

Dépôt de couches minces nanostructurées par plasma froid à la pression atmosphérique ou quand les nanoparticules deviennent des précurseurs de dépôt

LABORATOIRE
PROCÉDÉS, MATÉRIAUX
ET NANOTECHNOLOGIES
conventionnée avec
l'université de Perpignan
PROCESSES, MATERIALS
AND NANOTECHNOLOGIES



- Françoise Massines

Sommaire

I- Dépôt de couches minces nanostructurées par PECVD à pression atmosphérique ?

1. Principe de la PECVD
2. Nanostructuration
3. Composites

II- Dépôt de composites par PECVD à PA

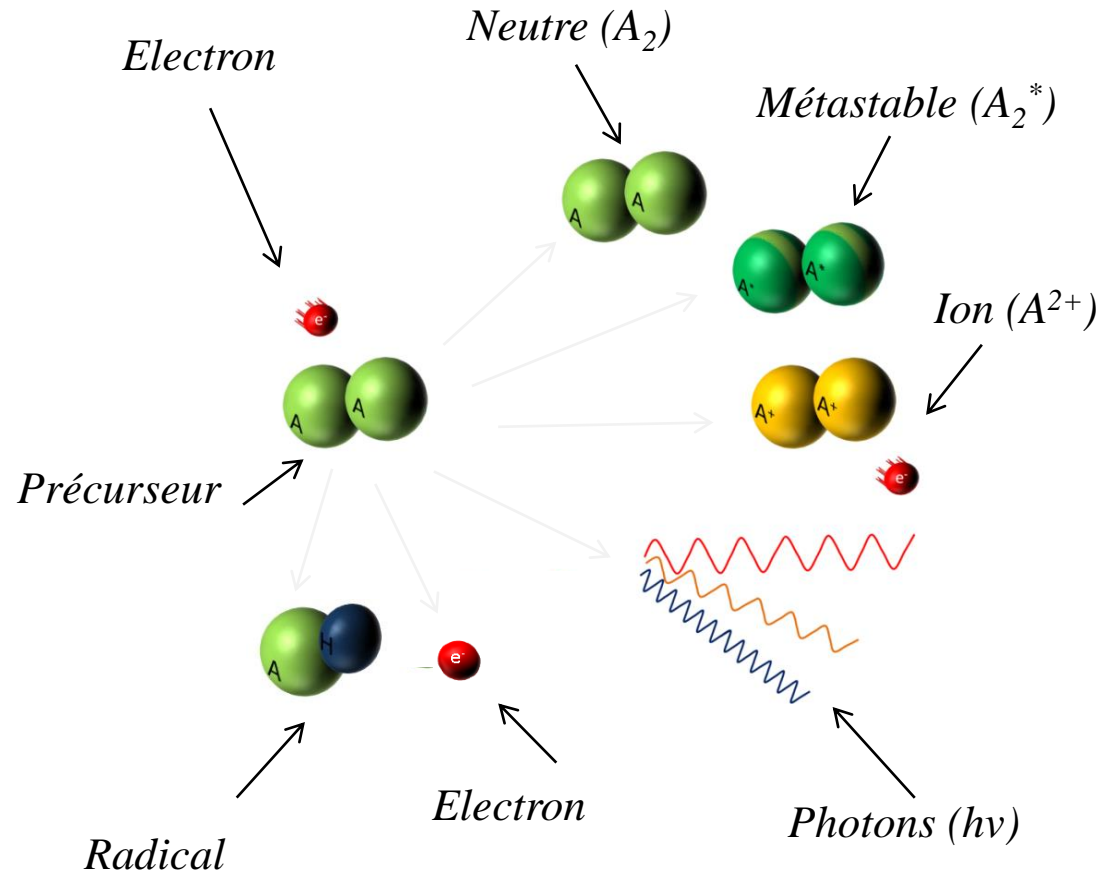
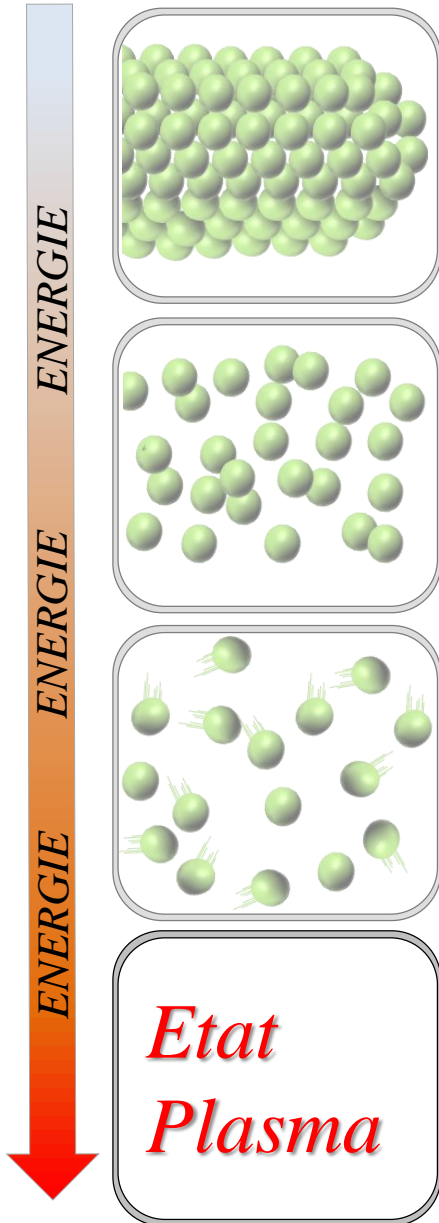
1. Deux précurseurs
2. Nanoparticules comme précurseur
3. Procédé en une étape

