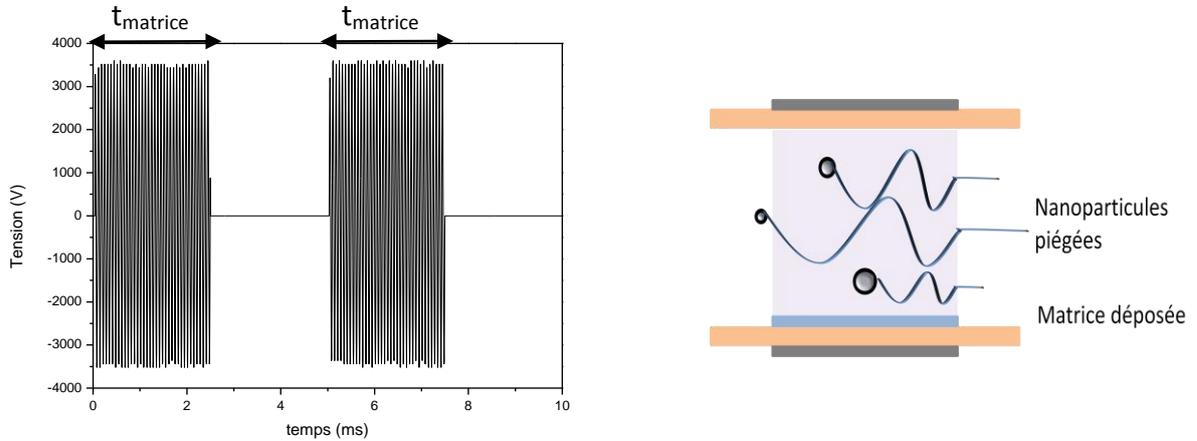


Figure II-19 : «Point de vue matrice» oscillogramme et représentation schématique correspondant à la fréquence 15 kHz

Le temps suivant, appelé t_{NPs} , une fréquence plus basse est appliquée, typiquement inférieure à 10 kHz afin que les NPs se déposent. Une fréquence de 1 kHz a été retenue. Durant ce temps les NPs se déposent sur le substrat et la puissance trop faible ne permet pas au précurseur de se décomposer tel que représenté sur la **Figure II-20**. Le flux de gaz transporte le précurseur de la matrice plus loin dans le plasma.

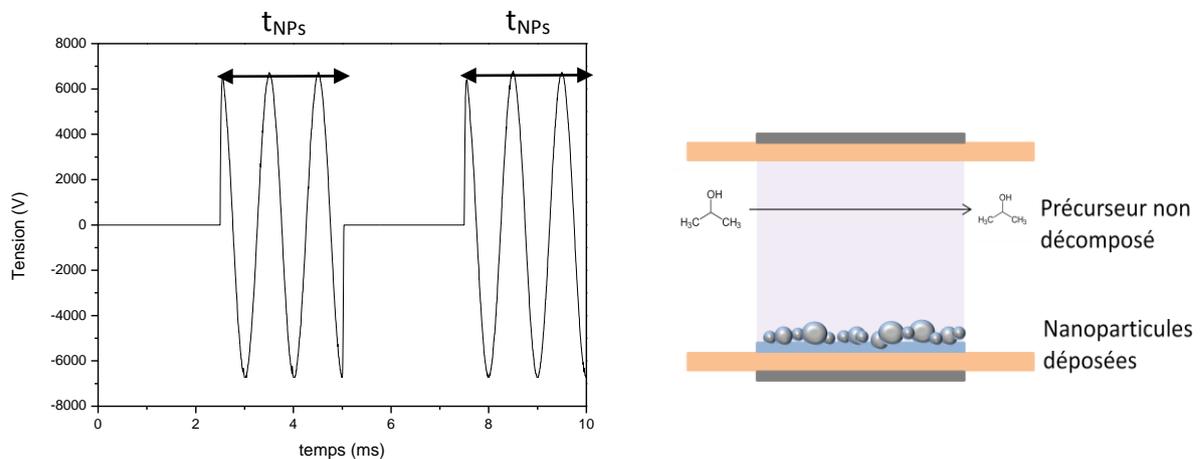


Figure II-20 : «Point de vue NPs» oscillogramme et représentation schématique correspondant à la fréquence 1 kHz

La modulation FSK agit comme une double modulation permettant de découpler le procédé de dépôt de la matrice de celui du dépôt des NPs.

CONCLUSION

Si la durée de chaque période d'application d'une fréquence est courte par rapport aux temps caractéristiques du procédé de dépôt, un composite se forme. C'est la répétition successive de cette modulation durant le temps de dépôt considéré qui amène à la réalisation du composite.

Sur cette modulation, il est aussi possible de changer le temps accordé à chacune des fréquences. Ces différents temps définissent le rapport cyclique dont l'étude plus approfondie est présentée dans l'Article 3 présenté au chapitre 4. Des dépôts effectués avec le mode FSK pour des rapports cycliques de 0 % (uniquement la fréquence permettant de déposer les NPs), 20 %, 40 %, 50 %, 60 %, 80 % et 100 % (uniquement la fréquence permettant de déposer la matrice) sont observés en tranche et en surface par MEB. Aussi une analyse de l'effet de la fréquence faible est évaluée dans le cas d'un rapport cyclique de 20 % avec une fréquence $f_{\text{NPs}} = 500 \text{ Hz}, 1 \text{ kHz}, 2 \text{ kHz}$ et 3 kHz .

CONCLUSION

Ce chapitre méthodologie fait part du cheminement suivi pour répondre à l'objectif fixé, c'est-à-dire améliorer le contrôle des propriétés multifonctionnelles des couches minces réalisées par DBD en une étape. La contribution est focalisée sur une meilleure identification des mécanismes qui contrôlent la morphologie des couches minces réalisées.

La mise en suspension des NPs est une étape cruciale dans le procédé de même que la création de l'aérosol à partir de la suspension colloïdale. Un choix judicieux du couple NPs/solvant, du système de création de l'aérosol et du système de filtration de la polydispersité des gouttelettes issues du générateur est indispensable. Le TiO_2 , fonctionnalisé avec un octylsilane et l'isopropanol forme des suspensions stables. L'utilisation d'un nébuliseur avec une chambre de nébulisation ou d'un atomiseur pour un temps de dépôt plus long, élimine la majorité des grosses, gouttelettes de l'aérosol. Néanmoins, l'agrégation des NPs suite à l'évaporation du liquide des gouttelettes lors du transport de l'aérosol vers le plasma ne peut pas facilement être évitée. C'est donc des agrégats de NPs dont la taille varie entre 20 nm et quelques micromètres qui sont injectés dans la DBD en même temps que la vapeur du liquide polymérisable. Pour les concentrations en NPs utilisées ($10^{13} \text{ NPs.cm}^{-3}$), la taille des agrégats n'est pas modifiée par la DBD.

Des NPs d'or ont aussi été testées pour comparer l'effet des NPs métalliques et diélectriques sur la décharge et surtout dans le but d'utiliser la résonance plasmon de surface pour caractériser les NPs en vol. Néanmoins, l'absorption de la lumière par ce mécanisme est trop faible pour être détectable dans la décharge. L'étude se focalise donc sur le TiO_2 de 20 nm de diamètre qui est caractérisé en vol par diffusion laser à 405 nm.

Les paramètres du procédé susceptible de contrôler la morphologie du dépôt ont été déterminés suite à l'évaluation des forces et au calcul de la trajectoire basé sur la force dominant le transport, parallèlement et perpendiculairement aux électrodes, à savoir la force induite par l'écoulement du gaz et la force électrostatique. Quelle que soit la taille de l'agrégat de NPs de 20 nm et que la DBD soit faite dans l'azote ou dans l'argon pour un gap de 1 ou 2 mm, ces forces sont dominantes.

La DBD est alimentée par une tension sinusoïdale qui induit une oscillation de la particule dans le gap dès lors que la fréquence est suffisamment faible, c'est-à-dire typiquement de l'ordre ou inférieure à 1 kHz.

Ainsi, les paramètres les plus à même de contrôler le transport des NPs sont le débit de gaz vecteur et l'amplitude et la fréquence de la tension qui génèrent le plasma. La plage de variation de l'amplitude de la tension est limitée, d'un côté par la tension de claquage et de l'autre par l'apparition de décharges plus intenses qui ablatent la surface ou de décharges parasites. La fréquence est donc le paramètre qui a été le plus étudié du fait de la large plage de variation possible sans affecter fondamentalement le fonctionnement de la DBD.

Par ailleurs, la modulation on/off du plasma s'avère très favorable pour homogénéiser le dépôt et réduire l'effet drastique de la fréquence de coupure. En effet, lorsque la tension appliquée sur les électrodes s'annule, la charge des diélectriques induit un champ continu qui favorise la dérive de NPs jusqu'à la surface. Ensuite, les NPS restant dans le gaz sont transportées plus loin dans le plasma ce qui favorise l'homogénéité du dépôt si la durée des périodes où la décharge est allumée et éteinte est plus courte, mais du même ordre de grandeur que le temps de résidence du gaz dans le plasma.

L'étude en fonction de la fréquence a montré qu'une seule fréquence n'est pas adaptée pour déposer un composite dans la mesure où la fréquence favorise significativement les NPs ou la matrice, mais pas les deux. Une alternative a donc été trouvée pour alterner une fréquence favorable à la croissance de la matrice et une fréquence favorable au dépôt de NPs afin de réaliser un nanocomposite. Il s'agit du mode Frequency Shift Keying (FSK).

CHAPITRE III : TRANSPORT DE NPS DANS LA DBD : INFLUENCE DU FLUX DE GAZ ET DE LA CHAMBRE DE NÉBULISATION

III-1 PRÉSENTATION DE L'ARTICLE 1

L'utilisation d'une décharge à barrière diélectrique (DBD) est une approche appropriée pour la synthèse des nanocomposites. Cependant, la majorité des travaux effectués à ce jour mettent clairement en avant la présence d'agrégats de NPs sur le dépôt, qui s'oppose à la taille initialement contenue dans la suspension. Pour cette raison une méthode de filtration, constituée des chambres de nébulisation, a été utilisée en vue de filtrer les gouttelettes en taille. En effet, la taille des gouttelettes définit celle des agrégats. Dans ce chapitre deux chambres de nébulisation sont comparées : la chambre cyclonique et la chambre Scott. L'impact de la force de l'écoulement du gaz sur l'homogénéité du dépôt de NPs est également étudié.

Les NPs de TiO₂ en suspension dans l'isopropanol sont introduites au travers du nébuliseur et des chambres de nébulisation dans un plasma de N₂. Une analyse en vol des NPs par la méthode de diffusion laser est réalisée en fonction du flux de gaz de dilution pour les deux chambres présentées au chapitre 2. Ce signal de diffusion est corrélé aux analyses ex situ des dépôts par MEB et XPS.

Les résultats présentés ont fait l'objet d'un article «**Deposition of homogeneous carbon-TiO₂ composites by atmospheric pressure DBD**» par Paul Brunet, Rocío Rincón, Joëlle Margot, Françoise Massines et Mohamed Chaker publié dans *plasma processes and polymers*.

Brunet P., Rincón R., Margot J., Massines F. Chaker M. "Deposition of homogeneous carbon-TiO₂ composites by atmospheric pressure DBD", *Plasma Process Polym* **2016**, DOI: 10.1002/ppap.201600075

III-2 DEPOSITION OF HOMOGENEOUS CARBON-TiO₂ COMPOSITES BY ATMOSPHERIC PRESSURE DBD

Paul Brunet^{1,2}, Rocío Rincón¹, Joëlle Margot³, Françoise Massines², Mohamed Chaker¹

Abstract. Atmospheric pressure Dielectric Barrier Discharge (AP-DBD) was used to deposit homogeneous carbon-TiO₂ composites. Non-intrusive Laser Light Scattering (LLS) was employed to study the transport of the nanoparticles across the plasma. The characteristics of the coating were found to depend on the gas flow and on the spray chamber used for introducing the nanoparticles (cyclonic and Scott spray chambers). According to the SEM images, higher gas flows favor the formation of more homogeneous coatings both in terms of thickness and NPs-aggregates distribution regardless of the spray chamber. The Scott spray chamber was shown to be more efficient for the deposition of uniform coatings even at low gas flows. It also yields the highest Ti concentration that reaches up to 18%. Furthermore, the light scattered by the nanoparticles was shown to be directly related to the coating thickness, hence to the density of nanoparticles in the plasma.

¹P. Brunet, Dr. R. Rincón, Prof. M. Chaker

Institut National de la Recherche Scientifique, 1650 boulevard Lionel Boulet Varennes, Canada, J3X1S2

E-mail: chaker@emt.inrs.ca

²P. Brunet, Dr. F. Massines

Laboratoire PROCédés Matériaux et Energie Solaire, UPR 8521, Tecnosud, 66100 Perpignan, France

E-mail: francoise.massines@univ-perp.fr

³Prof. J. Margot

Département de Physique, Université de Montréal, 2900 Edouard Montpetit, C.P. 6128 Succ. Centre-ville, Montréal, Qc, Canada, H3C 3J7

III-2-1 Introduction

Dielectric barrier discharges (DBD) have become an attractive tool to achieve high-quality plasma deposition of dense films at atmospheric pressure using liquid precursors like HMDSO (hexamethyldisiloxane) to produce SiO₂ like coatings^[5,181] or TTIP (titanium tetraisopropoxide) for TiO₂-like coatings.^[182] Reactive gases like SiH₄ and NH₃ can also be used to create Si-N_xH.^[180] The next issue for the deposition of multifunctional nanocomposites is to insert nanoparticles (NPs) into the matrix. Nanocomposites (NC) consist in a matrix in which particles of a few hundred nanometers of size are included. They are attracting the attention of the scientific community involved in materials science and technology, as they show multifunctional properties such as photocatalysis and wettability.^[183-185] These NPs can either be formed inside the discharge or be injected into it. Introducing directly NPs makes possible to choose their size and shape, which allows a better control of the final nanocomposite properties.^[186,187] The feasibility of this approach at atmospheric pressure was demonstrated by Bardon et al.^[80] who improved anti-corrosion properties by incorporating aluminum-cerium oxide NPs into a polymer matrix. Fanelli et al.^[82] used ZnO NPs to create superhydrophobic organic-inorganic nanocomposite thin films. On the other hand, Chen et al.^[188] injected nickel NPs for antimicrobial activity. An important issue to be addressed is to ensure efficient introduction of the NPs in the discharge as well as their effective transport to the surface in such a way to achieve their homogeneous dispersion in the matrix.

A common way to introduce NPs consists in using a suspension of NPs in a liquid, and to form an aerosol that is further introduced into the plasma. This method results in NPs-aggregates with a size that depends on the aerosol droplets size. Different systems have been used for this purpose. For instance, Gschwind et al.^[189] utilized a microdroplet generator to introduce Au, Ag or CeO₂ NPs in an Inductively Coupled Plasma intended for Mass Spectrometry analysis. This system allows the transport of droplets with size < 40 μm. On the other hand, an atomizer was used by Bardon et al.^[80] and Fanelli et al.^[82]. In this work, a combination of a nebulizer and of a spray chamber was employed to select the smallest droplets (~ 5-10 μm) before entering the plasma.^[190]

CHAPITRE III : TRANSPORT DE NPS DANS LA DBD : INFLUENCE DU FLUX DE GAZ ET DE LA CHAMBRE DE NÉBULISATION

Understanding and controlling the in-flight transport of NPs across the plasma is another challenging task required to obtain a uniform and homogeneous insertion of NPs in the matrix.

The use of Laser Light Scattering (LLS) to detect and follow NPs in the plasma was reported in the literature mainly at low pressure. The dependence of the scattered signal on the size and density of NPs was demonstrated.^[191-193] Roth et al.^[191] used this technique in silane-argon RF low pressure plasma to correlate the spatially-resolved scattered signal with the Si particle growth. Boufendi et al.^[194] showed the possibility to detect nanometer size particles by LLS to grasp information on the first stage of both particle nucleation and growth process. Hong et al.^[193] analyzed the growth of α -C:H NPs formed in Ar plasmas with hydrocarbons by means of *in situ* Rayleigh-Mie scattered ellipsometry, while Nafarizal and Sasaki^[195] measured the spatially-resolved size and density distribution of Cu particles produced in high-pressure magnetron sputtering plasma using LLS at two laser wavelengths. In addition, Kamataki et al.^[196] developed a simple method using 2-dimensional laser scattering to measure the size and density distribution of NPs created in a low pressure RF plasma. Literature mainly reports studies for nanoparticles directly created within the discharge, which makes the scattered signal to evolve with time as the NPs grow. When the NPs are created outside of the plasma and are being introduced by a suspension, the size of their aggregates depends on the aerosol droplet size, which results in a broad aggregate size distribution. The scattered signal is then dominated by the larger aggregates and it consequently shows a stronger dependence of the scattered signal on the NPs density in the plasma.

Sol-gel process is the most conventional process to realize NC in a multistep process. A liquid solution containing NPs is realized then this solution is deposited on a substrate by dip coating or spin coating previous drying. Low pressure plasma also allows to realize NC by PECVD, PVD or both combined. The main problem is to control the plasma parameters to achieve well controlled NC and clearly separate the two phases. To reduce the number of steps and to bear the problem of low pressure costs, we propose in this work a single step process which operates at atmospheric pressure and use the NPs as thin film precursor. In this paper, we examine the influence of the experimental conditions on the deposition of TiO₂-NPs coatings by an atmospheric pressure dielectric barrier discharge. For this purpose, TiO₂ NPs were injected to the plasma by means of both a nebulizer and a spray chamber.

III-2. DEPOSITION OF HOMOGENEOUS CARBON TiO₂ COMPOSITES BY ATMOSPHERIC PRESSURE DBD

Two kinds of spray chambers were compared, a cyclonic and a Scott type chambers. The transport of NPs was studied by LLS and different N₂ gas flows were considered. Surface analysis of the coatings was performed by XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) and SEM (Scanning Electron Microscopy) to correlate the light scattered by the NPs to the coatings properties and to understand how the NPs are transported towards the substrate.

III-2-2 Experimental section

III-2-2-a) Plasma reactor

The experimental setup is described in **Figure III-1**. The DBD reactor consists in two parallel electrodes covered by 1 mm-thick alumina dielectrics. The upper electrode (40 x 70 mm²) is split in two parts by a 1 mm slit while the bottom electrode (70 x 70 mm²) is grounded. During the experiments, the gap between the two alumina surfaces was kept equal to 1 mm. Prior to plasma ignition, the electrodes were placed into a vacuum chamber pumped and flushed with a well-controlled nitrogen atmosphere. Both nitrogen and NPs were injected into the plasma through a 2 mm aperture located in the middle of the slit placed on the upper electrode at about 1 mm from the plasma edge. The total nitrogen flow was that used to produce the aerosol plus that injected in the reactor. It was measured by means of a Bronkorst-HIGH-TECH mass flow meter (1-50 L.min⁻¹). The total pressure in the reactor was maintained at atmospheric pressure by a pumping system (Edwards XDS10).

The 2KHz-7 kV peak sine wave used to ignite the plasma was obtained from a high-voltage amplifier (TREK, model 20/20C-HS-L) fed by a signal generator (Agilent, model 33210A) and applied between the two electrodes, with the bottom one held to the ground. The discharge electrical characteristics were monitored by using high-voltage and current probes (Tektronix P6015A, 75MHz bandpass and Pearson, model 2877, respectively) connected to a digital oscilloscope (LeCroy, WaveJet 345A). Under these experimental conditions, the Townsend regime is usually obtained in pure nitrogen plasma. However, in the present work, the plasma became filamentary when the precursors (NPs and isopropanol) were injected.

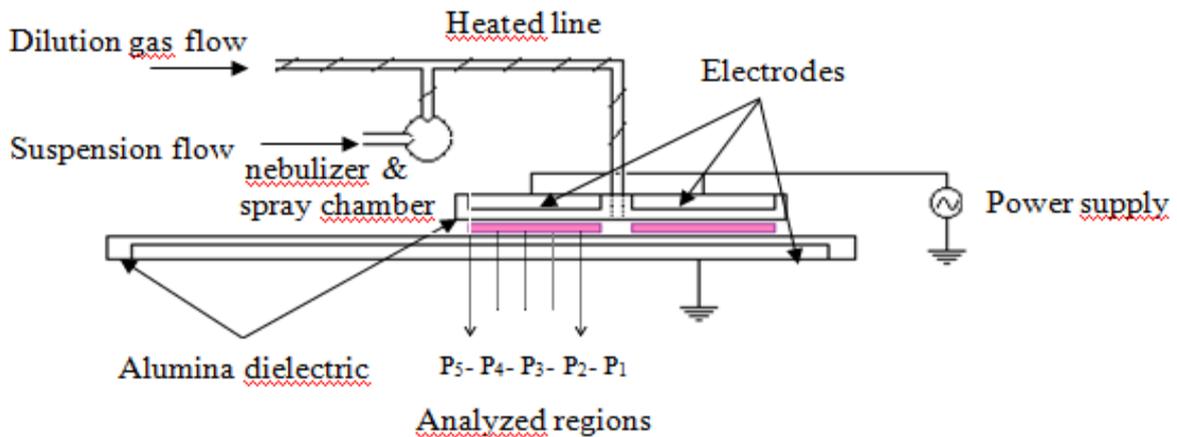


Figure III-1 : Schematic diagram of the dielectric barrier discharge and of the NPs injection system

III-2-2-b) Suspension of NPs and injection

The suspension was prepared in isopropanol in which 1% weight of TiO₂ nanopowder provided by Evonik (20 nm of diameter with a tetraethyl orthosilicate pre-treatment) was added to 5 ml of isopropanol. Sonication with an ultrasound tip was then performed during 5 min to avoid suspension heating, hence isopropanol evaporation. The obtained suspension was stable for approximately one hour. It was injected by a syringe, pushed at 50 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ by a syringe pump into the nebulizer (ARI MIST) through a 225 μm internal capillary diameter, at a gas flow rate of 0.3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. The aerosol was generated by exposing the liquid sample to a high velocity N₂ gas stream. Thus, the TiO₂ concentration was equal to that of the colloidal suspension. The nebulizer was coupled to two different spray chambers from Burgener. The droplet size was limited by the nebulization chamber. The sprayed aerosol from the nebulizer is called primary aerosol which is polydisperse. According to the geometry of the nebulization chamber, the largest particles are subjected to the gravitational or centrifugal forces and to the wall losses. Only the smallest particles are dragged by the gas flow to be transported to the chamber exit and injected in the plasma.