III- Physique des décharges hors équilibre à la pression atmosphérique

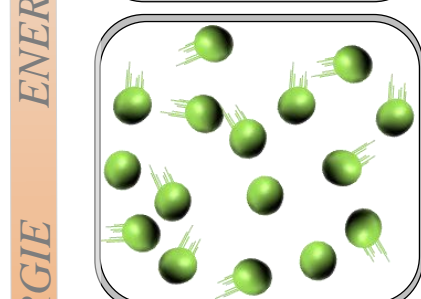
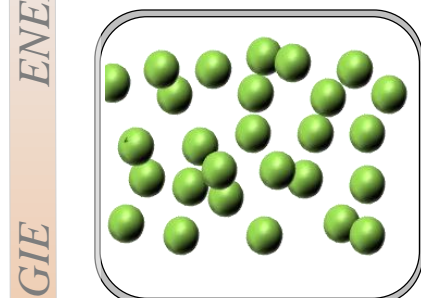
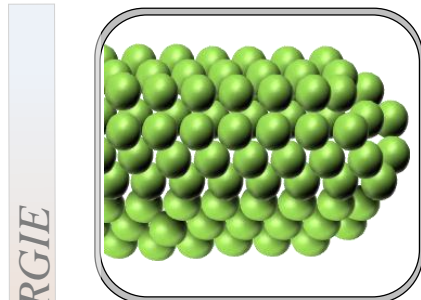
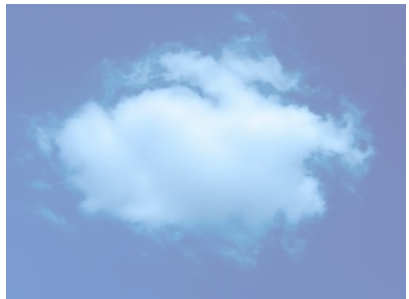
1. Comment la décharge s'amorce lorsque P_{xd} est élevé ?
2. Comment éviter la transition à l'arc ?
3. Quelles sont les caractéristiques des micro-décharges ?
4. Décharges homogènes à la pression atmosphérique
5. Comparaison des différentes DBD

IV- Design de la forme d'onde de la tension qui génère le plasma pour contrôler les nanocomposites

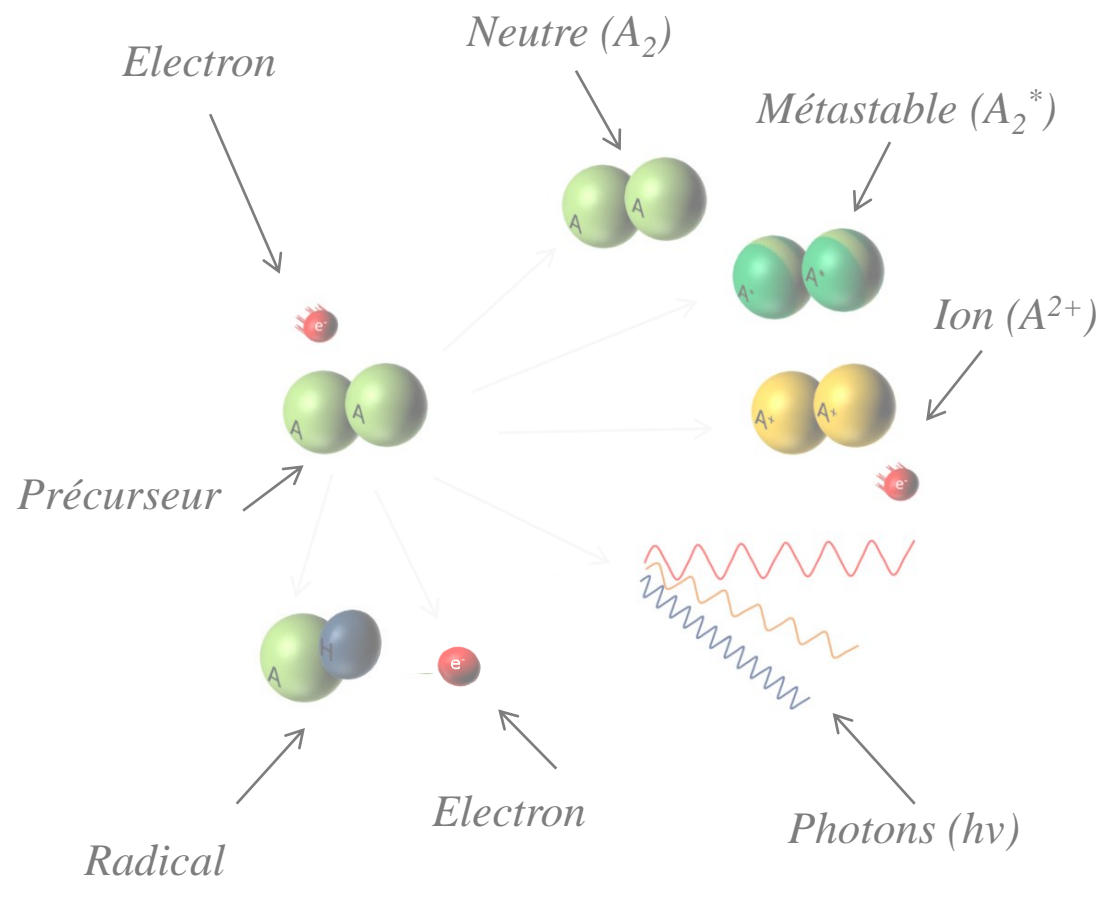
Le plasma



Plasma froid



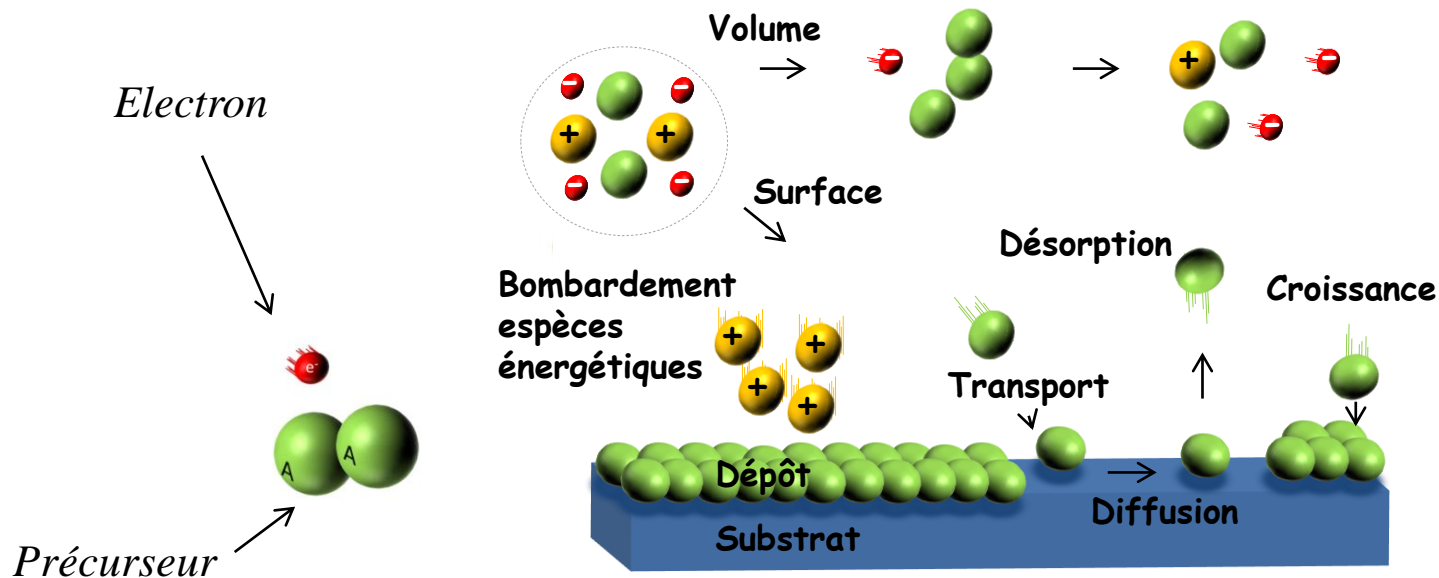
ENERGIE
ENERGIE
ENERGIE



Gaz ionisé = Milieu hautement réactif

Plasma froid = moins de 1/10000 atome du gaz ionisé

Le plasma : un milieu hautement réactif

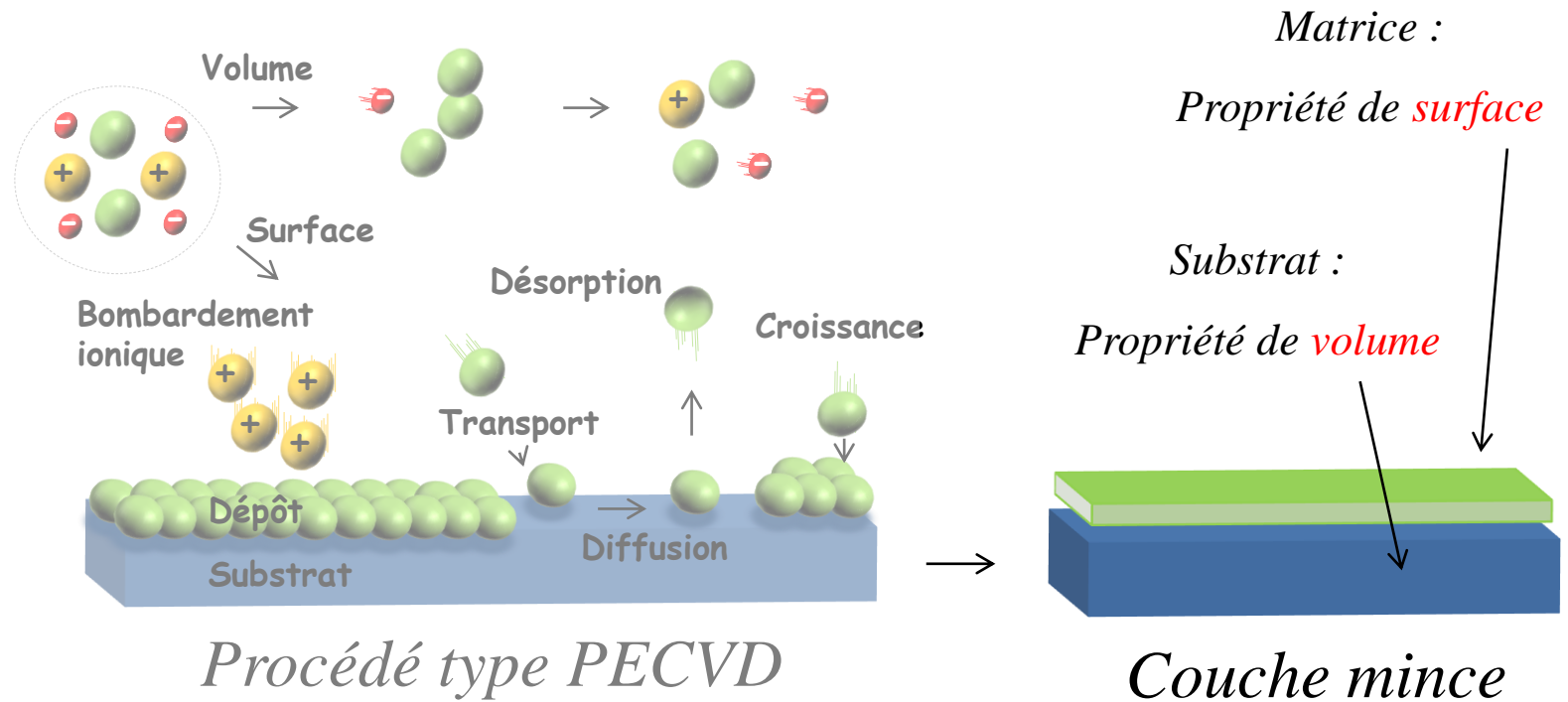


*Formation
d'un gaz
ionisé*

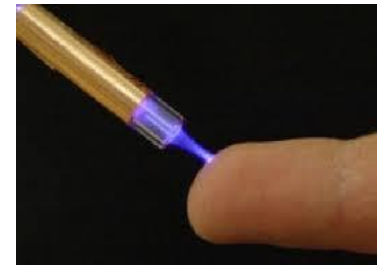
*Nouvelles
réactions