Once the suspension exits the spray chamber, it is passed across a heated line to avoid solvent condensation and formation of larger droplets. The solvent evaporates in the heated line and the agglomerated NPs size is defined by the number of NPs inside a droplet. The mixture of N₂ and NPs aggregates is then diluted with a N₂ gas flow called dilution gas flow.

III-2. DEPOSITION OF HOMOGENEOUS CARBON TiO₂ COMPOSITES BY ATMOSPHERIC PRESSURE DBD

In the experiments, the total N₂ flow was varied from 0.5 to 8 L.min⁻¹. The line temperature was 100 °C which also corresponds to the temperature of the gas entering the plasma.

As mentioned earlier, two chambers were tested (see **Figure III-2**), one called cyclonic chamber and the other one, Scott type chamber. The main difference between these two chambers is their geometry, hence the way that the droplets are selected. The cyclonic spray chamber operates by centrifugal force. With the nebulizer positioned tangentially to the wall of the spray chamber, the droplets from the primary aerosol are separated according to their size by the vortex generated by the interaction between the tangential flow of the sample aerosol and the nitrogen gas flow inside the chamber. The smaller droplets are dragged by the gas flow towards the plasma, while the larger ones impinge the walls and fall out through the drain. In the case of the Scott design, the nebulizer is coupled to the spray chamber by a teflon adapter (6 to 35 mm) which allows the primary aerosol to be oriented towards a central tube to select the smaller droplets. The larger droplets emerge from the tube and, by gravity, exit the spray chamber via a drain tube. The liquid in the drain tube is kept at a positive pressure (usually by way of a loop), which forces the small droplets to go back between the outer wall and the central tube, where they emerge from the spray chamber owing to a thermopyrex spray chamber adapter and are directed to the plasma entrance.^[190]

A numerical simulation of the droplet size can be found in the literature for the cyclonic chamber^[151] and for the Scott type chamber.^[153] The molar fraction of the output aerosol with the two chambers seems to be very similar. In both case 96% of the output droplet have a diameter lower than 10 µm with the same maximum size in both case.

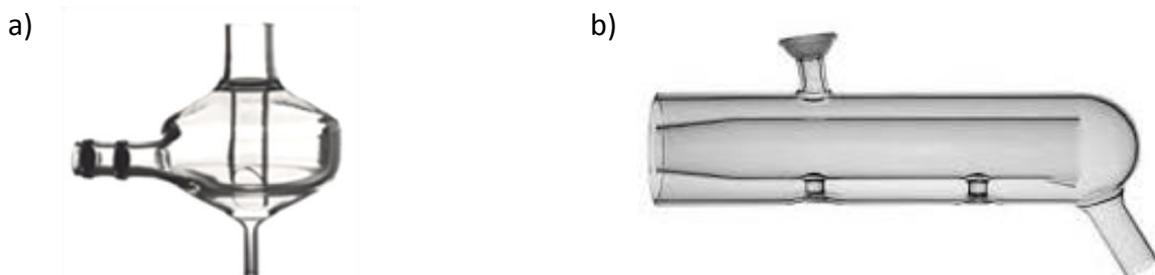


Figure III-2 : Nebulization chambers a) Cyclonic chamber and b) Scott chamber

III-2-2-c) Materials characterization

In all the experiments, a silicon substrate was used for nanoparticles deposition. The chemical composition of the coatings was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (VG Escalab 220i XL) using a 1253.6 eV, Mg K α X-ray source. The XPS was done in each position for three different samples. Thus, the given value is an average with a dispersion lesser than 10%.

The peak of C-C/CH at 284.6 eV was taken as a reference for the overall analysis. The surface morphology and the coating thickness were analyzed by scanning electron microscopy (Jeol JSM7401F). The measurement for SEM is an average of three different samples giving a dispersion of the measurements of 10%.

III-2-2-d) Scattering of light by nanoparticles

The interaction of light with NPs is described by the well-developed Mie theory which will not be described in the present paper.^[197] A 405 nm continuous wave laser with a power of 25 mW from Crystalser was employed to probe the nanoparticles. The laser beam was focused in the discharge between the upper and the bottom electrodes while the scattered light detector was placed at 90°. The scattered light was spatially integrated over 2 mm and the measurements were carried out every 2 mm. For a better understanding, the different positions along the plasma will be named as P₁, P₂, P₃, P₄ and P₅. The position P₁ denotes the plasma region located from 0 to 2 mm, P₂ from 2 to 4 mm, P₃ from 4 to 6 mm, P₄ from 6 to 8 mm and finally, P₅ from 8 to 10 mm, with 10 mm corresponding to the plasma exit as shown in **Figure III-3**. Thus, a total of five regions along the plasma were examined.

Both light emitted from the plasma and light scattered by the NPs were directed by means of an optical set up to the entrance slit of a 500 mm focal length Andor Shamrock 500i monochromator equipped with a 600 grooves/mm holographic diffraction grating. An intensified CCD iStar camera (Andor technology, 1024 x 256) was used as a detector. The spectrometer was rotated by 90° in order to benefit from the vertical CCD axis to achieve space resolved measurements. The scattering measurement has been taken three times for each position and the value is an average of these three values.

III-2. DEPOSITION OF HOMOGENEOUS CARBON TiO₂ COMPOSITES BY ATMOSPHERIC PRESSURE DBD

The optical emission spectrum observed with and without NPs is shown in **Figure III-3**. The dotted line corresponds to the spectrum detected when both plasma and laser are switched on and only isopropanol is injected. In this case, the laser wavelength at 405 nm is not observed so that the spectrum is only due to the plasma. In contrast, when NPs are injected (solid-line spectrum), the peak at 405 nm appears which indicates that the laser light has been scattered by the NPs.

In pure-N₂, the plasma spectrum is mostly dominated by the emission of the second positive system (SPS) N₂ (C³Π→B³Π_g). The N₂(C³Π_u) excited electronic state is mainly populated by direct electron-impact on the ground state (with energies higher than the excitation threshold, 11.1 eV).^[21]

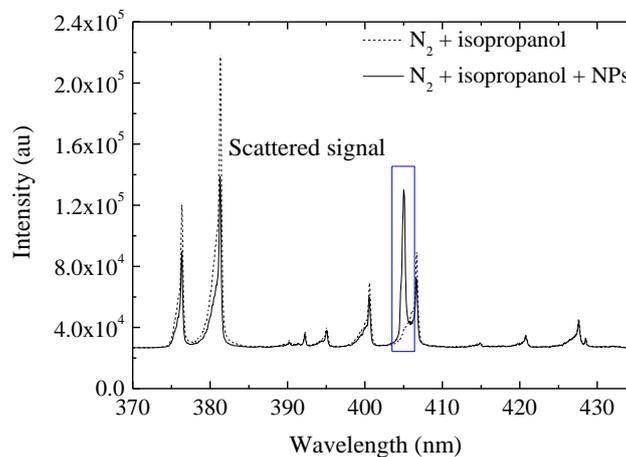


Figure III-3 : Spectrum in the absence (dotted line) and in the presence (solid line) of NPs. The blue rectangle identifies the line corresponding to the scattered laser signal

Comparing the spectra displayed in **Figure III-3** shows that the SPS intensity is lower in the presence of NPs, especially at wavelengths below 407 nm. The introduction of NPs inside the plasma usually influence the emission spectra due to electron attachment which is balanced by an increase of the electron energy to sustain the plasma. Thus, emission related to high energy electron excitation like N₂ SPS (11 eV) should increase. However, it is important to keep in mind the nature of TiO₂ nanoparticles. These nanoparticles are well-known to absorb UV radiation, thus, a possible explanation of the observed decrease of the intensity of N₂ SPS is the absorption by TiO₂ NPs of the photons up to 410 nm.

CHAPITRE III : TRANSPORT DE NPS DANS LA DBD : INFLUENCE DU FLUX DE GAZ ET DE LA CHAMBRE DE NÉBULISATION

It is important to emphasize that the reference spectrum in our experiments was that emitted by a plasma formed of N₂ and isopropanol. This plasma was filamentary but did not change when TiO₂ NPs were introduced.

III-2-3 Results and discussion

One of the goals of our study was to identify the conditions in which the coatings are the most homogeneous as possible together with the NPs the most evenly dispersed. For this purpose, for a constant suspension concentration (TiO₂ = 1%_{wg}), the scattered light was studied as a function of various experimental parameters including the choice of a specific spray chamber, the N₂ dilution flow and the regions along the plasma. The experiment was performed by varying the N₂ dilution gas flow from 0.2 to 7.7 L.min⁻¹ using the two spray chambers for given NPs injection conditions (suspension, nebulizer flow rate of the suspension, N₂ carrier gas and gas line temperature). As the liquid contained in the droplets is expected to evaporate before the dilution point, the size of the NPs aggregate should remain similar.

As mentioned in the previous section, five regions were considered along the plasma, each corresponding to a specific residence time t_r of the NPs defined as **Equation III.1**.

$$t_r = \frac{P_p}{v_g} = \frac{P_p}{F_g / A} \quad \text{Eq. III. 1}$$

where t_r is the residence time; P_p , the region probed in the plasma and v_g the main gas velocity determined as the total flow rate, F_g , divided by the section through which the gas flows, A

The larger is the flow rate, the shorter is the residence time in a given plasma region. For instance, in P₁, the residence time was 0.52 ms for 8 L.min⁻¹ whereas it was equal to 8.38 ms for 0.5 L.min⁻¹.

The evolution of the scattered intensity with the residence time is shown in **Figure III-4 a)** for different gas flows using the two spray chambers. In the case of the cyclonic chamber, the scattered intensity drastically decreases in less than 10 ms. The signal first decreases linearly during the first 3 ms for flows larger than 2 L.min⁻¹. Later on, it decays exponentially. For the Scott chamber, during the first 3 ms, the intensity remains constant and almost independent of the gas flow rate.

III-2. DEPOSITION OF HOMOGENEOUS CARBON TiO₂ COMPOSITES BY ATMOSPHERIC PRESSURE DBD

Besides, the scattered signal is less intense than in the case of the cyclonic chamber. After the 3 ms, the signal tends to decrease following the same exponential tendency.

Figure III-4 b) presents the scattered light measured at the plasma entrance (P₁) during the experiment performed with the cyclonic chamber as function of the concentration of NPs. This concentration is defined by the nitrogen dilution flow. The scattered light varies with the radius of aggregates to power 6 while it is proportional to their density. The linear variation observed for 2, 4 and 8 L.min⁻¹ indicates that the dilution does not influence the size of aggregates; it only affects the aggregates concentration. For flows lower than 2 L.min⁻¹, the data point does not vary linearly with NPs concentration. It can be explained by the fact that the NPs were mostly deposited in positions before the first measured region (P₁). A fit in the linear variation could have been expected if the scattered light had been measured in regions closer to the gas entrance, which had not been checked in this study.

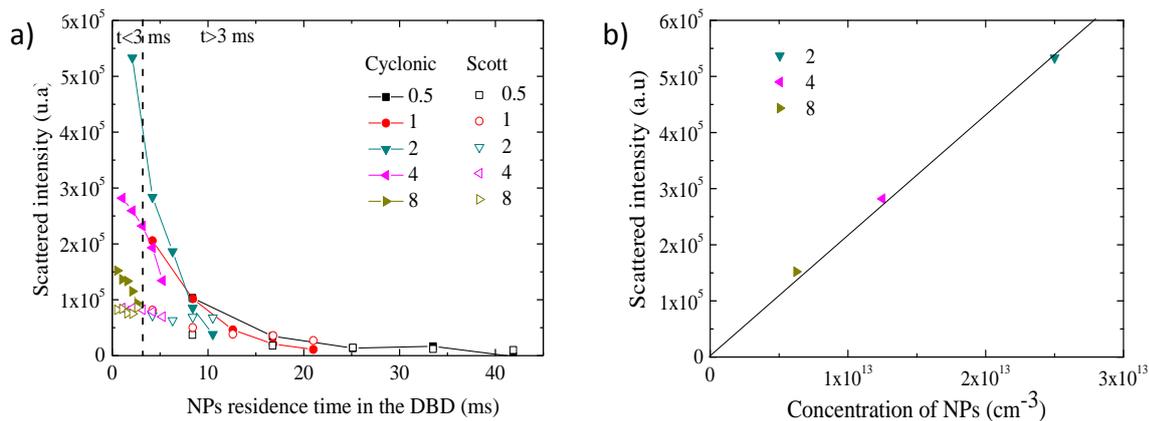


Figure III-4 : a) Scattered intensity as function of the residence time of the NPs in the plasma for: Cyclonic chamber (full symbols) and Scott chamber (open symbols). The each symbol corresponds to a specific N₂ flow (in L.min⁻¹); b) Linear fit of the scattered signal as a function of the NPs concentration at a flow larger than 2 L.min⁻¹ for the cyclonic chamber in region P₁

Considering the decay of the scattered intensity observed during the first 3 ms with the cyclonic chamber, it can be concluded that the nanoparticles are being deposited regardless of the nitrogen flow. It is well-known that in plasma, the NPs are charged.^[141] They are submitted to different forces.^[198] The forces which transport the NPs to the surface are: the gravity, the ion drag force, the thermophoresis and the electric force. The thermophoresis depends on the gradient of temperature between the gas bulk and the surface. The gas is heated at 100°C and the surface is typically at 75°C.

CHAPITRE III : TRANSPORT DE NPS DANS LA DBD : INFLUENCE DU FLUX DE GAZ ET DE LA CHAMBRE DE NÉBULISATION

For the electrostatic force the charge of the NPs is assumed to increase linearly with the radius of the NPs.^[172] For the ion drag, the density of ion is taken equal to 10^{18} cm^{-3} . The charge of the NPs has been taken fixed and equal to 50 for a radius of 100 nm and 500 for a radius of 1 μm . Order of magnitude of the different force is reported on the **Table III-1**.

Table III-1 : Order of magnitude for the force acting on a TiO_2 NPs for a radius of 100 nm and 1 μm

	100 nm	1 μm
F_g : Gravity	1.84 e^{-16}	1.84e^{-13}
F_i : Ion drag	1.50e^{-13}	5.40e^{-12}
$F_{\text{th-z}}$: Thermophoresis	5.78e^{-15}	5.78e^{-13}
F_e : Electric	3.20e^{-11}	3.20e^{-10}

Whatever the NPs radius the electrostatic force is at least two orders of magnitude above the ion drag which is one order of magnitude larger than the gravity and thermophoresis. The large difference between the different forces amplitude allows to conclude that electrostatic force is dominant even if there is a large uncertainty on the charges of the NPs. Obviously, the aggregates will be transported farther and farther from the plasma edge when the gas flow increases. This can be clearly observed in the pictures shown in **Figure III-5** where the deposition of TiO_2 nanoparticles can be recognized by their white color. The larger is the flow, the most uniformly whitish is the deposition, which indicates that nanoparticles are present. After the first 3 ms, the exponential decrease can be due to a more important contribution of the diffusion force as well as to neutral drag force which push the NPs towards the aspiration.

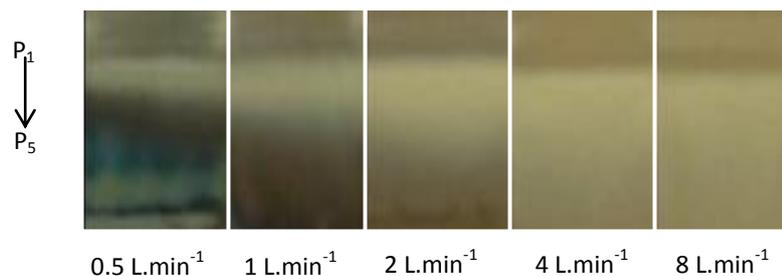


Figure III-5 : Pictures of depositions observed using the cyclonic chamber and different N_2 flows. The P_1 and P_5 regions were marked for ease of understanding. Photographs are not in real scale

III-2. DEPOSITION OF HOMOGENEOUS CARBON TiO₂ COMPOSITES BY ATMOSPHERIC PRESSURE DBD

According to **Figure III-4 a)**, with the Scott type chamber, the deposition of NPs by using this chamber is quite different. The weak scattered intensity could be explained by a smaller density of aggregates resulting from enhanced losses of the primary aerosol in the spray chamber or by other plasma processes. This will be discussed in detail in the next paragraphs.

In order to achieve a better understanding of the physical phenomena governing the transport of NPs, SEM analysis was performed on the coatings observed in various plasma regions. **Figure III-6** compares SEM images of coatings of TiO₂ NPs with the cyclonic (**Figure III-6 a**) and Scott chambers (**Figure III-6 b**) in the two regions P₁ and P₅ at two total nitrogen flows, 2 L.min⁻¹ and 8 L.min⁻¹. SEM pictures of **Figure III-6 a** and **III-6 b** show a very porous coating structure where polydispersed particles are deposited. The bigger agglomerates have an average size of 1 μm. However, the coverage of the substrate depends on the region of the deposition, the chamber and the gas flow used during the process.

With the cyclonic chamber (**Figure III-6 a**), the gas flow does not play an important role on the size of the agglomerates, since they exhibit a similar size distribution (~1 μm) in the first plasma region, P₁ (**Figure III-6 a, 1 and 2**). However, in region P₅ (**Figure III-6 a, 2 and 4**), the dispersion of aggregates differs with the flow. The smaller the flow, the more isolated are the NPs on the substrate (**Figure III-6 a, 2 and 4**). Therefore, the NPs are mainly deposited before reaching P₅ region where only some of them are transported.

In contrast, with the Scott chamber (**Figure III-6 b**), the size distribution of the aggregates is more heterogeneous. Aggregates sizes are ranging from 0.1 to 1 μm regardless of either the flow or the region. The biggest aggregates (~1 μm) are deposited in both P₁ and P₅ regions independently the gas flow.

These results can be explained either by a better selection of the smaller aggregates by the Scott chamber or by losses of the biggest ones along the path to the plasma.

Concerning the coverage, the substrate can be seen (darker spaces) with the cyclonic chamber (**Figure III-6 a**) **2**), whereas it is no longer observed with the Scott chamber even at positions far from the NPs injection (region P₅, **Figure III-6 b**) **2 and 4**).

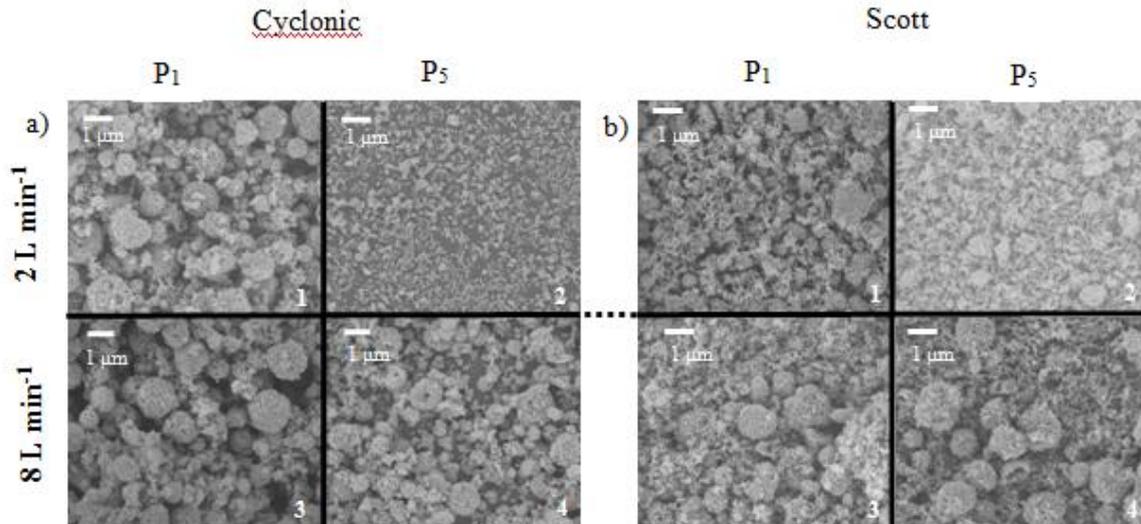


Figure III-6 : SEM images of TiO₂ NPs deposited in the P₁ and P₅ regions during 30 minutes using two spray chambers: a) cyclonic chamber and b) Scott chamber in plasmas with nitrogen flows of 2 L.min⁻¹ (1 and 2) and 8 L.min⁻¹ (3 and 4)

Figure III-7 compares the scattered intensity (**Figure III-7 a**) to the thickness of the coatings deposited (**Figure III-7 b**) as a function of the regions along the plasma at two nitrogen flows for each spray chamber. The thickness was estimated as an average over six measurements at each specific region to rule out any over- or underestimation of this value due to the dispersion in size of deposited aggregates (**Figure III-6**). The uncertainty in the value is represented by error bars in **Figure III-7 b**). Both, scattered intensity and thickness are seen to follow the same trend. In particular, a strong influence of the N₂ gas flow on the thickness is observed for the cyclonic chamber but not for the Scott type one.