chimiques*

Procédé type PECVD

Le plasma : un milieu hautement réactif



- ✓ Plasma froid: Dépôt sur substrat thermosensible (polymer, multicouche)
- ✓ Précuseur gazeux:
 - Peu d'effluent : procédé propre
 - La miscibilité des précurseurs n'a pas d'importance

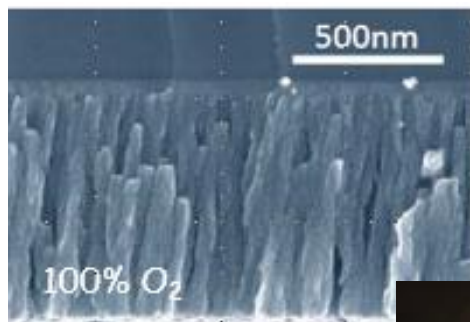


Dépôt de couches structurées

- Même précurseur ($\text{TiC}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4$) 2 conditions plasma

100% O_2 : Croissance colonnaire

Ar + 10% O_2 : Couche dense



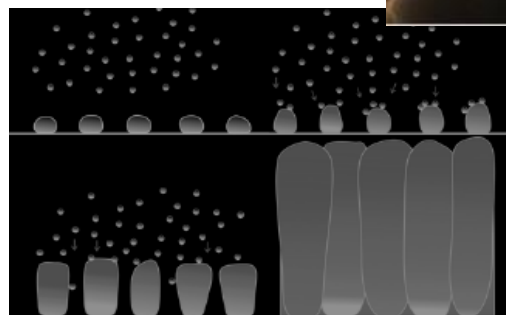
Journal of the
electrochemical society
154(2007)152



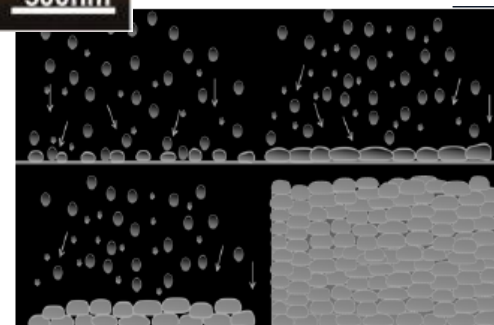
- ✓ Plasma d' O_2 → Espèces très réactives, peu mobiles
- ✓ Effet d'ombrage



Ar + O_2 → Espèces réactives, très mobiles ($\text{Ti}_x\text{C}_y\text{H}_z$)