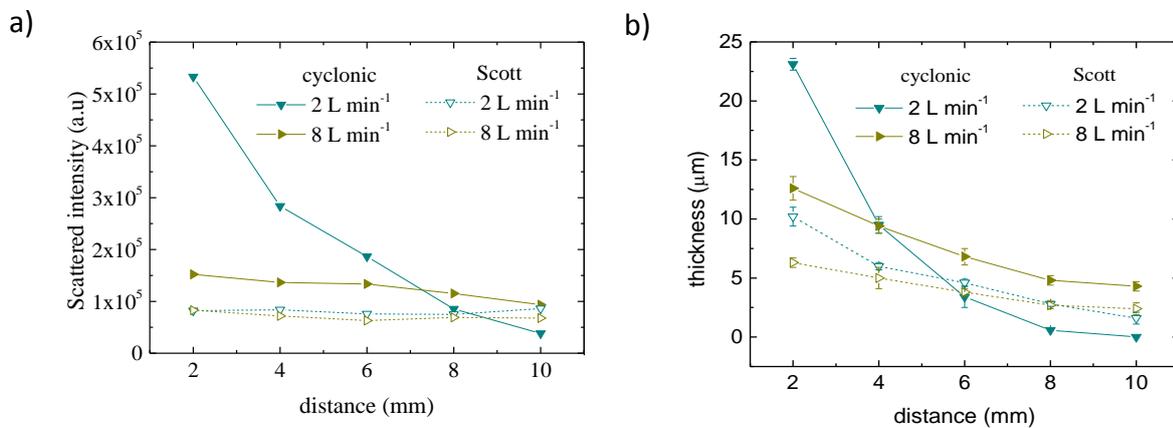


Figure III-7 : a) Scattered intensity and b) thickness of the sample as a function of the position in the plasma (P₁ to P₅ regions) at different gas flows (2 and 8 L.min⁻¹) for the two chambers (cyclonic and Scott types)

III-2. DEPOSITION OF HOMOGENEOUS CARBON TiO₂ COMPOSITES BY ATMOSPHERIC PRESSURE DBD

For the cyclonic chamber, according to the SEM images of **Figure III-6**, in the region P₁, the size of the deposited aggregates looks independent of the nitrogen flow (picture 1 and 3) while from **Figure III-7 a)** the scattered signal and the thickness are larger at lower gas flows. This behavior can be understood by the different density of nanoparticles at the two gas flows (2 and 8 L.min⁻¹) as it can be seen in **Figure III-7 b)** for otherwise identical experimental conditions. On the other hand, the fast decrease of the scattered intensity with position along the plasma observed at 2 L.min⁻¹ corresponds to the corresponding decrease of NPs concentration. At higher flow, the decrease of the scattered signal is less steep and is associated to a better coverage of the substrate as shown by the SEM picture from **Figure III-6 a)**. This result is in agreement with the images of **Figure III-5** and with the assumption described previously that the NPs are deposited during the first 3 ms.

These consistent variations of both scattered intensity and thickness also hold in the case of the Scott chamber even though, according to **Figure III-7 b)** the coating thickness is more uniform in this case. Our results indicate that laser scattering constitutes an excellent non-intrusive tool to monitor the thickness homogeneity of the coating.

Table III-2 : XPS concentration [%] of each sample atomic element for the two chambers at P₁

Element	C [%]	N [%]	O [%]	Si [%]	Ti [%]
Cyclonic	50.4	9.5	29.4	3.5	7.2
Scott	18.9	0.6	58.3	5.0	17.2

The chemical composition of the films at P₁ deduced from XPS analysis is reported in **Table III-2**. The results show that the deposition is composed of carbon, oxygen, nitrogen, silicon and titanium. Ti is obviously coming from the nanoparticles. The presence of Si can be explained by TEOS pre-treatment of commercial TiO₂ NPs whereas the presence of C, O and N can be a result of different sources or a combination of them. On one hand, a small percentage of the aforementioned elements could be ascribed to surface contamination. However, the XPS analysis carried out in depth shows a similar relationship between these elements, which discards significant surface contamination.

CHAPITRE III : TRANSPORT DE NPS DANS LA DBD : INFLUENCE DU FLUX DE GAZ ET DE LA CHAMBRE DE NÉBULISATION

On the other hand, C, O and N could be deposited during N_2 -plasma processing^[199] where isopropanol (C_3H_8O) is decomposed. According to the stoichiometry of isopropanol molecule (C/O equals to 3), an O concentration *ca.* of 17% can be expected to come from the decomposition of the precursor. However, this source cannot explain the O-enriched film deposited with the Scott chamber, where only a *ca.* of 6% of oxygen is linked to the observed 18.9% of carbon exclusively coming from the isopropanol molecule.

Obviously, another possible source of oxygen is due to the TiO_2 NPs. This extra oxygen in the films is equal to 12.6% and 52% for experiments carried out with cyclonic and spray chamber, respectively. The results clearly show a lower oxygen-to-carbon concentration ratio for the cyclonic chamber as compared to the Scott one. In the first case, the stoichiometry (O/Ti is about 2) indicates that the remaining O is mainly coming from the TiO_2 NPs. As the deposition carried out with the Scott chamber follows a different stoichiometry (O/Ti is not equal to 2), we believe that the more important concentration of oxygen should be related to a leakage of the Teflon adapter connecting the nebulizer to the chamber. The presence of oxygen in the discharge when using the Scott chamber yields the etching of the bonds of the carbon atoms stuck to the substrate. As a consequence, the NPs are ejected from the coating and return to the gas phase. The NPs are then submitted to the different forces present in the plasma and are redeposited, thus favoring a more uniform deposition. Actually, this explanation perfectly agrees with the more homogenous profile of the thickness showed in **Figure III-7**.

In order to study the thickness and titanium content homogeneity, surface composition analysis was performed for each region where the scattered intensity was measured. **Figure III-8** presents the evolution of the concentration of Ti in the film as a function of the scattered intensity.

A linear increase of the Ti content with the scattered signal is observed for the cyclonic chamber independently of the gas flow rate. This linear dependence does not hold any more for the Scott chamber. In the later case, the titanium concentration reaches up to 18% and remains constant for any gas flow rate over the range explored which is in agreement with our previous statement that a better coating homogeneity is achieved with the Scott chamber.

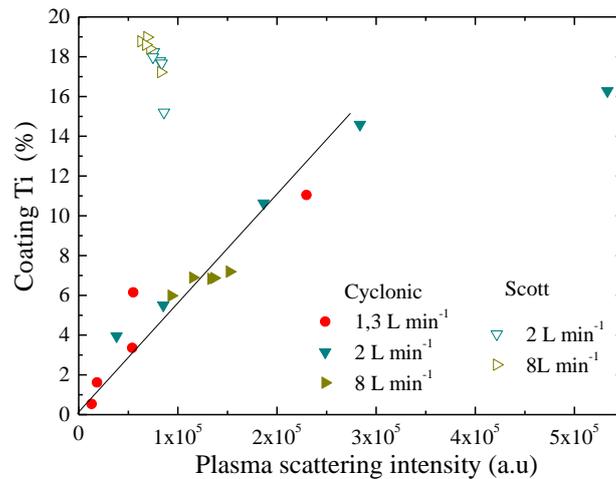


Figure III-8 : Titanium content of the coating as measured by XPS as a function of the scattered signal intensity for the cyclonic (full symbols) and the Scott (open symbols) chambers at various gas flows

CONCLUSION

In the present work, the homogeneity of the coatings was demonstrated to be directly correlated with the intensity of the laser light signal scattered by the nanoparticles. The nanoparticles were introduced in the form of a suspension by combining a nebulizer with two different spray chambers and various dilution gas flows rate were used in order to identify the experimental conditions the most appropriate for the uniform deposition of NPs. It was found that the nebulization chamber plays a key role on the spatial distribution, thickness and concentration of NPs. Furthermore, it was demonstrated that laser light scattering can be successfully used as *in situ* non-intrusive technique for obtaining information on the properties of the coatings.

For depositions carried out with the cyclonic chamber, the coating characteristics such as thickness, coverage and NPs concentration were observed to be strongly dependent on the total nitrogen flow. This dependence does not occur with the Scott type chamber. In turn, the latter favors the deposition of more homogeneous coatings all along the substrate in terms of coverage, thickness and Ti concentration. Moreover, with this chamber, the Ti concentration reaches up to 18%. The differences observed between the depositions performed by both spray chambers can be ascribed to the deposition process itself.

CONCLUSION

For the Scott chamber, the presence of oxygen in the plasma collaborates to produce more homogeneous films whereas for the cyclonic chamber, the deposition occurs during the first 3 ms while the NPs are in flight. Overall, the Scott type chamber is more favorable to achieve coatings with a good thickness homogeneity and a uniform concentration of Ti nanoparticles, all along the substrate surface. Furthermore, the scattered signal was demonstrated to constitute an exceptional non-intrusive tool to obtain information on the coating homogeneity.

Acknowledgements. The authors are grateful to Etienne Charette from INRS-EMT for his technical involvement in the development of the DBD reactor and for his useful suggestions during the experiments.

Keywords: Atmospheric pressure; DBD; Nebulization chambers; Laser Light Scattered; TiO₂ NPs

CHAPITRE IV : FRÉQUENCE DE LA DBD ET MORPHOLOGIE DE LA COUCHE MINCE

INTRODUCTION

Au vu des résultats présentés dans le chapitre 3, bien que des conditions conduisant à la formation de dépôts homogènes soient obtenues, il apparaît qu'une fréquence de 2 kHz ne permet pas de déposer de nanocomposite, mais uniquement des NPs. Nous avons donc cherché des conditions permettant de faire croître une matrice à partir de l'isopropanol. Selon la littérature,^[140] dans une DBD à la pression atmosphérique, la puissance est un paramètre clé. Nous avons donc cherché à évaluer l'effet de la puissance. La littérature indique qu'un moyen simple d'augmenter la puissance dans les DBD consiste à accroître la fréquence de la décharge.^[126] En effet, dans la gamme de fréquences allant jusqu'à la centaine de kHz, il existe une relation linéaire entre la puissance et la fréquence. Afin d'avoir accès à une plus grande gamme de fréquences, le gaz Ar a été retenu pour cette partie de l'étude. Sa tension d'amorçage est plus faible ce qui permet d'utiliser différents transformateurs et de les faire fonctionner en dehors de la gamme pour laquelle ils ont été conçus.

Néanmoins, comme discuté dans le chapitre 2, l'augmentation de la fréquence de la tension appliquée sur les électrodes, induit une augmentation de la fréquence d'oscillation des NPs qui induit leur piégeage dans le gap. Elle peut donc conduire à un dépôt qui n'est plus un agrégat de NPs mais une couche mince dense qui ne contient pas de NPs puisqu'elles sont piégées dans le plasma et donc qui n'est pas un composite.

Dans un premier temps nous avons étudié l'effet de la fréquence sur la croissance de la matrice et l'inclusion de NPs dans le dépôt. C'est l'objet du deuxième article. Puis une solution pour facilement alterner deux fréquences a été trouvée et une étude de l'effet du rapport cyclique entre les deux fréquences a été entreprise. Les résultats constituent le troisième article.

IV-1 PRÉSENTATION DE L'ARTICLE 2

Cette première partie du chapitre 4 est consacrée à l'étude de la fréquence de la tension dans un plasma d'Ar modulé à 50 Hz pour différentes fréquences, 1 kHz, 10 kHz, 25 kHz et 50 kHz. Afin d'appuyer les résultats, des dépôts d'isopropanol pur et des dépôts sans modulation ont également été effectués. L'intérêt d'étudier la fréquence réside dans l'opportunité d'avoir une puissance plus forte pour créer la matrice. Les dépôts effectués ont été analysés par MEB, XRD, XPS, spectroscopie Raman et FTIR. Un modèle mathématique simplifié prenant en compte les deux forces prépondérantes (électrostatique et flux de gaz) sans la modulation du plasma a été réalisé par Jean-Michel Martinez du laboratoire PROMES-CNRS pour corroborer l'explication des résultats.

L'ensemble constitue l'Article 2 intitulé **«Control of composite thin film made in an Ar/Isopropanol/TiO₂ nanoparticles Dielectric Barrier Discharge by the excitation frequency»** dont les auteurs sont Paul Brunet, Rocío Rincón, Jean-Michel Martinez, Zineb Matouk, Fiorenza Fanelli, Mohamed Chaker, Françoise Massines.

Brunet P. Rincón R. Martinez J-M. Matouk Z. Fanelli F. Chaker M. Massines F." Control of composite thin film made in an Ar/isopropanol/TiO₂ nanoparticles Dielectric Barrier Discharge by the excitation frequency", Plasma Process Polym, 2017, DOI: 10.1002/ppap.201700049

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur.

IV-3 PRÉSENTATION DE L'ARTICLE 3

Les résultats présentés dans l'Article 2 mettent clairement en évidence l'impossibilité de réaliser un nanocomposite avec une seule fréquence d'excitation. En effet, ces résultats montrent que pour une fréquence de 1 kHz les NPs sont déposées, mais la matrice, non ou très peu et pour 50 kHz, la matrice croit mais les NPs sont piégées dans le plasma.

Pour cette raison, nous avons choisi de travailler non pas avec une fréquence d'excitation, mais avec deux fréquences. Il existe en modulation un signal permettant d'appliquer deux fréquences alternativement avec une fréquence de répétition définie. Cette modulation s'appelle la modulation FSK.

Cette deuxième partie du chapitre est consacrée à l'étude des conséquences de cette double modulation. La première fréquence choisie, de 1 kHz, permet de déposer les NPs sans dissocier l'IPA. La deuxième fréquence est de 15 kHz. Elle permet de décomposer le précurseur et de piéger les NPs. Cette étude porte plus particulièrement sur l'influence du rapport cyclique, c'est-à-dire le temps accordé à chacune des fréquences. Les conséquences sur le dépôt sont évaluées par imagerie MEB de la tranche et de la surface du dépôt pour différents temps de séjour dans le plasma ainsi que par mouillabilité. Le rapport cyclique a été varié entre 0 (uniquement 1 kHz), 20 %, 50 %, 80 % et 100 % (uniquement 15 kHz) de différentes façons. Tout d'abord, en ne changeant pas la fréquence FSK, c'est-à-dire le nombre d'alternance des deux fréquences pendant le temps de séjour du gaz dans le plasma. Puis en maintenant constante la durée d'application de la basse fréquence. Ensuite, la valeur de la basse fréquence a été variée entre 500 Hz et 3 kHz pour un rapport cyclique de 20 % et une fréquence matrice de 15 kHz ainsi, qu'une fréquence FSK de 200 Hz avec comme objectif de réaliser une sélection en taille de NPs.

Les résultats ont conduit à un article pas encore soumis, intitulé «**Tailored waveform of Dielectric Barrier Discharge to monitor composite thin film morphology.**» dont les auteurs sont P. Brunet, R. Rincon, Z. Matouk, M. Chaker and F. Massines. L'article n'étant pas encore publié, il se peut que des modifications soient apportées entre la version publiée et la version présentée dans ce manuscrit de thèse.

IV-4 TAILORED WAVEFORM OF DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE TO MONITOR COMPOSITE THIN FILM MORPHOLOGY

P. Brunet^{1,2}, R. Rincon², Z. Matouk², M. Chaker² and F. Massines¹

Abstract. Nanocomposite thin films of TiO₂ in a polymer-like matrix are grown in a filamentary Argon (Ar) Dielectric Barrier Discharge (DBD) from a suspension of TiO₂ nanoparticles in isopropanol (IPA). The sinusoidal voltage producing the plasma is designed to independently control the matrix growth rate and the transport of nanoparticles (NPs) aggregates to the surface. The useful FSK (Frequency Shift Keying) modulation mode is chosen to successively generate two sinusoidal voltages: a high frequency of 15 kHz and a low frequency ranging from 0.5 to 3 kHz. The coating surface coverage by the NPs and the thickness of the matrix are measured as a function of the FSK parameters (the duty cycle between these two signals is varied from 0% to 100% and the low frequency). It is observed that the matrix thickness is mainly controlled by the power of the discharge which largely depends on the high frequency value. The quantity of NPs deposited in the composite thin film is proportional to the duration of the low frequency applied. The FSK waveform has a double modulation effect allowing to obtain uniform coating as the NPs are not affected by the high frequency and the matrix growth rate is limited when the low frequency is applied. When it is close to a frequency limit, the low frequency acts like a filter for the NPs aggregates. The higher is the frequency, the smaller is the size of the aggregates transferred to the surface. By only changing the FSK modulation parameters, the thin film can be switched from superhydrophobic to superhydrophilic and in a suitable conditions, a nanocomposite thin film is obtained.

¹Laboratoire PROcédés Matériaux et Energie Solaire, UPR 8521, Tecnosud, 66100 Perpignan, France e-mail: françoise.massines@promes.cnrs.fr

²Institut National de la Recherche Scientifique, 1650 boulevard Lionel Boulet J3X1S2 Varennes, Canada, e-mail: chaker@emt.inrs.ca

IV-4-1 Introduction

Since the last decade, aerosol assisted chemical vapor deposition^[232] using atmospheric pressure plasmas have been studied to develop a one-step method for the deposition of thin film^[233] or nanocomposite thin films.^[80] Nanoparticles (NPs) in suspension in a polymerizable liquid are sprayed in a Dielectric Barrier Discharge (DBD). With this method, anticorrosive,^[80] superhydrophobic,^[82,222] self-cleaning or super hydrophilic thin films^[84,218] were successfully grown. In any case, the gas and the precursors are injected at one plasma end and the effluents are extracted at the other end.

Previous works have shown that homogenous coatings can be obtained thanks to either plasma modulation or using well suited process conditions. In particular, it was demonstrated that a Scott chamber connected to the nebulizer makes the aerosol more suitable than a cyclonic chamber.^[229] In nitrogen, keeping the discharge homogenous and using a specific waveform combining two frequencies is helpful to achieve a well-controlled and uniform nanocomposite thin film.^[225] However the control of the density of NPs is not yet achieved.

The aim of the present work is to sequentially produce a plasma at two different frequencies to control independently the transport of the NPs and the matrix growth rate. This approach results from two previous observations. From a former work, NPs are deposited for frequencies typically lower than 1 kHz while the matrix growth rate increase with the DBD frequency.^[234] First, it is known that in a DBD operated in the kHz-frequency range, the electrostatic force efficiently ensures the transport of NPs towards the surface as far as the NPs diameter is of the order of 20 nm or more and the oscillation frequency of the voltage is low enough.^[104,228] This is explained by the relative amplitude of the different forces acting on a NP in a DBD working in a PECVD configuration. As soon as the NPs reach a radius large enough to result in a fixed electrical charge, the electrostatic force due to the discharge voltage becomes the strongest force. The lower is the frequency of the sinusoidal voltage generating the discharge, the larger is the oscillation amplitude of the NPs^[226] and thus the broader is the gas region from which the NPs drift from the bulk to the surface. The amplitude of oscillation becomes significant as compared to a mm gap for frequencies in the kHz range. Second, the DBD power relevant for the deposition of films^[235] with good quality is rather restricted while the film growth rate increases with the discharge power.^[236]

CHAPITRE IV : FRÉQUENCE DE LA DBD ET MORPHOLOGIE DE LA COUCHE MINCE

As the DBD is pulsed in the range of frequencies considered,^[86] its average power increases with the repetition rate, hence with the frequency of the sinusoidal voltage. Recent works^[234] on composite thin films made from a suspension of 20 nm-diameter TiO₂ NPs in isopropanol (IPA), show that these features are particularly true for polymer-like thin film grown from IPA in an Ar DBD. More specifically, the frequency should be larger than 10 kHz to ensure thin film deposition while preventing the drift of TiO₂ NPs to the surface. These results indicate that for precursors made of 20 nm-diameter TiO₂ NPs and IPA, there is a gap between the limit frequencies of the matrix growth and the NPs transport to the surface.

On the basis of these observations, the objective of the present work is to identify a voltage waveform that exploit this gap between the limit frequencies in order to independently control the drift of the NPs towards the substrate and the polymerization of the liquid vapor. But also to determine the key parameters governing each step of the composite thin film growth. The Frequency Shift Keying modulation (FSK) appears as a good candidate to easily alternate two frequencies. This voltage waveform was developed to modulate digital signals so that they can be transmitted wirelessly. Binary FSK uses two frequencies values to represent a binary value of 1 and 0. The frequency and the duty cycle of the binary signal as well as the frequency associated to either 1 or 0 values are freely chosen and precisely controlled. In this work, FSK modulation is used with one frequency well adapted to the matrix growth and the other well suited for NP drift toward the surface. The consequence of this double modulation waveform on the morphology of the thin film coating made from IPA and TiO₂ NPs is studied. Wettability of the surface is also considered.

IV-4-2 Experimental setup and methods

The colloidal suspension of NPs in the matrix precursor is injected in the plasma as an aerosol by an atomizer as described by Fanelli *et al.*^[83] It acts as a filter in size thanks to wall impact effects. The suspension is placed under magnetic stirring all along the experiment to avoid NPs sedimentation. Deposition is performed during 20 min on a silicon substrate placed on the lower electrode. The total flow of Ar is 5 L.min⁻¹ (1.1 L.min⁻¹ within the atomizer and 3.9 L.min⁻¹ for the dilution). The matrix precursor is IPA and the TiO₂ NPs are 20 nm diameter type T805 from Evonik[®]. There is 1% in weight of TiO₂ in IPA and 0.2 g.min⁻¹ is injected in the plasma.

IV-4. TAILORED WAVEFORM OF DBD TO MONITOR COMPOSITE THIN FILM MORPHOLOGY

The droplets are evaporated before the plasma, which induces the aggregation of TiO₂ NPs enclosed in the same droplet. The size of the NPs aggregates ranges between 100 nm and a few micrometers.

The schematic representation of the discharge cell is presented in **Figure IV-15 a**. Two plane parallel electrodes, covered by a dielectric layer, are placed into a closed vessel. The argon flow containing the TiO₂ NPs aggregates and the IPA vapor is injected into the 2 x 40 mm² gap. Once injected, the gas is guided by two quartz bars until its aspiration on the opposite side of the plasma. The gas mean residence time in the plasma zone is 38.ms. The plasma is generated between the two electrodes covered by a dielectric layer by applying a high amplitude sinusoidal voltage (HV) to the top electrode while the bottom one is grounded. HV is issued from a low frequency signal generator (Agilent 33220) using FSK modulation and an audio amplifier (Crest CC4000) connected to an up voltage transformer (Boige et Vignal). The transformer is designed to operate from 1 to 10 kHz with a voltage ranging from 1 to 15 kV.

Figure IV-15 b presents one cycle of a typical FSK high voltage waveform applied to the electrodes. Frequency-Shift Keying is a method for transmitting digital signals. The two binary states, logic 0 (low) and 1 (high), are each represented by an analog waveform. Logic 0 is represented by a wave at a specific frequency and logic 1 is represented by a wave at a different frequency. FSK is defined by 4 parameters: the FSK frequency ($f_{FSK} = 1/T_{FSK}$), with T_{FSK} the period of the binary signal, the frequency associated to the logic state 1 (f_H) called high frequency, the frequency associated to the logic state 0 (f_L) called the low frequency and their duty cycle (DC) defined as $T_{OnFSK}/(T_{FSK})$: the higher is the DC, the longer is f_H applied.

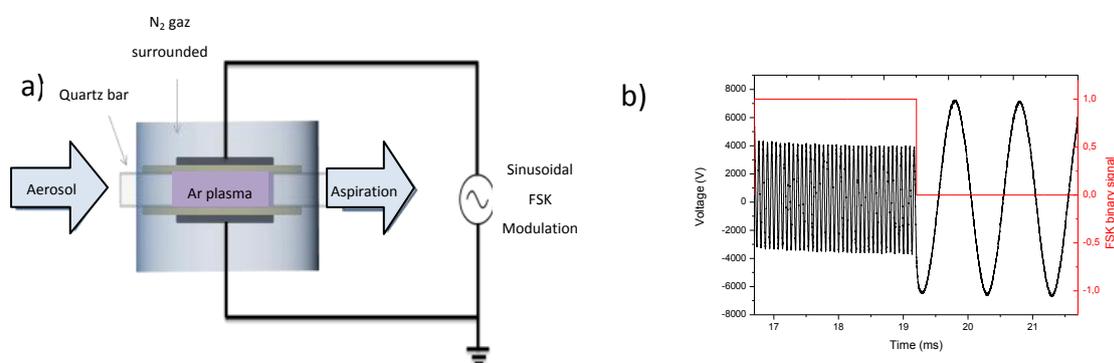


Figure IV-15 : a) *Schematic representation of the discharge cell and b) One cycle of a FSK modulation waveform applied onto the electrodes: the FSK frequency (f_{FSK}) is 200 Hz, the high frequency (f_H) 15 kHz, the low frequency (f_L) 1 kHz and the duty cycle (DC) is 50%*

CHAPITRE IV : FRÉQUENCE DE LA DBD ET MORPHOLOGIE DE LA COUCHE MINCE

The values of the high and the low frequencies were chosen according to a previous study taking into account the possibilities allowed by the experimental set up. ^[232]

On one hand, our previous study shows that for given conditions and thin film precursors, the high frequency should be larger than 10 kHz to ensure a thin film deposition from IPA and the low frequency, lower than 1 kHz to ensure an efficient transport of the NPs to the surface. On the other hand, due to the characteristics of the high voltage transformer, the frequency values allowing to produce a voltage high enough to turn on the plasma lie between 0.5 kHz and 15 kHz. Therefore, the high frequency value is set at 15 kHz while the low frequency is usually set at 1 kHz even though it can be varied from 0.5 to 3 kHz. In all cases, the amplitude of the low frequency voltage is 7 kV while that of the high frequency is 3.5 kV. This difference is due to the high voltage transformer characteristics. The corresponding power of the 15 and 1 kHz discharges is 0.73 ± 0.04 and 0.18 ± 0.03 W.cm⁻² respectively.

Taking into account the numerous possibilities of the FSK mode, three sets of experimental conditions are considered. They are summarized in **Table IV-3** for the first and the second sets and in **Table IV-4** for the third one:

- For the first set of experiments, the varying parameter is the duty cycle while f_{FSK} is constant and equal to 200 Hz. Five different DCs are used: 0%, 20%, 50%, 80% and 100%. As f_{FSK} is constant, the number of low and high frequency cycles on each FSK cycle changes in an opposite way. T_{FSK} is 5 ms. On average, the precursor undergoes 7.7 FSK cycles when traveling along the discharge.
- The second set of experiments also compares different DC but the low frequency is always applied over 2.5 ms per FSK cycle. Therefore to achieve DC values of 40%, 50% and 60% the f_{FSK} and the duration over which the high frequency per FSK cycle, t_{fH} , is applied are changed
- For the third set of experiments the low frequency value is the varying parameter. It changes from 0.5 kHz to 3 kHz. The DC is set at 20% and f_{FSK} at 200 Hz, which corresponds to durations of 4 and 1 ms over which the low and the high frequencies are applied during one FSK cycle. The number of low frequency cycles per FSK cycle ($N_{\text{Lf-FSK}}$) changes from 2 to 12.

IV-4. TAILORED WAVEFORM OF DBD TO MONITOR COMPOSITE THIN FILM MORPHOLOGY

Table IV-3 : First and second sets of values of the different FSK modulation parameters considered in this study ($f_H = 15$ kHz, $f_L = 1$ kHz): f_{FSK} : frequency of the binary FSK signal, DC: duty cycle defined as the ratio t_{fH}/T_{FSK} , t_{fH} : duration per FSK cycle other which the high frequency voltage is applied, t_{fL} : duration per FSK cycle other which the low frequency voltage is applied, N_{FSK} : number of FSK periods during the gas mean residence time in the plasma (38.4 ms), P_{FSK-fH} and P_{FSK-fL} : power of the high and low frequency discharge taking the modulation into account, P_{FSK} ($P_{FSK-fH} + P_{FSK-fL}$): total power and N_{fL} : total number of low frequency periods during the precursor residence time (38.4 ms)

	f_{FSK} Hz	DC %	t_{fH} ms	t_{fL} ms	N_{FSK}	P_{FSK-fH} (W.cm ⁻²)	P_{FSK-fL} (W.cm ⁻²)	P_{FSK} (W.cm ⁻²)	Total N_{fL}
First set	-	0	0	38.4	-	0	0.19	0.19	38.4
	200	20	1	4	7.7	0.13	0.12	0.25	30.8
	200	50	2.5	2.5	7.7	0.35	0.09	0.44	19.25
	200	80	4	1	7.7	0.59	0.03	0.62	7.7
	-	100	38.4	0	-	0.80	0	0.8	0
Second set	240	40	1.67	2.5	9.6	0.29	0.11	0.4	16
	200	50	2.5	2.5	8.0	0.36	0.10	0.46	20
	160	60	3.75	2.5	6.4	0.44	0.07	0.51	24

Table IV-4 : Third set of values for the different FSK modulation parameters ($f_H = 15$ kHz, $f_{FSK} = 200$ Hz, DC = 20%, $t_{fH} = 1$ ms and $t_{fL} = 4$ ms). With N_{fL-FSK} , the number of periods of low frequency period per FSK cycle. P_{FSK-fH} and P_{FSK-fL} : power of the high and low frequency discharge taking the modulation into account, P_{FSK} ($P_{FSK-fH} + P_{FSK-fL}$): total power and Total N_{fL} corresponding to the total number of low frequency periods during one precursor residence time (38.4 ms)

	f_L kHz	N_{fL-FSK}	P_{FSK-fH} (W.cm ⁻²)	P_{FSK-fL} (W.cm ⁻²)	P_{FSK} (W.cm ⁻²)	Total N_{fL}
Third set	0.5	2	0.13	0.06	0.19	15.4
	1	4	0.13	0.12	0.25	30.7
	2	8	0.13	0.24	0.37	61.4
	3	12	0.13	0.36	0.49	92.2

IV-4-3 Results and discussion

IV-4-3-a) Effect of FSK parameters on the NPs deposition

Figure IV-16 shows the drastic evolution of the coating morphology for the first set of experiment i.e. with the DC increase and constant f_{fsk} . It presents the 20 min coating deposited on a 2 inches silicon wafer and typical SEM images of the surface and cross-section of the film.

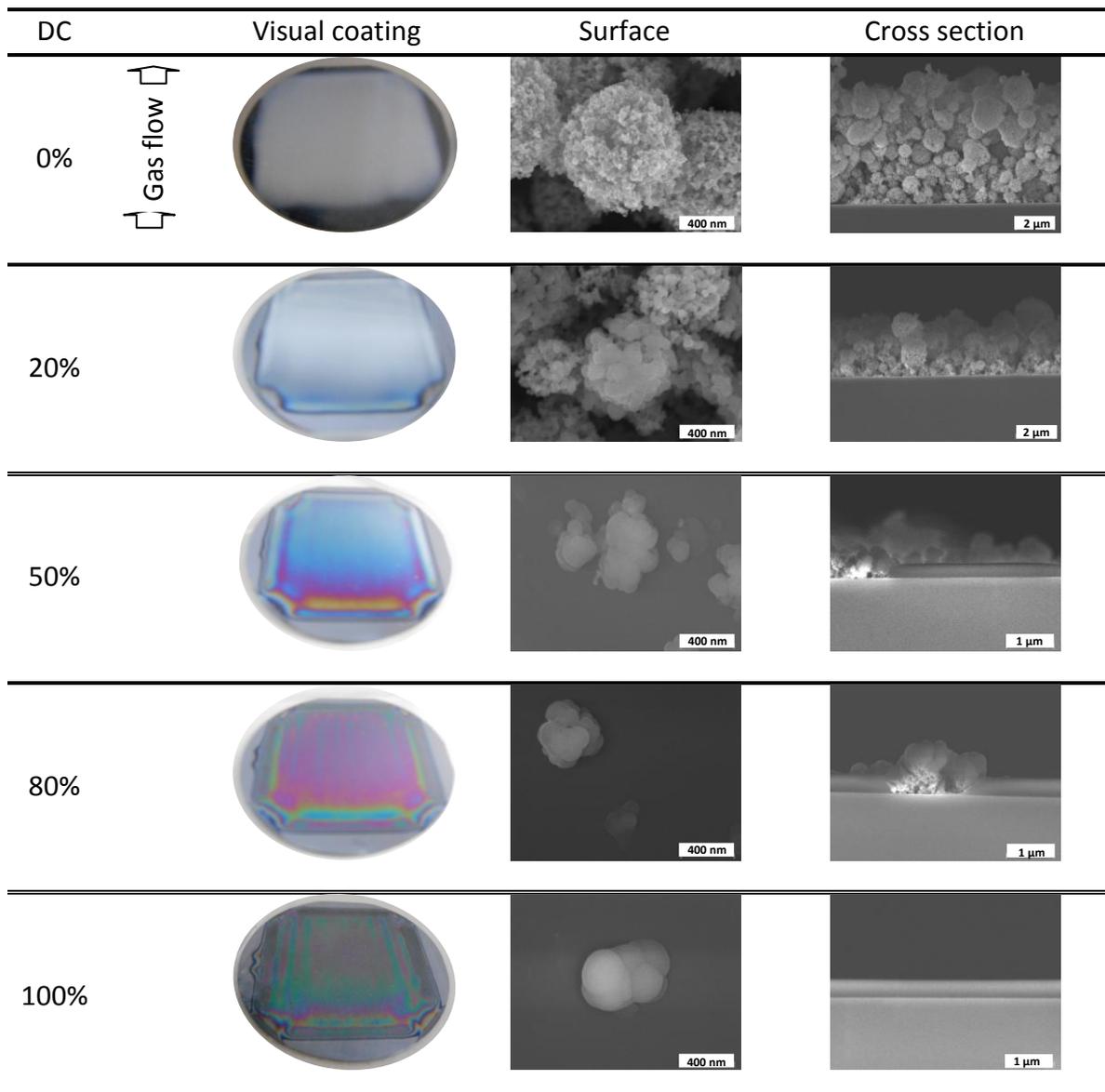


Figure IV-16 : Pictures of the 20 min coating and corresponding SEM images of the surface and cross-section obtained with the first set of parameters: DC of 0%, 20%, 50%, 80% and 100%. The white color is characteristic of the light scattering on the NPs aggregates

IV-4. TAILORED WAVEFORM OF DBD TO MONITOR COMPOSITE THIN FILM MORPHOLOGY

When the DC is equal to 0 i.e. when only f_L is applied, the coating is uniformly white, which indicates the presence of numerous NPs aggregates scattering the light. For a DC of 20% and 50%, the white zone dominates farther from the plasma entrance.

For larger DC, the thin film scatters less and less the light. The SEM images explain these differences. Various structures are observed on the SEM pictures by increasing the DC, i.e. the duration of the high frequency. When the DC is equal to 0%, a high concentration of NPs aggregates is deposited over the whole substrate. The initial 20 nm TiO_2 NPs forming the aggregates are easily observed, which shows that they are not covered by a polymer-like coating. When the DC increases, two phenomena occur. First, the NPs agglomerates are more and more coated by the polymerized layer masking the 20 nm initial size of the NPs. The well-defined structure starts to blur for a DC of 20% and it completely vanishes at a DC from 50% and beyond. Second, the NPs concentration decreases. Indeed, the substrate is fully covered by the NPs from the entrance to the exit at 0% and 20% while it is only partially covered at 50% or beyond. This is illustrated in **Figure IV-17**, where the average surface coverage of the substrate determined from surface SEM images is shown as a function of the duration over which the low frequency is applied to the NPs during their transport in the plasma. The observed correlation is confirmed by the results obtained with the second set of parameters showing that this relationship is independent of the duration of each period of low frequency during one FSK cycle and of the number of time the frequency shift from 15 to 1 kHz during the residence time of NPs in the plasma.

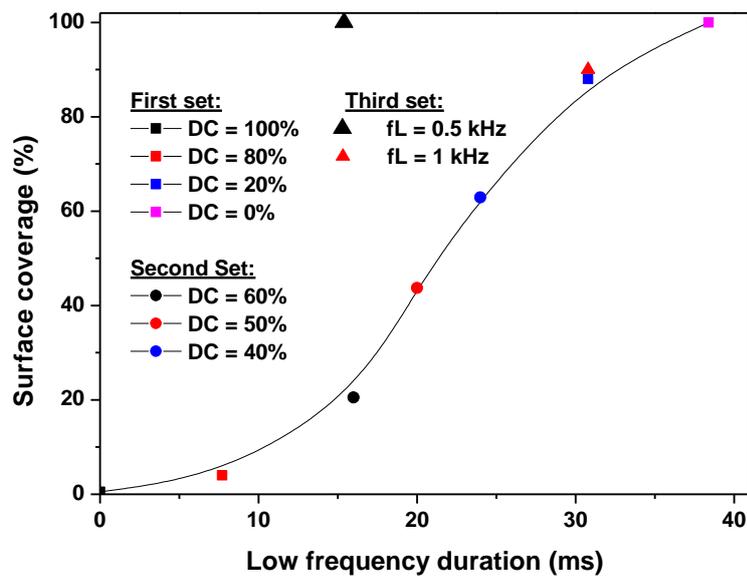


Figure IV-17 : Average surface coverage as a function of the low frequency duration during the residence time of the NPs in the plasma. The data correspond to the first set (square), second set (circle) and third set (triangle) of parameters

This observation is quite surprising, because after the first half cycle of low frequency, one could expect that the particles that would not have reached the surface yet would oscillate in the gas bulk unless diffusion pushes them towards a surface. Such an event would occur over a time scale of tens of ms and is not very significant at atmospheric pressure. Our observation also contradicts that reported in Profili & al^[225] where only half a cycle of a 1 kHz voltage is applied to fabricate nanocomposites. In their conditions, the NP oscillation is longer than the gas gap which is half of the one used in the present study. The oscillations are also longer than in our case because the voltage amplitude is larger and the size of the NPs is quite smaller (20 nm compared to about 1 μm in our study). Another difference deals with the discharge regime, namely a diffuse Townsend DBD that simultaneously charges all the NPs in contrast with our discharge, a filamentary discharge, which formed of 100 μm diameter channels that requires several cycles before the whole volume is filled. In the case of filamentary discharges, it can be assumed that the NPs aggregates are charged only when they lie within a discharge channel so that several cycles are needed to charge all the aggregates. This explains why the parameter controlling the surface coverage by the NPs is the 1 kHz cycle.

IV-4. TAILORED WAVEFORM OF DBD TO MONITOR COMPOSITE THIN FILM MORPHOLOGY

Figure IV-18 shows the water contact angles obtained using the first set of conditions as a function of the position in the plasma. The values vary from 0 to 150°, which means that the surface wettability changes from superhydrophilic to superhydrophobic. These extreme values are observed for the coatings that contain many NPs aggregates (DC = 0 or 20%), in agreement with a hierarchical nanotextured surface of hydrophilic or hydrophobic surfaces.^[237-240] The TiO₂ surface is hydrophilic while that of a polymer-like coating^[241] is hydrophobic as confirmed by the water contact angles obtained for DC 50% and 80%. In this case, the water contact angle is around 90° independently of the position. Therefore, for DC = 0%, no polymer-like coating is observed on the NPs except at the plasma exit, while for DC = 20%, the aggregates are polymer-like coated except at the plasma entrance where they are deposited before to interact with the high frequency discharge. In conclusion, the water contact angle measurements support the analysis of the SEM images. It demonstrates that the FSK modulation allows to change the surface wettability over a very broad range using the same precursor, the same discharge mode and configuration. In that sense the third set of experiment is done with the conditions where the substrate are super-hydrophobic ($f_{FSK} = 200$ Hz and DC = 20%), varying the low frequency.

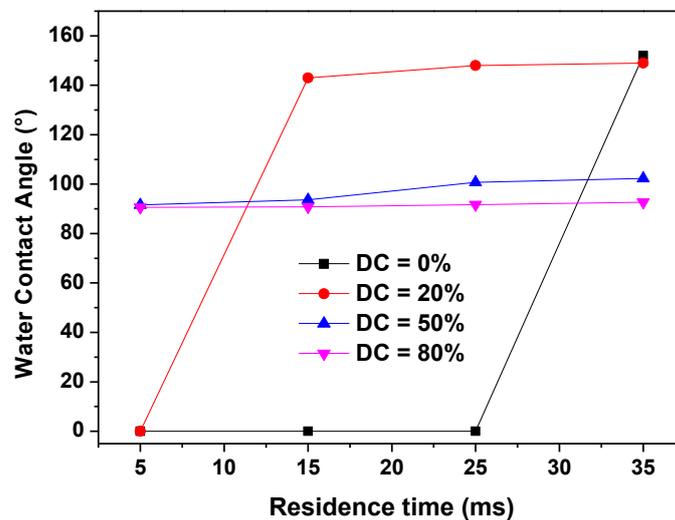


Figure IV- 18 : Water contact angle for a DC = 0% (square), DC = 20% (circle), DC = 50% (up-pointing triangle) and DC = 80% (down-pointing triangle) as a function of the position in the plasma

The aim of using a third set of parameters is to study how the oscillation amplitude of the NPs aggregates varies.

CHAPITRE IV : FRÉQUENCE DE LA DBD ET MORPHOLOGIE DE LA COUCHE MINCE

The DC is set to 20%, for which the surface is not fully NP covered at the 1 kHz low frequency. Values of f_L lower (0.5 kHz) and higher (2 and 3 kHz) than 1 kHz are compared. The effect of this frequency on the surface coverage is very important with 100% being reached at 0.5 kHz even though the low frequency is applied three times less than at 1 kHz. On the other hand, an increase of the low frequency reduces drastically the surface coverage (Figures IV-17 and IV-19). As illustrated in Figure IV-20, for f_L of 1, 2 and 3 kHz, a large variation of the size distribution of the NPs aggregates on the surface occurs. The higher is the low frequency, the smaller are the aggregates observed on the surface. This can easily be explained by the dependence of the particles oscillation amplitude on the sinusoidal voltage. The oscillation amplitude is proportional to the mobility of the particles and inversely proportional to the frequency.^[242] Therefore, at a given frequency, the particles with a higher mobility (small NPs) have a longer oscillation amplitude and consequently a better chance to reach the substrate. In the range of f_L considered, the oscillation amplitude of the NPs aggregates varies significantly as compared to the gas gap. It thus plays the role of a size filter until the oscillations of the largest NPs aggregates are equal or larger than the gas gap.