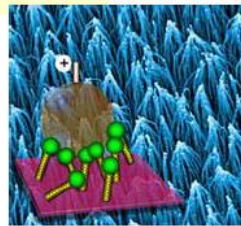
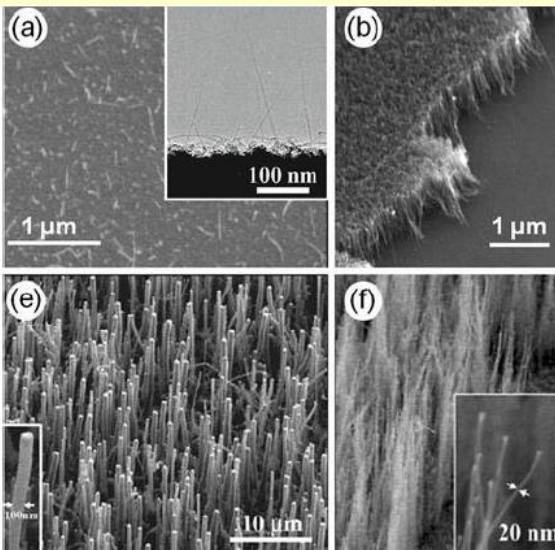
Microporous and
mesoporous Matériaux
160 (2012) 1



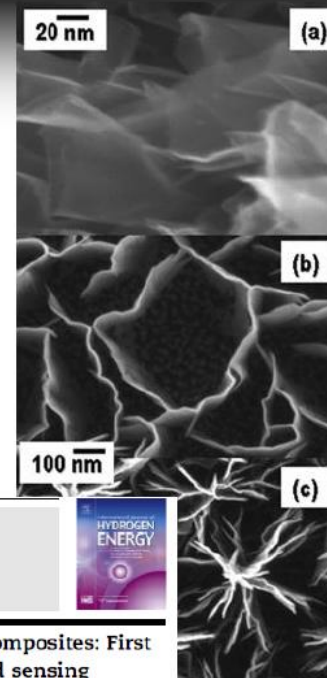
Plasmas adaptés pour réaliser des nanostructures

Examples of Plasma Generated NanoStructures

Low temperature growth of CNTs and CNFs
Vertical alignment *Kato CVD 2006, Science 2003*



Water repellent
CNT-Nanocarpets
Ostrikov APL 2009

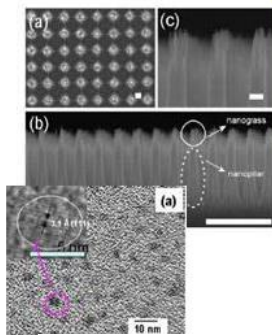


Graphene nanosheets and carbon nanowalls
Ostrikov Nanoscale 2011



plasma-assisted synthesis of Ag/ZnO nanocomposites: First
example of photo-induced H₂ production and sensing

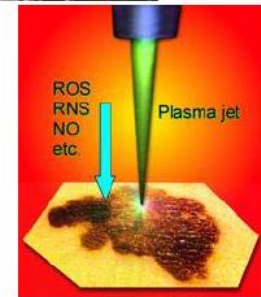
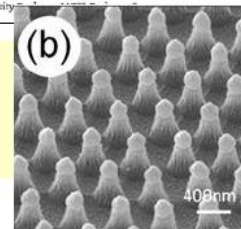
Silicon QDs; Silicon
nanograss.
Silicon Solar Cells
Cheng JMC 2010
Xiao J. Phys. D:
Appl. Phys. 2011



Quentin Simon^a, Davide Barreca^{b,c}, Daniela Bekermann^a, Alberto Gasparotto^a,
Chiara Maccato^a, Elisabetta Cornini^d, Valentina Gombac^d, Paolo Fornasiero^d,
Oleg I. Lebedev^e, Stuart Turner^f, Anjana Devi^g, Roland A. Fischer^g, Gustaaf Van Tendeloo^h