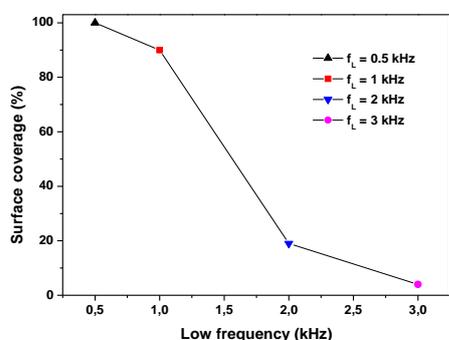


Figure IV-19 : Mean surface coverage of the substrate by the NPs as a function of the low frequency f_L value, $f_L = 0.5$ kHz (up triangle), $f_L = 1$ kHz (square), $f_L = 2$ kHz (down triangle) and $f_L = 3$ kHz (circle)

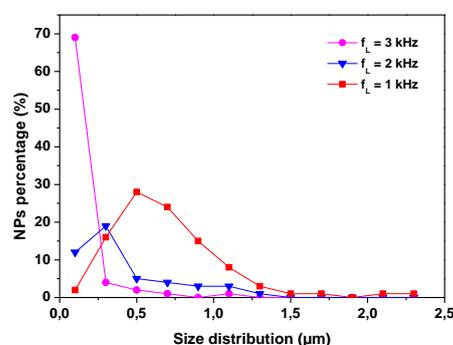


Figure IV-20 : Percentage of NPs deposited as a function of their size for $f_L = 1$ kHz (square), $f_L = 2$ kHz (down triangle) and $f_L = 3$ kHz (circle)

IV-4-3-b) Effect of parameters on the matrix deposition

The SEM image of the thin film cross-section provides the thickness of both NPs and matrix. For a DC of 0%, no matrix is deposited and only a thick but porous layer of NPs is observed. The absence of thin film polymerization is in agreement with the clearly observed 20 nm structure of the aggregates reported above. Even in the gas bulk, no IPA polymerization occurs which confirms that the polymerization rate is power-limited. Increasing the DC and thus the 15 kHz discharge power results in a thicker and thicker matrix while the NPs concentration decreases to almost zero for a DC of 100%. **Figure IV-21** shows the average growth rate of the thick layer determined from the SEM cross-section as a function of the discharge power P_{FSK} and of the power during the 15 kHz duration of the FSK cycle, $P_{\text{FSK-fH}}$ for all the experiments (See **Table IV-3** and **IV-4**).

In **Figure IV-21**, for $f_L = 1$ kHz (set 1 and 2), three trends clearly appear. Up to $P_{\text{FSK-fH}} = 0.1 \text{ W.cm}^{-2}$, no coating is observed, which means that the power is too low to efficiently dissociate IPA. Thus, in these conditions, one can consider that IPA is not affected by the plasma (like it would be with the plasma off) and that it is transported farther in the plasma by the gas flow. Between 0.1 and 0.43 W.cm^{-2} , the average growth rate varies linearly with the discharge power and saturates beyond.

This saturation can be explained by the large number of NPs trapped in the discharge when the duty cycle is high, i.e. when the high frequency duration is long. As the quantity of NPs aggregates in the gas bulk increases, the consumption of the radicals by the NPs in the gas bulk is enhanced. The NPs aggregates are coated quicker than the delay required by the radicals to diffuse to the surface. This observation is in agreement with the results of a previous study^[232] where the growth rate of films synthesized with IPA and IPA+TiO₂ are compared. In this case, a single frequency was used and the power varied by changing this frequency from 1 kHz to 50 kHz with a 50% amplitude modulation to ensure full surface coating. The observed matrix growth rates are reported in **Figure IV-21** (stars for IPA and hexagons for IPA+TiO₂) for comparison with the present results. The threshold at about 0.1 W.cm^{-2} is also observed together with the linear increase. The slope is slightly lower when NPs are injected, which is attributed to the radical consumption by the NPs in the gas bulk.

CHAPITRE IV : FRÉQUENCE DE LA DBD ET MORPHOLOGIE DE LA COUCHE MINCE

The similarity between these results and those obtained in the FSK mode for the 1 kHz low frequency is remarkable when considering the power of the 15 kHz DBD $P_{\text{FSK-fH}}$ rather than the total power P_{FSK} . This emphasizes that operating with a low frequency of 1 kHz is equivalent to operating with the discharge off for the deposition of the matrix as this frequency lead to a negligible IPA dissociation. To summarize, with the FSK voltage, even if the plasma is always on, from the IPA and NPs point of view, it plays the same role as a double amplitude modulation because the IPA is not (or is slightly) decomposed by the low frequency plasma. IPA is transported farther in the plasma when the low frequency is applied ensuring a high concentration of IPA everywhere in the plasma. The NPs behave similarly. They are trapped in the gas when the frequency is high i.e. they are not affected by the electrical field and they are transported farther in the plasma by the gas flow. However this observation remains true as far as the power of the low frequency discharge is smaller than 0.1 W.cm^{-2} corresponding to the minimum value allowing the polymerization of IPA in the plasma. As reported by the full up-pointing triangle in **Figure IV-21** for the third set of experiments, the high frequency power is constant and equal to 0.13 W.cm^{-2} while the average growth rate varies from 1 to 15 nm.min^{-1} . This means that the high frequency power is not solely responsible of IPA decomposition. The increase of the low frequency from 1 to 3 kHz leads to an increase of the low frequency power from 0.12 to 0.36 W.cm^{-2} (**Table IV-1**). These values are greater than the IPA polymerization power threshold so that they yield decomposition. In this case, the power that needs to be considered to evaluate the growth rate is not limited to the high frequency power but is rather the sum of the high and low frequency powers, P_{FSK} , as represented by the open symbols in **Figure IV-21**.

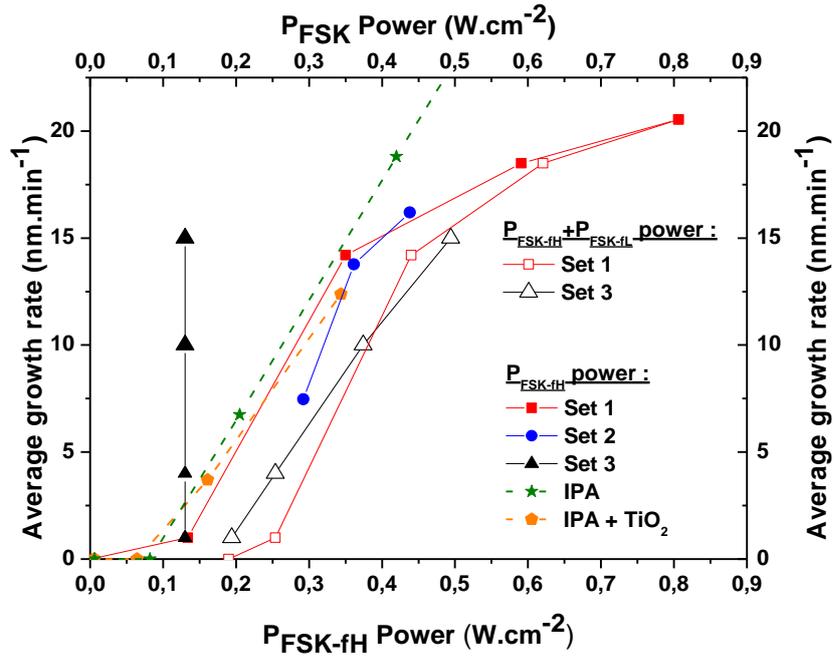


Figure IV-21 : Full symbols, average growth rate as a function of the power when the high frequency is applied with power P_{FSK-fH} . The data were obtained for the first set (square), second set (circle), third set (up-pointing triangle) of conditions, for IPA alone (star) and for IPA+TiO₂ (hexagon). Open symbols, average growth rate as a function of the sum of high and low frequencies power P_{FSK} , first set (open square) and third set (up-pointing open triangle)

At 3 kHz, the matrix growth rate reach more than 15 nm.min⁻¹ and the size of the NPs deposited are lower than 250 nm as reported in **Figure IV-21**. In this condition, as it shown in the **Figure IV-22**, it's possible to deposited a nanocomposite thin film.

In that sense, the nanocomposite thin film deposited take benefits of the realization of a NPs size filter and a sufficient matrix growth rate with the FSK modulation $f_{FSK} = 200$ Hz, $f_{fH} = 15$ kHz, $f_{fL} = 3$ kHz and DC = 20% by only using the DBD parameters and without acting in the suspension itself (functionalization).

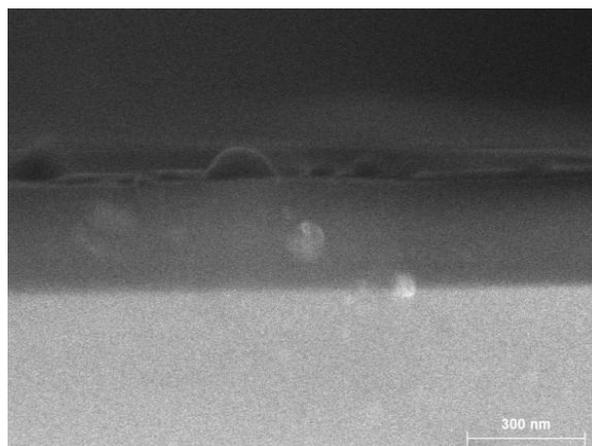


Figure IV-22 : SEM cross-section of the nanocomposite deposited with $f_{FSK} = 200$ Hz, $f_{fH} = 15$ kHz, $f_{fL} = 3$ kHz and DC = 20%

IV-4-4 Conclusion

A FSK driven filamentary DBD was used to control the NPs content in the matrix for a composite thin film grown from a suspension of TiO₂ NPs in isopropanol, a polymerizable liquid. The interest of the FSK mode is that it easily allows to modulate two frequencies simultaneously. SEM images and wettability measurements show that the FSK voltage controls the NPs density and the matrix thickness. By only applying a low percentage (20%) of high frequency, the coating changes from superhydrophilic to superhydrophobic, taking benefit of the high surface roughness of the as-deposited NPs and of the IPA polymerization. The FSK mode should alternate two sinusoidal voltages over a time scale shorter but close to the gas residence time in the plasma. The voltage of the lower frequency should allow a significant oscillation of the particles as compared to the gas gap while that of the higher frequency should be high enough to ensure the significant polymerization of the liquid. Moreover, increasing the low frequency can be beneficial because it helps to select NPs of small size on the substrate and to increase the power discharge during the low frequency so that IPA polymerization is facilitated. Finally, varying the duty cycle of the two frequencies, a feature easy to achieve and to precisely monitor in the FSK mode, allows to control the NPs content in the matrix. At a given frequency, the NPs deposited concentration depends on the number of low frequency periods that are applied and the matrix thickness depends on the high frequency discharge power provided the low power is low enough to prevent IPA polymerization.

CONCLUSION

Il est vrai que l'augmentation de fréquence permet d'augmenter la puissance. En effet, les observations MEB ont permis de montrer qu'à partir d'une fréquence de 10 kHz une couche mince croit, le précurseur d'IPA est décomposé. Cette observation est d'autant plus vraie que la fréquence est haute. En contrepartie, cette augmentation de fréquence n'est pas bénéfique pour déposer les NPs.

En dessous d'une fréquence de 1 kHz, les NPs se déposent facilement sur le substrat. Si aucune manipulation supplémentaire n'est faite, les NPs se déposent préférentiellement en entrée de plasma et leur concentration tend à diminuer au fur et à mesure du plasma. Pour une fréquence de 10 kHz, la concentration en NPs chute drastiquement. La modélisation a permis de montrer que l'oscillation des NPs dans le plasma était principalement due à leur charge, mais aussi à la fréquence et à leur mobilité. Plus la fréquence est faible, plus les NPs ont une amplitude d'oscillation importante, plus la probabilité qu'elles atteignent le substrat est grande.

Une manière de garantir le dépôt de NPs et ce quelle que soit la fréquence, est de moduler en amplitude le plasma. Dans cette modulation, il s'agit de couper l'excitation durant un temps défini. Ce temps off permet aux NPs de diffuser vers la surface. Ainsi à l'alternance de tension suivante, les NPs se retrouvent plus près de la paroi et les probabilités qu'elles se déposent sont augmentées. Ainsi, même avec une fréquence de 50 Hz, les NPs sont déposées. Néanmoins le contrôle de la croissance de la matrice et du dépôt de NPs sont couplés à la fréquence et une seule fréquence n'est pas suffisante pour permettre le dépôt d'un nanocomposite.

Cependant, il existe une autre modulation qui permet de coupler deux fréquences. La modulation FSK. Cette modulation a pour but d'alterner deux fréquences en choisissant la durée d'application de chacune ainsi que la fréquence de répétition. Quelles que soient les NPs, une fréquence faible de l'ordre du kHz doit être appliquée pour que les NPs se déposent, et suivant le précurseur choisi une fréquence plus importante doit être considérée. Dans le cas de l'IPA, une fréquence au minimum de 10 kHz doit être appliquée. Grâce à cette modulation, il est possible de contrôler indépendamment le dépôt des NPs de celui de la matrice pour créer un nanocomposite.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La nécessité grandissante d'avoir des couches minces répondant simultanément à plusieurs critères a amené la communauté scientifique à réfléchir à la possibilité de coupler ces différentes propriétés en une seule et même couche mince. Outre la superposition de couches minces, il existe un moyen simple pour arriver à cet objectif. Il s'agit d'ajouter des NPs dans une matrice pour faire des couches minces nanocomposites.

Parmi les différentes technologies offrant la possibilité de réaliser des dépôts de couches minces nanocomposites, les procédés plasmas présentent de nombreux avantages. Ils permettent de déposer une large gamme de matériaux sur différents substrats tout en étant respectueux de l'environnement. En effet, les procédés plasmas présentent des vitesses de dépôts élevées et produisent peu d'effluents gazeux. Les travaux sur le dépôt de nanocomposites par plasma sont en pleine expansion. Néanmoins, ils sont souvent réalisés à basse pression ce qui représente un frein au développement à l'échelle industrielle. En effet, l'utilisation de la basse pression amène à la mise en place d'un système capable de réaliser le vide, engendrant des coûts élevés. Coûts auxquels il faut ajouter le temps de chargement et déchargement (traitement par lots). L'enceinte sous vide rend donc impossible l'insertion dans une chaîne de production. Il en ressort la nécessité de développer des systèmes capables de fonctionner à la pression atmosphérique. Parmi les plasmas à la pression atmosphérique, les DBDs sont à la base de procédés robustes capables de répondre à des conditions d'utilisation telles que le traitement de substrats sensibles à la température comme les polymères, fragiles comme des tissus vivants ou qui dégazent comme le bois, procédés produisant peu d'effluents gazeux. Ce mode de génération de plasmas froids à la pression atmosphérique est déjà utilisé pour le dépôt de couches minces denses ou poreuses. La voie la plus explorée pour réaliser des composites consiste à prendre comme précurseur des NPs présynthétisées et un liquide polymérisable.

De ce fait, la stratégie adoptée dans ce travail de thèse consiste en l'étude de la morphologie des dépôts et du transport des NPs dans un plasma froid de type décharge à barrière diélectrique à la pression atmosphérique dans lequel des NPs présynthétisées et un précurseur sont injectés. Le choix s'est porté sur l'utilisation de NPs présynthétisées de type semi-conductrice TiO_2 , fonctionnalisées avec du octylsilane, de 20 nm de diamètre.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ces NPs sont mises en suspension dans un liquide polymérisable dont le choix peut être guidé par les paramètres d'Hansen qui définissent l'affinité entre les NPs et le solvant de sorte que la suspension résultante soit stable. Le précurseur de la matrice choisi dans cette étude est l'isopropanol dont la polymérisation plasma forme une couche polymère-like qui a un grand contraste chimique par rapport au TiO₂. Une attention particulière a été portée à la méthode de réalisation de l'aérosol. L'utilisation de NPs en suspension nécessite d'utiliser un aérosol obtenu à partir d'un système pneumatique plutôt qu'un système à ultrasons. Le nébuliseur et l'atomiseur ont été retenus. Dans le cas du nébuliseur, une chambre de nébulisation a été ajoutée pour éliminer les plus grosses gouttelettes.

Compte tenu des taux élevés de précurseurs utilisés, la décharge est filamentaire. Néanmoins, elle ne conduit pas à la formation d'agrégats de NPs. Les agrégats qui sont observés résultent de l'évaporation du liquide des gouttelettes qui implique l'agrégation de toutes les NPs contenues dans la gouttelette. Dans tous les cas, les NPs sont introduites dans le plasma sous forme d'agrégats dont le diamètre varie de 20 nm à quelques micromètres.

Au vue de la dispersion en taille des agrégats et la nature des NPs, le choix de la méthode d'analyse en vol des NPs s'est porté vers la diffusion de la lumière plutôt que celui de l'absorption par des NPs métalliques. L'analyse de la diffusion de la lumière d'un laser à 405 nm effectuée dans un plasma de N₂ à 2 kHz, corrélée à l'analyse chimique du dépôt et à l'observation de sa morphologie a montré que la chambre de nébulisation de type cyclonique conduit à un dépôt dont la longueur augmente avec le flux du gaz vecteur alors qu'avec une chambre de nébulisation de type Scott la longueur du dépôt est indépendante du flux. Le dépôt couvre toujours l'ensemble du substrat. De plus, la concentration en Ti mesurée par XPS sur le substrat avoisine les 20%. Il est à noter que dans ce cas, la matrice est plus oxydée. Une explication possible est une augmentation de la proportion de Ti induite par la gravure du carbone par de l'oxygène en impureté. Une corrélation forte entre l'intensité diffusée et la concentration en NPs déterminée par XPS a pu être établie ouvrant la voie vers un diagnostic in situ.

Cependant, dans ces conditions plasmas (2 kHz avec N₂), le dépôt est très poreux. La matrice ne peut être observée ce qui est attribué à la faible puissance mise en jeu dans ces conditions plasma. Une façon efficace d'augmenter la puissance dans les DBD consiste à augmenter la fréquence.

Les moyens expérimentaux ne nous permettant pas d'augmenter la fréquence dans l'azote, l'étude a été poursuivie dans l'argon. Le volume de la suspension injectée avec le nébuliseur et la seringue étant beaucoup trop faible pour envisager des temps de dépôt longs, notre choix s'est porté, pour cette partie de l'étude, sur l'injection de la suspension avec l'atomiseur. Bien que dans le cas d'un plasma en Ar la puissance soit inférieure à celle d'un plasma N₂, les premières expériences ont été menées avec une fréquence de 1 kHz, proche de celle de N₂. Ceci a permis de valider que la morphologie du dépôt ne change pas avec le gaz vecteur. En effet le dépôt est constitué de NPs, mais aucune matrice n'est déposée lorsque la fréquence est faible. Par ailleurs, lors de l'augmentation de la fréquence jusqu'à 10 kHz, la quantité de NPs déposée sur le substrat diminue drastiquement jusqu'à la quasi-disparition pour des valeurs de fréquence supérieure à 25 kHz. Pour ces valeurs de fréquence, un dépôt de couleur bleuté est visible, validant la polymérisation du précurseur dans la décharge et le dépôt de matrice.

L'absence de NPs dans les dépôts haute fréquence est expliquée sur la base du calcul de la trajectoire de NPs, réalisée à partir de la détermination des forces qui contrôlent le transport des agrégats de NPs. Le flux de gaz pousse les NPs parallèlement aux électrodes de l'entrée à la sortie du plasma alors que la force électrostatique les fait osciller d'une électrode à l'autre. Si l'amplitude d'oscillation est significative par rapport au gap, cette force participe à leur transport vers le substrat. Cette amplitude est définie par la charge des agrégats de NPs et l'amplitude et la fréquence de la tension appliquée sur les électrodes pour générer la décharge. Au-delà d'une fréquence de coupure comprise entre 1 et 10 kHz, l'amplitude d'oscillation des agrégats de NPs est faible comparée au gap et les NPs sont piégées dans le gaz. Lorsque l'amplitude d'oscillation est inférieure au gap, le point d'entrée de la particule et la phase de la tension à cet instant sont importants. Les résultats expérimentaux obtenus avec une DBD filamentaire modulée montrent que contrairement à ce qui est observé dans une décharge homogène, les NPs ne dérivent pas toutes vers une paroi en un cycle. Plus le nombre de cycles de tension est élevé plus le nombre de NPs à la surface augmente. L'explication proposée est que les agrégats de NPs doivent interagir avec une microdécharge pour être chargés et réagir au champ électrique. Comme les microdécharges se développent aléatoirement dans l'espace interélectrode et ne remplissent pas tout le volume interélectrodes à chaque alternance de la tension, il faut plusieurs cycles pour que tous les agrégats soient chargés.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Un autre point est que la fréquence de coupure dépend de la taille des agrégats. Plus l'agrégat est petit plus sa fréquence de coupure est élevée. Ainsi, dans la zone proche de la fréquence de coupure, il est possible de filtrer les gros agrégats. Plus la fréquence augmente, plus la taille des agrégats déposés diminue.

La modulation en amplitude du plasma, c'est-à-dire l'alternance de période où la décharge est allumée et éteinte, induit le transport de NPs sur le substrat, quelle que soit la fréquence. En effet, un champ résiduel, dû à la charge des diélectriques, est appliqué sur le gaz lorsque la tension sur les électrodes s'annule. Même pour une fréquence de 50kHz, des NPs sont incluses dans le dépôt. Leur concentration reste relativement faible, mais elles sont présentes. La modulation en amplitude présente l'avantage d'homogénéiser le dépôt sur toute la surface de l'échantillon en permettant aux précurseurs d'être transportés par le flux de gaz plus loin dans la zone de décharge sans être modifiés par l'interaction avec le plasma. En revanche, elle diminue la puissance de la décharge et donc la polymérisation du précurseur liquide. Dans les conditions étudiées, la matrice ne se dépose que si la fréquence est supérieure à 10 kHz. Pour une fréquence de 1 kHz, le dépôt est essentiellement composé par des NPs. Pour une fréquence de 50 kHz, c'est le dépôt de la matrice qui domine.

Avec la modulation en amplitude, il n'est pas possible de découpler la croissance de la matrice du dépôt de NPs. En revanche, la différence entre les fréquences adaptées au dépôt de NPs et de la matrice nous a permis de trouver une solution pour dissocier la polymérisation du précurseur liquide et l'inclusion des NPs, tout en réalisant un dépôt uniforme. Elle consiste non plus à moduler une seule fréquence, mais à moduler deux fréquences en gardant la décharge toujours allumée.

Nous avons montré que ce concept est facilement mis en œuvre en utilisant le mode FSK (Frequency Shift Keying) du générateur basse fréquence. Cette solution simple ouvre un large champ de possibilités. Elle permet de choisir les deux fréquences, leur durée d'application et la fréquence de répétition de cette double modulation. Il est ainsi possible d'ajuster la valeur de ces fréquences et le temps associé à chacune d'entre elles afin de contrôler au mieux les conditions de dépôt. Cette double fréquence avec les précurseurs utilisés agit comme une double modulation, la première sur les NPs et la seconde sur le précurseur.

En effet, une faible fréquence a pour effet de déposer les NPs, mais de ne pas dissocier le précurseur et inversement une forte fréquence piège les NPs dans le gaz alors que le précurseur est dissocié et la matrice croît. Avec des fréquences de 1 et 15 kHz, nous avons mis en évidence que le dépôt de NPs est étroitement relié au nombre de périodes durant lequel la fréquence de 1 kHz est appliquée alors que le dépôt de matrice est relié à la puissance durant l'application de la fréquence forte. Cette relation reste vraie si la puissance de la décharge basse fréquence est inférieure au seuil de polymérisation de l'IPA. Ainsi, en ne changeant que le temps accordé à chacune des fréquences et en gardant toutes les autres conditions identiques, il est possible de passer d'un matériau superhydrophile pour un duty cycle (DC) entre les deux fréquences de 0% à un matériau superhydrophobe pour un DC de 20% en tirant profit de la polymérisation ou non de l'IPA et de la structuration hiérarchique micro/nano de la surface.

L'obtention d'un matériau aux propriétés contrôlées réside dans le choix des différents paramètres de la double modulation FSK. Pour la fréquence faible, un choix judicieux peut être effectué en trouvant le seuil en fréquence pour lequel seuls les plus petits agrégats se déposent. Dans notre étude une fréquence faible de 3 kHz semble idéale pour réaliser un filtre en taille. La fréquence forte quant à elle doit être choisie de sorte qu'elle délivre une puissance suffisante pour décomposer le précurseur. Le rapport cyclique quant à lui doit être ajusté pour obtenir une concentration plus ou moins forte de NPs sur le substrat. La fréquence de répétition de la modulation FSK doit être choisie de façon à garantir l'homogénéité du dépôt sur l'ensemble du substrat.

Ainsi, cette thèse exploratoire ouvre la voie à un nouveau mode de dépôt de couches minces composites de morphologie contrôlée. Le prochain verrou à lever est d'éviter l'agrégation des NPs. Ce verrou a été levé pour des précurseurs particuliers, une alternative pourrait aussi être de synthétiser les NPs en ligne et d'utiliser le gaz vecteur pour les transporter jusqu'à la zone de dépôt.

Le précurseur que nous avons utilisé dans cette étude n'est pas le précurseur le plus approprié pour réaliser des couches minces protectrices du bois avec un semi-conducteur comme le TiO_2 qui absorbe les UV. Néanmoins, son faible taux de polymérisation nous a permis de mettre en évidence deux seuils de fréquences et de comprendre comment favoriser indépendamment la croissance de la matrice ou l'inclusion de NPs.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Pour la suite des études, il serait intéressant de changer de précurseur. Les précurseurs de type TEOS ou encore HMDSO pour la réalisation de couches minces de type SiO_x présenteraient de meilleures perspectives en termes d'application en réalisant une couche d'oxyde de silicium barrière à l'humidité. Cependant, l'utilisation de ce type de solvant nécessite de fonctionnaliser les NPs de TiO_2 afin que ces dernières soient stables dans le solvant. Des résultats préliminaires d'une nouvelle thèse du laboratoire PROMES-CNRS ont permis de montrer que des NPs de SiO_2 ajoutées à de l'Ethyl-lactate présentent des résultats prometteurs pour l'utilisation d'une suspension colloïdale stable. La suspension réalisée avec 1% de SiO_2 dans l'Ethyl-lactate apparaît comme transparente garantissant ainsi la stabilité et l'homogénéité de cette suspension.

Une autre alternative serait d'utiliser des fréquences plus éloignées et de les appliquer simultanément. Par exemple, une décharge radiofréquence, de 13,56 MHz pour le dépôt dont l'avantage est de générer une décharge homogène indépendamment de la composition du gaz, en appliquant simultanément une tension basse fréquence comme une polarisation qui conviendrait pour contrôler la dérive des NPs vers la surface.

ANNEXE 1

Article 1: Brunet P., Rincón R., Margot J., Massines F. and Chaker M. "**Deposition of homogeneous carbon-TiO₂ composites by atmospheric pressure DBD**", *Plasma Process Polym* **2016**, DOI: 10.1002/ppap.201600075

Article 2: Brunet P. Rincón R. Martinez J-M. Matouk Z. Fanelli F. Chaker M. and Massines F. "**Control of composite thin film made in an Ar/isopropanol/TiO₂ nanoparticles Dielectric Barrier Discharge by the excitation frequency**", *Plasma Process Polym*, **2017**, DOI: 10.1002/ppap.201700049

Article 3: Brunet. P, Rincon, R, Matouk. M, Chaker, M. and Massines, F., «**Tailored waveform of Dielectric Barrier Discharge to monitor composite thin film morphology.**»

Dans la répartition de la durée de la thèse, l'auteur à commencé sa thèse au laboratoire PROMES-CNRS pendant une durée de 8 mois. Ensuite, il est parti au Canada à l'INRS-EMT pendant une durée de 1 an et 4 mois dont les résultats ont fait l'objet de l'**Article 1**. Il est ensuite rentré en France au laboratoire PROMES-CNRS, où les résultats ont fait l'objet des **Articles 2 et 3**.

Dans le cas de tous les articles présentés, l'auteur a effectué la prise de toutes les données dans les 2 laboratoires (PROMES-CNRS et INRS-EMT) et en collaboration avec la plateforme d'analyse de l'université de Montpellier 2. Il a réalisé l'analyse de ces données ainsi que la rédaction du premier jet et des corrections des articles.

Des collaborations ont été mises en place, au sein du laboratoire PROMES-CNRS, où le modèle analytique présenté dans le deuxième article a été développé par J.M Martinez.

Les mesures Infra Rouge à Transformé de Fourier présentées dans le deuxième article ont été effectuées à l'université de Bari par F.Fanelli. L'atomiseur a été mis en place avec l'aide de F.Fanelli au laboratoire PROMES-CNRS.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Nakaya M., Uedono A. Hotta A. "Recent Progress in Gas Barrier Thin Film Coatings on PET Bottles in Food and Beverage Applications", *Coatings* **2015**, 5, 987.
- [2] Morent R., De Geyter N., Verschuren J., De Clerck K., Kiekens P. Leys C. "Non-thermal plasma treatment of textiles", *Surf. Coat. Technol.* **2008**, 202, 3427.
- [3] Taga Y. "Recent progress of thin film technology in the automobile industry", *Surf. Interface Anal.* **1994**, 22, 149.
- [4] Vallade J., Pouliquen S., Lecouvreux P., Bazinette R., Hernandez E., Quoizola S. Massines F. "a-SiNx:H Antireflective And Passivation Layer Deposited By Atmospheric Pressure Plasma", *Energy Procedia* **2012**, 27, 365.
- [5] Levasseur O., Stafford L., Gherardi N., Naudé N., Blanchard V., Blanchet P., Riedl B. Sarkissian A. "Deposition of Hydrophobic Functional Groups on Wood Surfaces Using Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge in Helium-Hexamethyldisiloxane Gas Mixtures", *Plasma Process Polym* **2012**, 9, 1168.
- [6] Gherardi N. Massines F. "Mechanisms controlling the transition from glow silent discharge to streamer discharge in nitrogen", *Ieee Transactions on Plasma Science* **2001**, 29, 536.
- [7] Favia P., Pignatelli D., Dilecce G., Pistillo B. R., Nardulli M. Gristina R. "Stimulating living cells with air DBD plasma", *MRS Proceedings* **2012**, 1469.
- [8] Alenezi M. R., Henley S. J., Emerson N. G. Silva S. R. P. "From 1D and 2D ZnO nanostructures to 3D hierarchical structures with enhanced gas sensing properties", *Nanoscale* **2014**, 6, 235.
- [9] Amalvy J. I., Percy M. J., Armes S. P. Wiese H. "Synthesis and Characterization of Novel Film-Forming Vinyl Polymer/Silica Colloidal Nanocomposites", *Langmuir* **2001**, 17, 4770.
- [10] Xiong H.-M., Zhao X. Chen J.-S. "New Polymer-Inorganic Nanocomposites: PEO-ZnO and PEO-ZnO-LiClO₄ Films", *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, 10169.
- [11] Zukowski P., Koltunowicz T. N., Bondariev V., Fedotov A. K. Fedotova J. A. "Determining the percolation threshold for (FeCoZr)_x(CaF₂)_(100-x) nanocomposites produced by pure argon ion-beam sputtering", *J. Alloys Compd.* **2016**, 683, 62.
- [12] Niihara K. "New Design Concept of Structural Ceramics Ceramic Nanocomposites", *J. Ceram. Soc. Jpn.* **1991**, 99, 974.
- [13] Barber A. H., Lu D. Pugno N. M. "Extreme strength observed in limpet teeth", *Journal of The Royal Society Interface* **2015**, 12.
- [14] Rousseau M., Lopez E., Stempfélé P., Brendlé M., Franke L., Guette A., Naslain R. Bourrat X. "Multiscale structure of sheet nacre", *Biomaterials* **2005**, 26, 6254.
- [15] Rigbi Z. In *Properties of Polymers*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1980, 10.1007/3-540-10204-3_2, p 21.
- [16] Iijima S. "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature* **1991**, 354, 56.
- [17] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T. Kamigaito O. "Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid", *J. Mater. Res.* **1993**, 8, 1185.
- [18] Dimigen H. Hubsch H.; Google Patents: "Carbon-containing sliding layer", 1985.
- [19] Juknius T., Ružauskas M., Tamulevičius T., Šiugždinienė R., Juknienė I., Vasiliauskas A., Jurkevičiūtė A. Tamulevičius S. "Antimicrobial Properties of Diamond-Like Carbon/Silver Nanocomposite Thin Films Deposited on Textiles: Towards Smart Bandages", *Materials* **2016**, 9, 371.
- [20] Qureshi A. T., Monroe W. T., Lopez M. J., Janes M. E., Dasa V., Park S., Amirsadeghi A. Hayes D. J. "Biocompatible/bioabsorbable silver nanocomposite coatings", *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 120, 3042.

- [21] Xia W., Song J., Meng Z., Shao C. Keten S. "Designing multi-layer graphene-based assemblies for enhanced toughness in nacre-inspired nanocomposites", *Molecular Systems Design & Engineering* **2016**, *1*, 40.
- [22] Koehler J. S. "Attempt to Design a Strong Solid", *Physical Review B* **1970**, *2*, 547.
- [23] Whitney T. M., Jiang J. S., Searson P. C. Chien C. L. "Fabrication and Magnetic Properties of Arrays of Metallic Nanowires", *Science* **1993**, *261*, 1316.
- [24] Abeles B., Sheng P., Coutts M. D. Arie Y. "Structural and electrical properties of granular metal films", *Adv. Phys.* **1975**, *24*, 407.
- [25] Keshavarz Hedayati M. Elbahri M. "Antireflective Coatings: Conventional Stacking Layers and Ultrathin Plasmonic Metasurfaces, A Mini-Review", *Materials* **2016**, *9*, 497.
- [26] Kamigaito O. "What Can Be Improved by Nanometer Composites?", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **1991**, *38*, 315.
- [27] Babar S., Mane A. U., Yanguas-Gil A., Mohimi E., Haasch R. T. Elam J. W. "W:Al₂O₃ Nanocomposite Thin Films with Tunable Optical Properties Prepared by Atomic Layer Deposition", *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 14681.
- [28] Sahoo M., Dhara T. M. S., Dash S. Tyagi A. K. In *International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology (ICONSET 2011)"Ultrasonic spray pyrolytic synthesis and characterisation of ZnO-TiO₂ nanocomposite thin films"*, 2011, 10.1109/ICONSET.2011.6167962, p 235.
- [29] Walock M., Zou Y., Lagadrillere D., Nouveau C. Stanishevsky A. V. In *54th Society of Vacuum Coaters Annual Technical Conference; Society of Vacuum Coaters:"W-Cr-C-N Nanocomposite Thin-Film Coatings via Reactive Magnetron Sputtering"*, United States, 2011; Vol. -, p 9p.
- [30] Eriksson A. O., Zhu J., Ghafoor N., Jensen J., Greczynski G., Johansson M. P., Sjölen J., Odén M., Hultman L. Rosén J. "Ti-Si-C-N thin films grown by reactive arc evaporation from Ti₃SiC₂ cathodes", *J. Mater. Res.* **2011**, *26*, 874.
- [31] Sharma P., Singhal R., Vishnoi R., Agarwal D. C., Banerjee M. K., Chand S., Kanjilal D. Avasthi D. K. "Effect of Ag Ion Implantation on SPR of Cu-C₆₀ Nanocomposite Thin Film", *Plasmonics* **2017**, 10.1007/s11468-017-0559-4, 1.
- [32] Brock W. F., Krzanowski J. E. Leuchtner R. E. "Nanocomposite Thin Films of Transition Metal Carbides Fabricated Using Pulsed Laser Deposition", *MRS Proceedings* **2011**, 457.
- [33] Sanchez C., Belleville P., Popall M. Nicole L. "Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market", *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 696.
- [34] Zou H., Wu S. Shen J. "Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications", *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3893.
- [35] Iler R. K. *The chemistry of silica, solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*, 1979.
- [36] Errotabehere X., "Nouveaux revêtements hybrides élaborés par voie sol-gel pour la protection de substrats ligno-cellulosiques : étude des microstructures et des propriétés mécaniques surface", 2012.
- [37] Surivet F., Lam Thanh M., Pascault J. P. Pham Quang T. "Organic-inorganic hybrid materials. 1. Hydrolysis and condensation mechanisms involved in alkoxy silane-terminated macromonomers", *Macromolecules* **1992**, *25*, 4309.
- [38] Suyal G., Mennig M. Schmidt H. "Effect of Glass Substrates on the Formation of Gold-Silver Colloids in Nanocomposite Thin Films", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2004**, *29*, 11.
- [39] Ali A. M., Harraz F. A., Ismail A. A., Al-Sayari S. A., Algarni H. Al-Sehemi A. G. "Synthesis of amorphous ZnO-SiO₂ nanocomposite with enhanced chemical sensing properties", *Thin Solid Films* **2016**, *605*, 277.

- [40] Eshaghi A., Pakshir M. Mozaffarinia R. "Preparation and characterization of TiO₂ sol-gel modified nanocomposite films", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, 55, 278.
- [41] Holtzinger C., Rapenne L., Chaudouët P., Berthomé G. Langlet M. "Thickness effects in naturally superhydrophilic TiO₂-SiO₂ nanocomposite films deposited via a multilayer sol-gel route", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, 64, 465.
- [42] Kermadi S., Agoudjil N., Sali S., Boumaour M., Bourgeois S. Marco de Lucas M. C. "Sol-gel synthesis of xTiO₂(100 - x)SiO₂ nanocomposite thin films: Structure, optical and antireflection properties", *Thin Solid Films* **2014**, 564, 170.
- [43] Schmidt H., Jonschker G., Goedicke S. Mennig M. "The Sol-Gel Process as a Basic Technology for Nanoparticle-Dispersed Inorganic-Organic Composites", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, 19, 39.
- [44] Chen Y., Jin L. Xie Y. "Sol-Gel Processing of Organic-Inorganic Nanocomposite Protective Coatings", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, 13, 735.
- [45] Feng W., Guo L., Liu X., Lin C., Li B. Qiang Y. "Sol-gel synthesis of TiO₂-modified nanocomposite coatings on titanium", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2015**, 76, 715.
- [46] Wang C.-T. Yen C.-F. "Titania nanocomposite films derived by modified sol-gel process for photovoltaic application", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, 61, 83.
- [47] Sanchez C., Julian B., Belleville P. Popall M. "Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites", *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3559.
- [48] Gharazi S., Ershad-Langroudi A. Rahimi A. "The influence of silica synthesis on the morphology of hydrophilic nanocomposite coating", *Sci. Iranica* **2011**, 18, 785.
- [49] Thornton J. A. "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings", *Journal of Vacuum Science & Technology* **1974**, 11, 666.
- [50] Messier R., Giri A. P. Roy R. A. "Revised structure zone model for thin film physical structure", *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1984**, 2, 500.
- [51] Samsonov D., Goree J., Ma Z. W., Bhattacharjee A., Thomas H. M. Morfill G. E. "Mach Cones in a Coulomb Lattice and a Dusty Plasma", *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 3649.
- [52] Rujisamphan N., Murray R. E., Deng F. Supasai T. "Co-sputtered metal and polymer nanocomposite films and their electrical responses for gas sensing application", *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 368, 114.
- [53] Sasaki T., Koshizaki N., Terauchi S., Umehara H., Matsumoto Y. Koinuma M. "Preparation of Pt/TiO₂ nanocomposite films using co-sputtering method", *Nanostruct. Mater.* **1997**, 8, 1077.
- [54] Schürmann U., Hartung W., Takele H., Zaporojtchenko V. Faupel F. "Controlled syntheses of Ag-polytetrafluoroethylene nanocomposite thin films by co-sputtering from two magnetron sources", *Nanotechnology* **2005**, 16, 1078.
- [55] Kumar M., Mishra S. Mitra R. "Effect of Ar:N₂ ratio on structure and properties of Ni-TiN nanocomposite thin films processed by reactive RF/DC magnetron sputtering", *Surf. Coating Tech.* **2013**, 228, 100.
- [56] Liu M. Y., Yan J. Y., Zhang S., Dong L., Cao M., Deng X. Y. Li D. J. "The Effect of Deposition Temperature and Work Pressure on Ti-B-C Nanocomposite Coating Prepared by Multitarget Magnetron Cosputtering", *IEEE Transactions on Plasma Science* **2011**, 39, 3115.
- [57] Zhuguo L., Shoji M., Masao K., Hidenori S. Yukihiisa M. "Structure and Properties of Ti-Si-N Films Deposited by dc Magnetron Cosputtering on Positively Biased Substrates", *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, 42, 7510.
- [58] Yang W. J., Choa Y.-H., Sekino T., Shim K. B., Niihara K. Auh K. H. "Structural characteristics of diamond-like nanocomposite films grown by PECVD", *Mater. Lett.* **2003**, 57, 3305.

- [59] Bae I. S., Cho S. H., Lee S. B., Kim Y. Boo J. H. "Growth of plasma-polymerized thin films by PECVD method and study on their surface and optical characteristics", *Surf. Coat. Technol.* **2005**, *193*, 142.
- [60] Samanta A. Das D. "Studies on the structural properties of SiO:H films prepared from (SiH₄+CO₂+He) plasma in RF-PECVD", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 588.
- [61] Voulgaris C., Panou A., Amanatides E. Mataras D. "RF power effect on TEOS/O₂ PECVD of silicon oxide thin films", *Surf. Coat. Technol.* **2005**, *200*, 351.
- [62] Soltani A., Thévenin P. Bath A. "Formation and characterisation of c-BN thin films deposited by microwave PECVD", *Diamond Relat. Mater.* **2001**, *10*, 1369.
- [63] Spears K. G., Robinson T. J. Roth R. M. "Particle Distributions and Laser-Particle Interactions in an RF Discharge of Silane", *IEEE Transactions on Plasma Science* **1986**, *14*, 179.
- [64] Hollenstein C., Dorier J. L., Dutta J., Sansonnens L. Howling A. A. "Diagnostics of particle genesis and growth in RF silane plasmas by ion mass spectrometry and light scattering", *Plasma Sources Sci. Technol.* **1994**, *3*, 278.
- [65] Bouchoule A., Plain A., Boufendi L., Blondeau J. P. Laure C. "Particle generation and behavior in a silane-argon low-pressure discharge under continuous or pulsed radiofrequency excitation", *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 1991.
- [66] Boufendi L., Plain A., Blondeau J. P., Bouchoule A., Laure C. Toogood M. "Measurements of particle-size kinetics from nanometer to micrometer scale in a low-pressure argon-silane radiofrequency discharge", *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 169.
- [67] Kortshagen U. R., Bhandarkar U. V., Swihart M. T. Girshick S. L. "Generation and growth of nanoparticles in low-pressure plasmas", *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1871.
- [68] Bhandarkar U. V., Swihart M. T., Girshick S. L. Kortshagen U. R. "Modelling of silicon hydride clustering in a low-pressure silane plasma", *J. Phys. D: Appl. Phys* **2000**, *33*, 2731.
- [69] Roca i Cabarrocas P., Fontcuberta i Morral A. Poissant Y. "Growth and optoelectronic properties of polymorphous silicon thin films", *Thin Solid Films* **2002**, *403–404*, 39.
- [70] Santra T. S., Bhattacharyya T. K., Tseng F. G. Barik T. K. "Influence of flow rate on different properties of diamond-like nanocomposite thin films grown by PECVD", *AIP Advances* **2012**, *2*, 022132.
- [71] Kolipaka K. L., Brueser V., Schlueter R., Quade A., Schaefer J., Wulff H., Strunskus T. Faupel F. "Simple method of hybrid PVD/PECVD to prepare well-dispersed cobalt-plasma polymerized hexamethyldisilazane nanocomposites", *Surf. Coat. Technol.* **2012**, *207*, 565.
- [72] Ghodselahi T., Vesaghi M. A., Shafiekhani A., Baradaran A., Karimi A. Mobini Z. "Co-deposition process of RF-Sputtering and RF-PECVD of copper/carbon nanocomposite films", *Surf. Coat. Technol.* **2008**, *202*, 2731.
- [73] Kukielka S., Gulbiński W., Pauleau Y., Dub S. N. Grob J. J. "Composition, mechanical properties and friction behavior of nickel/hydrogenated amorphous carbon composite films", *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *200*, 6258.
- [74] Bedel L., Cayron C., Jouve M. Maury F. "Embedded layer of Ag nanoparticles prepared by a combined PECVD/PVD process producing SiO_xCy-Ag nanocomposite thin films", *Nanotechnology* **2012**, *23*, 015603.
- [75] Cambril E., "Films composites or-carbone obtenus par décharge luminescente radio-fréquence", 1992.
- [76] Despax B. Raynaud P. "Deposition of "Polysiloxane" Thin Films Containing Silver Particles by an RF Asymmetrical Discharge", *Plasma Process Polym* **2007**, *4*, 127.
- [77] Perrin J., Despax B. Kay E. "Optical properties and microstructure of gold-fluorocarbon-polymer composite films", *Physical Review B* **1985**, *32*, 719.

- [78] Rahman M., Amsarani R., Mooney D. A., MacElroy J. M. D. Dowling D. P. "Effect of Process Parameters on Chemistry, Growth Rate and Nano-Sized Particulate Formation of Atmospheric Plasma Deposited, nm Thick Siloxane Coatings", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**, 9, 3506.
- [79] Shelemin A., Choukourov A., Kousal J., Slavínská D. Biederman H. "Nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles and their composites with plasma polymer as deposited by atmospheric pressure DBD", *Plasma Process Polym* **2014**, 11, 864.
- [80] Bardon J., Bour J., Del Frari D., Arnoult C. Ruch D. "Dispersion of Cerium-Based Nanoparticles in an Organosilicon Plasma Polymerized Coating: Effect on Corrosion Protection", *Plasma Process Polym* **2009**, 6, S655.
- [81] Del Frari D., Bour J., Bardon J., Buchheit O., Arnoult C. Ruch D. "Hybrid Layers Deposited by an Atmospheric Pressure Plasma Process for Corrosion Protection of Galvanized Steel", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2010**, 10, 2611.
- [82] Fanelli F., Mastrangelo A. M. Fracassi F. "Aerosol-Assisted Atmospheric Cold Plasma Deposition and Characterization of Superhydrophobic Organic-Inorganic Nanocomposite Thin Films", *Langmuir* **2014**, 30, 857.
- [83] Fanelli F. Fracassi F. "Aerosol-Assisted Atmospheric Pressure Cold Plasma Deposition of Organic-Inorganic Nanocomposite Coatings", *Plasma Chem. Plasma Process.* **2014**, 34, 473.
- [84] Profili J., Levasseur O., Blaisot J.-B., Koronai A., Stafford L. Gherardi N. "Nebulization of Nanocolloidal Suspensions for the Growth of Nanocomposite Coatings in Dielectric Barrier Discharges", *Plasma Process Polym* **2016**, 13, 981.
- [85] Siemens W. "Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnten", *Annalen der Physik* **1857**, 178, 66.
- [86] Kogelschatz U., Eliasson B. Egli W. "Dielectric-barrier discharges. Principle and applications", *J. Phys. IV* **1997**, 7, 47.
- [87] Raizer Y. P. *Gas Discharge Physics*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991.
- [88] Palmer A. J. "A physical model on the initiation of atmospheric - pressure glow discharges", *Appl. Phys. Lett.* **1974**, 25, 138.
- [89] Kulikovskiy A. A. "The structure of streamers in N₂. II. Two-dimensional simulation", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1994**, 27, 2564.
- [90] Kogelschatz U. "Filamentary, patterned, and diffuse barrier discharges", *IEEE Transactions on Plasma Science* **2002**, 30, 1400.
- [91] Gherardi N., "Physico-chimie et regimes des decharges controlees par barriere dielectrique en melanges azote - gaz oxydant - silane. Application a l'activation de surfaces polymeres et aux depots", 2000.
- [92] Engel A. v., Seeliger R. Steenbeck M. "Über die Glimmentladung bei hohen Drucken", *Z. Phys.* **1933**, 85, 144.
- [93] Gambling W. A. Edels H. "The high-pressure glow discharge in air", *Br. J. Appl. Phys.* **1954**, 5, 36.
- [94] Bartnikas R. "Note on ac Discharges between Metallic - Dielectric Electrodes in Helium", *J. Appl. Phys.* **1969**, 40, 1974.
- [95] Yokoyama T., Kogoma M., Moriwaki T. Okazaki S. "The mechanism of the stabilisation of glow plasma at atmospheric pressure", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1990**, 23, 1125.
- [96] Kanazawa S., Kogoma M., Okazaki S. Moriwaki T. "Glow plasma treatment at atmospheric pressure for surface modification and film deposition", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1989**, 37, 842.

- [97] Kanazawa S., Kogoma M., Moriwaki T. Okazaki S. "Stable glow plasma at atmospheric pressure", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1988**, 21, 838.
- [98] Massines F., Messaoudi R. Mayoux C. "Comparison Between Air Filamentary and Helium Glow Dielectric Barrier Discharges for the Polypropylene Surface Treatment", *Plasmas Polym.* **1998**, 3, 43.
- [99] Enache I., Naude N., Cambronne J. P., Gherardi N. Massines F. "Electrical model of the atmospheric pressure glow discharge (APGD) in helium", *European Physical Journal-Applied Physics* **2006**, 33, 15.
- [100] Massines F., Segur P., Gherardi N., Khamphan C. Ricard A. "Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure: diagnostics and modelling", *Surf. Coating Tech.* **2003**, 174, 8.
- [101] Naude N., Cambronne J. P., Gherardi N. Massines F. "Electrical model of an atmospheric pressure Townsend-like discharge (APTD)", *European Physical Journal-Applied Physics* **2005**, 29, 173.
- [102] Massines F. Gouda G. "A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure", *J. Phys. D: Appl. Phys* **1998**, 31, 3411.
- [103] Massines F., Gouda G., Gherardi N., Duran M. Croquesel E. "The Role of Dielectric Barrier Discharge Atmosphere and Physics on Polypropylene Surface Treatment", *Plasmas Polym.* **2001**, 6, 35.
- [104] Martin S., Massines F., Gherardi N. Jimenez C. "Atmospheric pressure PE-CVD of silicon based coatings using a glow dielectric barrier discharge", *Surf. Coating Tech.* **2004**, 177, 693.
- [105] Gherardi N., Martin S. Massines F. "A new approach to SiO₂ deposit using a N₂-SiH₄-N₂O glow dielectric barrier-controlled discharge at atmospheric pressure", *J. Phys. D: Appl. Phys* **2000**, 33, L104.
- [106] Massines F., Gherardi N., Fornelli A. Martin S. "Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge", *Surf. Coat. Technol.* **2005**, 200, 1855.
- [107] Roth J. R. "Potential industrial applications of the one atmosphere uniform glow discharge plasma operating in ambient air", *Physics of Plasmas* **2005**, 12, 057103.
- [108] Tsai P. P., Wadsworth L. C. Roth J. R. "Surface Modification of Fabrics Using a One-Atmosphere Glow Discharge Plasma to Improve Fabric Wettability", *Textile Research Journal* **1997**, 67, 359.
- [109] Roth J. R., Jozef R., Xin D. Daniel M. S. "The physics and phenomenology of One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDP™) reactors for surface treatment applications", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, 38, 555.
- [110] Kelly-Wintenberg K., Montie T. C., Brickman C., Roth J. R., Carr A. K., Sorge K., Wadsworth L. C. Tsai P. P. Y. "Room temperature sterilization of surfaces and fabrics with a One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma", *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **1998**, 20, 69.
- [111] Montie T. C., Kelly-Wintenberg K. Roth J. R. "An overview of research using the one atmosphere uniform glow discharge plasma (OAUGDP) for sterilization of surfaces and materials", *IEEE Transactions on Plasma Science* **2000**, 28, 41.
- [112] Roth J. R., Sherman D. M. Wilkinson S. P. "Electrohydrodynamic Flow Control with a Glow-Discharge Surface Plasma", *AIAA J.* **2000**, 38, 1166.
- [113] Roth J. R. "Aerodynamic flow acceleration using paraelectric and peristaltic electrohydrodynamic effects of a One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma", *Physics of Plasmas* **2003**, 10, 2117.

- [114] Laroussi M. Beebe S. J. "Special issue on the "nonthermal medical/biological applications of ionized gases and electromagnetic fields"", *IEEE Transactions on Plasma Science* **2002**, 30, 1398.
- [115] Terajima T. Koinuma H. "Development of a combinatorial atmospheric pressure cold plasma processor", *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 223, 259.
- [116] Aldea E., Peeters P., De Vries H. Van De Sanden M. C. M. "Atmospheric glow stabilization. Do we need pre-ionization?", *Surf. Coat. Technol.* **2005**, 200, 46.
- [117] Trunec D., Navrátil Z., Stahel P., Zajíková L., Buríková V. Cech J. "Deposition of thin organosilicon polymer films in atmospheric pressure glow discharge", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2004**, 37, 2112.
- [118] Fumiyoshi Tochikubo, Takuma Chiba Tsuneo Watanabe "Structure of Low-Frequency Helium Glow Discharge at Atmospheric Pressure between Parallel Plate Dielectric Electrodes", *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, 38, 5244.
- [119] Miralá S. F., Monette E., Bartnikas R., Czeremuszkin G., Latrèche M. Wertheimer M. R. "Electrical and Optical Diagnostics of Dielectric Barrier Discharges (DBD) in He and N₂ for Polymer Treatment", *Plasmas Polym.* **2000**, 5, 63.
- [120] Yu B. G., Maiorov V. A., Behnke J. Behnke J. F. "Influence of interaction between charged particles and dielectric surface over a homogeneous barrier discharge in nitrogen", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2002**, 35, 751.
- [121] Yu B. G., Maiorov V. A., Behnke J. Behnke J. F. "On the stability of a homogeneous barrier discharge in nitrogen relative to radial perturbations", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, 975.
- [122] Radu I., Bartnikas R. Wertheimer M. R. "Dielectric barrier discharges in helium at atmospheric pressure: experiments and model in the needle-plane geometry", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, 1284.
- [123] Callebaut T., Kochetov I., Yu A., Napartovich A. Leys C. "Numerical simulation and experimental study of the corona and glow regime of a negative pin-to-plate discharge in flowing ambient air", *Plasma Sources Sci. Technol.* **2004**, 13, 245.
- [124] Shi J. J. Kong M. G. "Expansion of the plasma stability range in radio-frequency atmospheric-pressure glow discharges", *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 201501.
- [125] Brandenburg R., Maiorov V. A., Yu B. G., Wagner H. E., Behnke J. Behnke J. F. "Diffuse barrier discharges in nitrogen with small admixtures of oxygen: discharge mechanism and transition to the filamentary regime", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, 38, 2187.
- [126] Bazinette R., Subileau R., Paillol J. Massines F. "Identification of the different diffuse dielectric barrier discharges obtained between 50 kHz to 9 MHz in Ar/NH₃ at atmospheric pressure", *Plasma Sources Sci. Technol.* **2014**, 23, 035008.
- [127] Fanelli F., Fracassi F. d'Agostino R. "Deposition of Hydrocarbon Films by Means of Helium-Ethylene Fed Glow Dielectric Barrier Discharges", *Plasma Process Polym* **2005**, 2, 688.
- [128] Massines F., Sarra-Bournet C., Fanelli F., Naude N. Gherardi N. "Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition", *Plasma Process Polym* **2012**, 9, 1041.
- [129] Starostin S. A., Premkumar P. A., Creatore M., van Veldhuizen E. M., de Vries H., Paffen R. M. J. van de Sanden M. C. M. "On the formation mechanisms of the diffuse atmospheric pressure dielectric barrier discharge in CVD processes of thin silica-like films", *Plasma Sources Sci. Technol.* **2009**, 18, 045021.
- [130] Starostin S. A., Creatore M., Bouwstra J. B., van de Sanden M. C. M. de Vries H. W. "Towards Roll-to-Roll Deposition of High Quality Moisture Barrier Films on Polymers by Atmospheric Pressure Plasma Assisted Process", *Plasma Process Polym* **2015**, 12, 545.

- [131] Bazinette R., Paillol J., Lelièvre J.-F. Massines F. "Atmospheric Pressure Radio-Frequency DBD Deposition of Dense Silicon Dioxide Thin Film", *Plasma Process Polym* **2016**, *13*, 1015.
- [132] Merche D., Vandencastele N. Reniers F. "Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review", *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 4219.
- [133] Fridman G., Friedman G., Gutsol A., Shekhter A. B., Vasilets V. N. Fridman A. "Applied Plasma Medicine", *Plasma Process Polym* **2008**, *5*, 503.
- [134] Jérôme P., Eric M. Gérard T. "Asymmetric surface dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure: electrical properties and induced airflow characteristics", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, *38*, 3635.
- [135] Boeuf J. P., Lagmich Y., Th U., Th C. Pitchford L. C. "Electrohydrodynamic force in dielectric barrier discharge plasma actuators", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40*, 652.
- [136] Druyvesteyn M. J. Penning F. M. "The Mechanism of Electrical Discharges in Gases of Low Pressure", *Rev. Mod. Phys.* **1940**, *12*, 87.
- [137] Pouliquen S., "Etude d'une nouvelle décharge à barrière diélectrique homogène en mélange Ar/NH₃/SiH₄ à la pression atmosphérique pour le dépôt en continu de SiN_x:H sur cellule photovoltaïque silicium", 2010.
- [138] Naudé N., "Etude électrique de la physique d'une décharge de Townsend à la pression atmosphérique et de son interaction avec un générateur : modèle et expérience", 2005.
- [139] Massines F., Gherardi N., Naude N. Segur P. "Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges", *European Physical Journal-Applied Physics* **2009**, *47*.
- [140] Massines F., Gherardi N., Naudé N. Ségur P. "Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges", *The European Physical Journal Applied Physics* **2009**, *47*, 22805.
- [141] Borra J. P. "Charging of aerosol and nucleation in atmospheric pressure electrical discharges", *Plasma Phys. Controlled Fusion* **2008**, *50*, 124036.
- [142] Zhang J., Riabinina D., Chaker M. Ma D. "Significant Stability Enhancement of Gold Colloids via Nanosecond Laser Irradiation", *Advanced Science Letters* **2011**, *4*, 59.
- [143] Hansen C. M. "The Universality of the Solubility Parameter", *Product R&D* **1969**, *8*, 2.
- [144] C. M. Hansen *HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS A User's Handbook Second Edition*, , 2007; Vol. vol. 53, .
- [145] Yamamoto H. "Hansen Solubility Parameter (HSP) of TiO₂", 2010.
- [146] Othman S. H., Abdul Rashid S., Mohd Ghazi T. I. Abdullah N. "Dispersion and Stabilization of Photocatalytic TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Suspension for Coatings Applications", *Journal of Nanomaterials* **2012**, *2012*, 10.
- [147] Chung S. J., Leonard J. P., Nettleship I., Lee J. K., Soong Y., Martello D. V. Chyu M. K. "Characterization of ZnO nanoparticle suspension in water: Effectiveness of ultrasonic dispersion", *Powder Technol.* **2009**, *194*, 75.
- [148] Mahbubul I. M., Shahrul I. M., Khaleduzzaman S. S., Saidur R., Amalina M. A. Turgut A. "Experimental investigation on effect of ultrasonication duration on colloidal dispersion and thermophysical properties of alumina–water nanofluid", *Int. J. Heat Mass Transfer* **2015**, *88*, 73.
- [149] Taurozzi J. S., Hackley V. A. Wiesner M. R. "Preparation of Nanoparticle Dispersions from Powdered Material Using Ultrasonic Disruption", *Natl. Inst. Stand. Technol. Spec. Publ.* , 14 pages.
- [150] Groombridge A. S., Inagaki K., Fujii S.-i., Nagasawa K., Okahashi T., Takatsu A. Chiba K. "Modified high performance concentric nebulizer for inductively coupled plasma optical emission spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.* **2012**, *27*, 1787.

- [151] Schaldach G., Berger L., Razilov I. Berndt H. "Characterization of a cyclone spray chamber for ICP spectrometry by computer simulation", *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, *17*, 334.
- [152] Westphal C. S., Kahen K., Rutkowski W. F., Acon B. W. Montaser A. "Demountable direct injection high efficiency nebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2004**, *59*, 353.
- [153] Schaldach G., Berger L., Razilov I. Berndt H. "Characterization of a double-pass spray chamber for ICP spectrometry by computer simulation (CFD)", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2002**, *57*, 1505.
- [154] Da Ponte G., Sardella E., Fanelli F., Paulussen S. Favia P. "Atmospheric Pressure Plasma Deposition of Poly Lactic Acid-Like Coatings with Embedded Elastin", *Plasma Process Polym* **2014**, *11*, 345.
- [155] Fanelli F. Fracassi F. "Aerosol-Assisted Atmospheric Pressure Cold Plasma Deposition of Organic-Inorganic Nanocomposite Coatings", *Plasma Chem. Plasma Process.* **2014**, *34*, 473.
- [156] Iskandar F., Lenggoro I. W., Kim T. O., Nakao N., Shimada M. Okuyama K. "Fabrication and Characterization of SiO₂ Particles Generated by Spray Method for Standards Aerosol", *J. Chem. Eng. Jpn.* **2001**, *34*, 1285.
- [157] Xiong H.-b., Zhang C.-y., Zhang K. Shao X.-m. "Effects of Atomization Injection on Nanoparticle Processing in Suspension Plasma Spray", *Nanomaterials* **2016**, *6*, 94.
- [158] Amirav L., Amirav A. Lifshitz E. "A Spray-Based Method for the Production of Semiconductor Nanocrystals", *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 9857.
- [159] Qin Y., Kortshagen U. R. Aydil E. S. "Laser light scattering from silicon particles generated in an argon diluted silane plasma", *J. Phys. D: Appl. Phys* **2016**, *49*.
- [160] Remy J., Dingemans G., Sorokin A., Baede A., Stoffels W. W. Kroesen G. M. W. "Laser-particle interactions in an RF capacitively coupled dusty plasma", *Ieee Transactions on Plasma Science* **2005**, *33*, 394.
- [161] Hong S.-H. Winter J. "Size dependence of optical properties and internal structure of plasma grown carbonaceous nanoparticles studied by in situ Rayleigh-Mie scattering ellipsometry", *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*.
- [162] Courteille C., Hollenstein C., Dorier J. L., Gay P., Schwarzenbach W., Howling A. A., Bertran E., Viera G., Martins R. Macarico A. "Particle agglomeration study in rf silane plasmas: In situ study by polarization - sensitive laser light scattering", *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 2069.
- [163] Carsten K., Matthias M. André M. "Spatio-temporal evolution of the dust particle size distribution in dusty argon rf plasmas", *Plasma Sources Sci. Technol.* **2015**, *24*, 025029.
- [164] Haiss W., Thanh N. T. K., Aveyard J. Fernig D. G. "Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra", *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4215.
- [165] Amendola V., Meneghetti M., Stener M., Guo Y., Chen S., Crespo P., García M. A., Hernando A., Pengo P. Pasquato L. In *Gold Nanoparticles in Analytical Chemistry*; M. Valcarcel, A. I. L.-L., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2014; Vol. 66, p 83.
- [166] Kolwas K., Derkachova A. Shopa M. "Size characteristics of surface plasmons and their manifestation in scattering properties of metal particles", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2009**, *110*, 1490.
- [167] Kim K.-H., Husakou A. Herrmann J. "Linear and nonlinear optical characteristics of composites containing metal nanoparticles with different sizes and shapes", *Opt. Express* **2010**, *18*, 7488.
- [168] Mock J. J., Barbic M., Smith D. R., Schultz D. A. Schultz S. "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles", *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *116*, 6755.

- [169] Atay T., Song J.-H. Nurmikko A. V. "Strongly Interacting Plasmon Nanoparticle Pairs: From Dipole–Dipole Interaction to Conductively Coupled Regime", *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1627.
- [170] Makra I., Terejánszky P. Gyurcsányi R. E. "A method based on light scattering to estimate the concentration of virus particles without the need for virus particle standards", *MethodsX* **2015**, *2*, 91.
- [171] Bouchoule A. *Dusty plasmas: physics, chemistry, and technological impacts in plasma processing*; Wiley, 1999.
- [172] Goree J. "Charging of particles in a plasma", *Plasma Sources Sci. Technol.* **1994**, *3*, 400.
- [173] Punset C. Boeuf J. P. dans "Dusty plasma", 1996.
- [174] Seebock R. J., Bohme W., Kohler W. E., Romheld M. Veprek S. "The dynamics of dust particles in silane glow discharges between parallel plates", *Plasma Sources Sci. Technol.* **1994**, *3*, 359.
- [175] Unger L., Boulaud D. Borra J. P. "Unipolar field charging of particles by electrical discharge: effect of particle shape", *J. Aerosol Sci* **2004**, *35*, 965.
- [176] Jimenez C., "Formation de particules a partir de silane et protoxyde d'azote dans des decharges controlées par barrieres dielectriques filamentaire et de Townsend a la pression atmospherique d'azote", Thèse à l'université Paul Sabatier, Toulouse III, 2004.
- [177] Talbot L., Cheng R. K., Schefer R. W. Willis D. R. "Thermophoresis of particles in a heated boundary layer", *J. Fluid Mech.* **1980**, *101*, 737.
- [178] Renoux A. Boulaud D. *Les aérosols: physique et métrologie*; Tec & Doc Lavoisier, 1998.
- [179] Dumitran L. M., "Collection des fines particules dans un dépoussiéreur électrostatique", 2001.
- [180] Vallade J., Bazinette R., Gaudy L. Massines F. "Effect of glow DBD modulation on gas and thin film chemical composition: case of Ar/SiH₄/NH₃ mixture", *J. Phys. D: Appl. Phys* **2014**, *47*, 24006.
- [181] Reuter R., Gherardi N. Benedikt J. "Effect of N₂ dielectric barrier discharge treatment on the composition of very thin SiO₂-like films deposited from hexamethyldisiloxane at atmospheric pressure", *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*.
- [182] Klenko Y. Pichal J. "TiO_x Films Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition Method in Atmospheric Dielectric Barrier Discharge Plasma", *Plasma Chem. Plasma Process.* **2012**, *32*, 1215.
- [183] Hajkova P., Spatenka P., Krumeich J., Exnar P., Kolouch A. Matousek J. "The Influence of Surface Treatment on Photocatalytic Activity of PE CVD TiO₂ Thin Films", *Plasma Process Polym* **2009**, *6*, S735.
- [184] Sun L., Zhao D., Song Z., Shan C., Zhang Z., Li B. Shen D. "Gold nanoparticles modified ZnO nanorods with improved photocatalytic activity", *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *363*, 175.
- [185] Nunes J., Santos R. J., Loureiro V. Piedade A. P. "Nanocomposite Thin Films with Hybrid Inorganic/Organic Matrix for the Modification of Silicon-Based Implants", *Plasma Process Polym* **2012**, *9*, 709.
- [186] Marino E., Huijser T., Creyghton Y. van der Heijden A. "Synthesis and coating of copper oxide nanoparticles using atmospheric pressure plasmas", *Surf. Coating Tech.* **2007**, *201*, 9205.
- [187] Nie L.-H., Shi C., Xu Y., Wu O.-H. Zhu A.-M. "Atmospheric cold plasmas for synthesizing nanocrystalline anatase TiO₂ using dielectric barrier discharges", *Plasma Process Polym* **2007**, *4*, 574.

- [188] Chen G., Zhou M., Chen S., Lv G. Yao J. "Nanolayer biofilm coated on magnetic nanoparticles by using a dielectric barrier discharge glow plasma fluidized bed for immobilizing an antimicrobial peptide", *Nanotechnology* **2009**, *20*, 465706.
- [189] Gschwind S., Hagedorfer H., Frick D. A. Günther D. "Mass Quantification of Nanoparticles by Single Droplet Calibration Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 5875.
- [190] R. Thomas "A beginner's guide to ICP-MS. Part II: the sample introduction system. ", *Spectroscopy* **2001**, *56*.
- [191] Roth R. M., Spears K. G., Stein G. D. Wong G. "Spatial Dependence Of Particle Light-Scattering In An Rf Silane Discharge", *Appl. Phys. Lett.* **1985**, *46*, 253.
- [192] Boufendi L., Hermann J., Stoffels E., Stoffels W. Bouchoule A. "Detection in the Nanometer Scale of Particles Generated in an Ar-SiH₄ Radiofrequency Low Pressure Discharge", *Ann Phys (Paris)* **1994**, *19*, C1.
- [193] Hong S.-H. Winter J. "Size dependence of optical properties and internal structure of plasma grown carbonaceous nanoparticles studied by in situ Rayleigh-Mie scattering ellipsometry", *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 064303.
- [194] Boufendi L., Hermann J., Stoffels E., Stoffels W. Bouchoule A. "Effect of N₂ dielectric barrier discharge treatment on the composition of very thin SiO₂-like films deposited from hexamethyldisiloxane at atmospheric pressure", *Ann Phys (Paris)* **1994**, *19*, C1.
- [195] Nafarizal N. Sasaki K. "Synthesis characteristics of Cu particulates in high-pressure magnetron sputtering plasmas studied by in situ laser-light scattering", *J. Phys. D: Appl. Phys* **2012**, *45*.
- [196] Kamataki K., Morita Y., Shiratani M., Koga K., Uchida G. Itagaki N. "In situ analysis of size distribution of nano-particles in reactive plasmas using two dimensional laser light scattering method", *J. Instrum.* **2012**, *7*.
- [197] Fan X., Zheng W. Singh D. J. "Light scattering and surface plasmons on small spherical particles", *Light Sci Appl* **2014**, *3*, e179.
- [198] Madler L. F., Sheldon K "Transport of Nanoparticles in Gases : Overview and Recent Advances", *Aerosol Air Qual. Res.* **2007**, *7*, 304.
- [199] Massines F., Gherardi N., Fornelli A. Martin S. "Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge", *Surf. Coating Tech.* **2005**, *200*, 1855.
- [200] Massines F. Gouda G. "A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1998**, *31*, 3411.
- [201] Morent R., De Geyter N., Trentesaux M., Gengembre L., Dubruel P., Leys C. Payen E. "Influence of Discharge Atmosphere on the Ageing Behaviour of Plasma-Treated Poly(lactic Acid)", *Plasma Chem. Plasma Process.* **2010**, *30*, 525.
- [202] Sarra-Bournet C., Turgeon S., Mantovani D. Laroche G. "Comparison of Atmospheric-Pressure Plasma versus Low-Pressure RF Plasma for Surface Functionalization of PTFE for Biomedical Applications", *Plasma Process Polym* **2006**, *3*, 506.
- [203] Sarra-Bournet C., Turgeon S., Mantovani D. Laroche G. "A study of atmospheric pressure plasma discharges for surface functionalization of PTFE used in biomedical applications", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2006**, *39*, 3461.
- [204] Van Deynse A., Cools P., Leys C., De Geyter N. Morent R. "Surface activation of polyethylene with an argon atmospheric pressure plasma jet: Influence of applied power and flow rate", *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *328*, 269.

- [205] Truica-Marasescu F., Girard-Lauriault P.-L., Lippitz A., Unger W. E. S. Wertheimer M. R. "Nitrogen-rich plasma polymers: Comparison of films deposited in atmospheric- and low-pressure plasmas", *Thin Solid Films* **2008**, 516, 7406.
- [206] Girard-Lauriault P.-L., Desjardins P., Unger W. E. S., Lippitz A. Wertheimer M. R. "Chemical Characterisation of Nitrogen-Rich Plasma-Polymer Films Deposited in Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure", *Plasma Process Polym* **2008**, 5, 631.
- [207] Petersen J., Fouquet T., Michel M., Toniazzo V., Dinia A., Ruch D. Bomfim J. A. S. "Enhanced Adhesion over Aluminum Solid Substrates by Controlled Atmospheric Plasma Deposition of Amine-Rich Primers", *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, 4, 1072.
- [208] Maechler L., Sarra-Bournet C., Chevallier P., Gherardi N. Laroche G. "Anti-Fog Layer Deposition onto Polymer Materials: A Multi-Step Approach", *Plasma Chem. Plasma Process.* **2011**, 31, 175.
- [209] Vangeneugden D., Paulussen S., Goossens O., Rego R. Rose K. "Aerosol-Assisted Plasma Deposition of Barrier Coatings using Organic-Inorganic Sol-Gel Precursor Systems", *Chem. Vap. Deposition* **2005**, 11, 491.
- [210] Massines F., Sarra-Bournet C., Fanelli F., Naudé N. Gherardi N. "Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition", *Plasma Process Polym* **2012**, 9, 1041.
- [211] Levasseur O., Stafford L., Gherardi N., Naudé N., Beche E., Esvan J., Blanchet P., Riedl B. Sarkissian A. "Role of substrate outgassing on the formation dynamics of either hydrophilic or hydrophobic wood surfaces in atmospheric-pressure, organosilicon plasmas", *Surf. Coat. Technol.* **2013**, 234, 42.
- [212] Borcia G., Anderson C. A. Brown N. M. D. "Surface treatment of natural and synthetic textiles using a dielectric barrier discharge", *Surf. Coating Tech.* **2006**, 201, 3074.
- [213] Heyse P., Roeffaers M. B. J., Paulussen S., Hofkens J., Jacobs P. A. Sels B. F. "Protein Immobilization Using Atmospheric-Pressure Dielectric-Barrier Discharges: A Route to a Straightforward Manufacture of Bioactive Films", *Plasma Process Polym* **2008**, 5, 186.
- [214] Bardon J., Bour J., Del Frari D., Arnoult C. Ruch D. "Dispersion of Cerium-Based Nanoparticles in an Organosilicon Plasma Polymerized Coating: Effect on Corrosion Protection", *Plasma Process Polym* **2009**, 6, S655.
- [215] Beier O., Pfuch A., Horn K., Weisser J., Schnabelrauch M. Schimanski A. "Low Temperature Deposition of Antibacterially Active Silicon Oxide Layers Containing Silver Nanoparticles, Prepared by Atmospheric Pressure Plasma Chemical Vapor Deposition", *Plasma Process Polym* **2013**, 10, 77.
- [216] Profili J., Levasseur O., Koronai A., Stafford L. Gherardi N. "Deposition of nanocomposite coatings on wood using cold discharges at atmospheric pressure", *Surf. Coat. Technol.* **2017**, 309, 729.
- [217] Dembele A., Rahman M., Reid I., Twomey B., MacElroy J. M. D. Dowling D. P. "Deposition of Hybrid Organic/Inorganic Composite Coatings Using an Atmospheric Plasma Jet System", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2011**, 11, 8730.
- [218] Denis D. P., Barry T. Gerry B. "Effect of Titanium Oxide Nanoparticle Incorporation into nm Thick Coatings Deposited Using an Atmospheric Pressure Plasma", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2010**, 10, 2746.
- [219] Michel M., Bour J., Petersen J., Arnoult C., Ettingshausen F., Roth C. Ruch D. "Atmospheric Plasma Deposition: A New Pathway in the Design of Conducting Polymer-Based Anodes for Hydrogen Fuel Cells", *Fuel Cells* **2010**, 10, 932.
- [220] Jana S., Mitra B. C., Bera P., Sikdar M. Mondal A. "Photocatalytic activity of galvanically synthesized nanostructure SnO₂ thin films", *J. Alloys Compd.* **2014**, 602, 42.

- [221] Janiak C. "Ionic Liquids for the Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles", *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **2013**, 68, 1059.
- [222] Fanelli F., Mastrangelo A. M., De Vietro N. Fracassi F. "Preparation of Multifunctional Superhydrophobic Nanocomposite Coatings by Aerosol-Assisted Atmospheric Cold Plasma Deposition", *Nanoscience and Nanotechnology Letters* **2015**, 7, 84.
- [223] Watanabe Y. "Formation and behaviour of nano/micro-particles in low pressure plasmas", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2006**, 39, R329.
- [224] Jacopo P., Simon D., Olivier L., Nicolas N., Antoine B., Luc S. Nicolas G. "Interaction of atomized colloid with an ac electric field in a dielectric barrier discharge reactor used for deposition of nanocomposite coatings", *Journal of Physics D: Applied Physics* **2017**, 50, 075201.
- [225] Profili J., Lévassieur O., Naudé N., Chaneac C., Stafford L. Gherardi N. "Influence of the voltage waveform during nanocomposite layer deposition by aerosol-assisted atmospheric pressure Townsend discharge", *J. Appl. Phys.* **2016**, 120, 053302.
- [226] Borra J. P. "Nucleation and aerosol processing in atmospheric pressure electrical discharges: powders production, coatings and filtration", *J. Phys. D: Appl. Phys* **2006**, 39, R19.
- [227] Profili J., Dap S., Lévassieur O., Naude N., Belinger A., Stafford L. Gherardi N. "Interaction of atomized colloid with an ac electric field in a dielectric barrier discharge reactor used for deposition of nanocomposite coatings", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2017**, 50, 075201.
- [228] Jidenko N., Jimenez C., Massines F. Borra J. P. "Nano-particle size-dependent charging and electro-deposition in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure for thin SiO_x film deposition", *J. Phys. D: Appl. Phys* **2007**, 40, 4155.
- [229] Brunet P., Rincón R., Margot J., Massines F. Chaker M. "Deposition of homogeneous carbon-TiO₂ composites by atmospheric pressure DBD", *Plasma Process Polym* **2016**, 10.1002/ppap.201600075, n/a.
- [230] Erdem B., Hunsicker R. A., Simmons G. W., Sudol E. D., Dimonie V. L. El-Aasser M. S. "XPS and FTIR Surface Characterization of TiO₂ Particles Used in Polymer Encapsulation", *Langmuir* **2001**, 17, 2664.
- [231] Nur H. "Modification of titanium surface species of titania by attachment of silica nanoparticles", *Materials Science and Engineering: B* **2006**, 133, 49.
- [232] Palgrave R. G. Parkin I. P. "Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition Using Nanoparticle Precursors: A Route to Nanocomposite Thin Films", *JACS* **2006**, 128, 1587.
- [233] Ward L. J., Schofield W. C. E., Badyal J. P. S., Goodwin A. J. Merlin P. J. "Atmospheric Pressure Glow Discharge Deposition of Polysiloxane and SiO_x Films", *Langmuir* **2003**, 19, 2110.
- [234] Brunet P., Rincón R., Martínez J.-M., Matouk Z., Fanelli F., Chaker M. Massines F. "Control of composite thin film made in an Ar/isopropanol/TiO₂ nanoparticles Dielectric Barrier Discharge by the excitation frequency", *Plasma Process Polym* **2017**, 10.1002/ppap.201700049.
- [235] Watson S., Nisol B., Lerouge S. Wertheimer M. R. "Energetics of Molecular Excitation, Fragmentation, and Polymerization in a Dielectric Barrier Discharge with Argon Carrier Gas", *Langmuir* **2015**, 31, 10125.
- [236] Bazinette R., Subileau R., Paillol J. Massines F. "Identification of the different diffuse dielectric barrier discharges obtained between 50 kHz to 9 MHz in Ar/NH₃ at atmospheric pressure", *Plasma Sources Sci. Technol.* **2014**, 23, 035008.

- [237] Gao L. McCarthy T. J. "The "Lotus Effect" Explained: Two Reasons Why Two Length Scales of Topography Are Important", *Langmuir* **2006**, 22, 2966.
- [238] Manca M., Cannavale A., De Marco L., Aricò A. S., Cingolani R. Gigli G. "Durable Superhydrophobic and Antireflective Surfaces by Trimethylsilanized Silica Nanoparticles-Based Sol–Gel Processing", *Langmuir* **2009**, 25, 6357.
- [239] Manoudis P. N., Karapanagiotis I., Tsakalof A., Zuburtikudis I. Panayiotou C. "Superhydrophobic Composite Films Produced on Various Substrates", *Langmuir* **2008**, 24, 11225.
- [240] Lee S. G., Ham D. S., Lee D. Y., Bong H. Cho K. "Transparent Superhydrophobic/Translucent Superamphiphobic Coatings Based on Silica–Fluoropolymer Hybrid Nanoparticles", *Langmuir* **2013**, 29, 15051.
- [241] Sarra-Bournet C., Ayotte G., Turgeon S., Massines F. Laroche G. "Effects of Chemical Composition and the Addition of H-2 in a N-2 Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge on Polymer Surface Functionalization", *Langmuir* **2009**, 25, 9432.
- [242] Jidenko N. Borra J. P. "Kinematics of charged nanometric particles in silent discharges", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, 38, 617.

Résumé

Titre : Procédé de dépôt de couche minces nanocomposites par Décharge à Barrière Diélectriques : De l'aérosol d'une suspension colloïdale à la morphologie du dépôt.

Le développement de procédé évoluant à la pression atmosphérique représente un enjeu majeur dans le dépôt de couches minces nanocomposites. Parmi ces procédés, les Décharges à Barrières Diélectriques présentent l'avantage d'être un procédé vert sans effluent gazeux, pouvant facilement être intégrées dans une chaîne de production industrielle. L'approche choisie pour la réalisation de couches minces nanocomposites repose sur l'injection sous forme d'aérosol d'une suspension colloïdale dans la DBD. Les nanoparticules semi-conductrices de TiO_2 sont choisies et mise en suspension dans un alcool polymérisable tel que l'isopropanol.

L'objectif de ce travail est de contrôler le transport des nanoparticules et la croissance de la matrice dans la DBD en vue de réaliser une couche mince nanocomposite.

Différentes méthodes de formation de l'aérosol et de filtration sont évaluées, ainsi que différents gaz vecteur (Ar , N_2). Dans tous les cas considérés, la décharge est filamentaire.

L'estimation des valeurs des différentes forces s'exerçant sur une nanoparticule dans une DBD confortée par un modèle numérique à permis d'orienter les expérimentations. Il est ainsi possible, à partir des paramètres permettant de générer le plasma, d'influencer le dépôt des nanoparticules et la croissance de la matrice. Les dépôts obtenus sont analysés ex situ par microscopie électronique à balayage, spectroscopie infrarouge, Raman et à rayon X et in situ avec la diffusion laser.

Dans le régime filamentaire considéré, nous montrons que le flux de gaz et la fréquence de la tension joue des rôles prépondérants sur le dépôt des couches minces nanocomposites. Cette étude a permis de mettre en évidence qu'une simple fréquence n'est pas suffisante pour déposer la couche mince nanocomposite. Cependant l'utilisation d'une double fréquence semble être la meilleure approche pour séparer le transport des nanoparticules de celui de la croissance de la matrice.

Mots-clés : Décharge à Barrière Diélectrique (DBD), pression atmosphérique, couches minces nanocomposites, nanoparticules de TiO_2 , double fréquence

Abstract

Title: Nanocomposite thin film deposition process by Dielectric Barrier Discharge : From colloidal suspension aerosol to the coating morphology.

The development of an atmospheric pressure process presents a major concern for the deposition of nanocomposite thin film. Among these processes, Dielectric Barrier Discharge (DBD) takes advantages to be green process without gas effluent and can be easily integrated in an industrial line production. The chosen approach for the nanocomposite thin film deposition is based on the injection of an aerosol of a colloidal suspension in the DBD. Semi-conducteur TiO_2 nanoparticles were chosen and put in suspension in a polymerizable alcohol as isopropanol.

The objective of the present work was to control of the nanoparticles transport as well as the matrix growth in the DBD in order to realize the nanocomposites thin film

Different methods for the aerosol formation and filtration were evaluated, as well as the carrier gas (Ar , N_2). In each considered case, the discharge works in filamentary regime.

Estimated values of the different forces acting on the nanoparticles in a DBD comforted by a numerical model allowed to guide the experimentations. Thanks to the parameters which generated the plasma, it was possible to influence the nanoparticles deposition and the matrix growth. Thin films were ex situ analyzed by scanning electron microscopy, Infra-red, Raman, and X-ray spectroscopy and in situ by laser scattering.

In the considered filamentary regime, we showed that the gas flow rate and the frequency of the applied voltage play a dominant role on the deposition of nanocomposite thin film. This study allowed to highlight that a simple frequency is not enough to obtain the nanocomposite thin film. However, the use of a double frequency excitation voltage waveform was found to be the best way to separate the nanoparticles transport to the surface from the matrix growth.

Keywords : Dielectric Barrier Discharge (DBD), atmospheric pressure, nanocomposite thin films, TiO_2 nanoparticles, double frequency