^aDepartment of Chemistry, Padova University and INSTM, 35131 Padova, Italy
^bCNR-ISTM and INSTM, Department of Chemistry, Padova University, 35131 Padova, Italy
^cCNR-ISTM, SENSOR Lab, Department of Chemistry and Physics, Brescia University, 25133 Brescia, Italy
^dDepartment of Chemical and Pharmaceutical Sciences, Trieste University, INSTM and ECOM Trieste Research Unit, 34127 Trieste, Italy
^eLaboratoire CRISMAT, UMR 6506, CNRS (INSEAEN), 14050 Caen CEDEX 4, France
^fEMAT, Antwerp University, 2020 Antwerp, Belgium
^gInstitut für Anorganische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum, Germany

Soft organic
nanostructures by
plasma processing
Rossi Small 2007

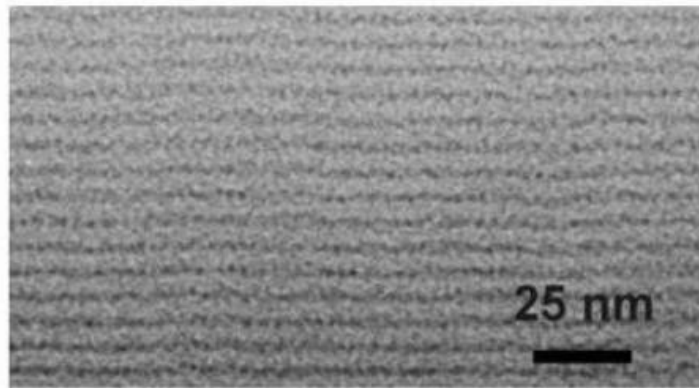


Atmospheric-pressure plasma jets
to improve wound and cancer
treatment. *Levchenko et al.*

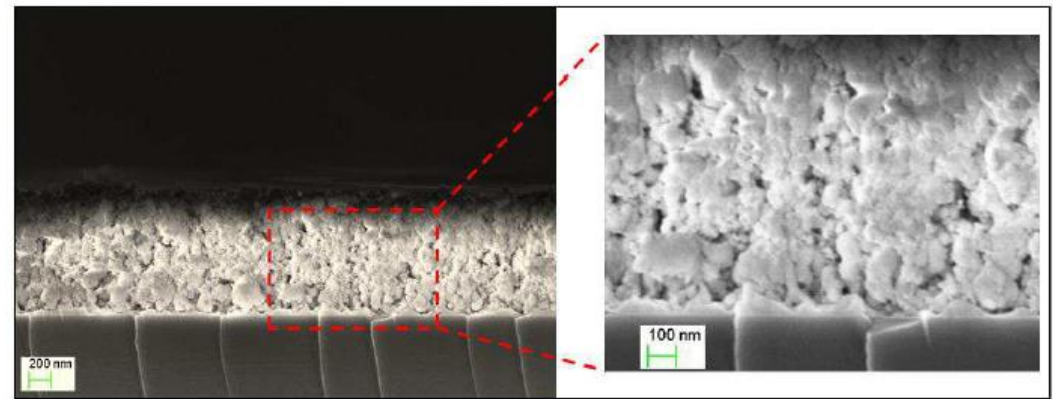
Dépôt de couches minces composites

Nanoparticules de Si dans SiO₂ (semiconducteur/diélectrique)

Multicouche



Composite



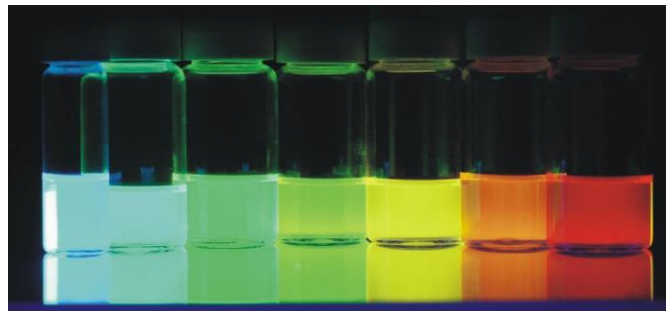
H. Kintz <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00958453/>

Matériau composite: assemblage d'au moins 2 composants non miscibles (domaine identifiable) ayant une forte capacité de pénétration qui forme un nouveau matériau multifonctionnel

Dépôt de couches minces composites

Nanoparticules de Si dans SiO_2 (semiconducteur/diélectrique)

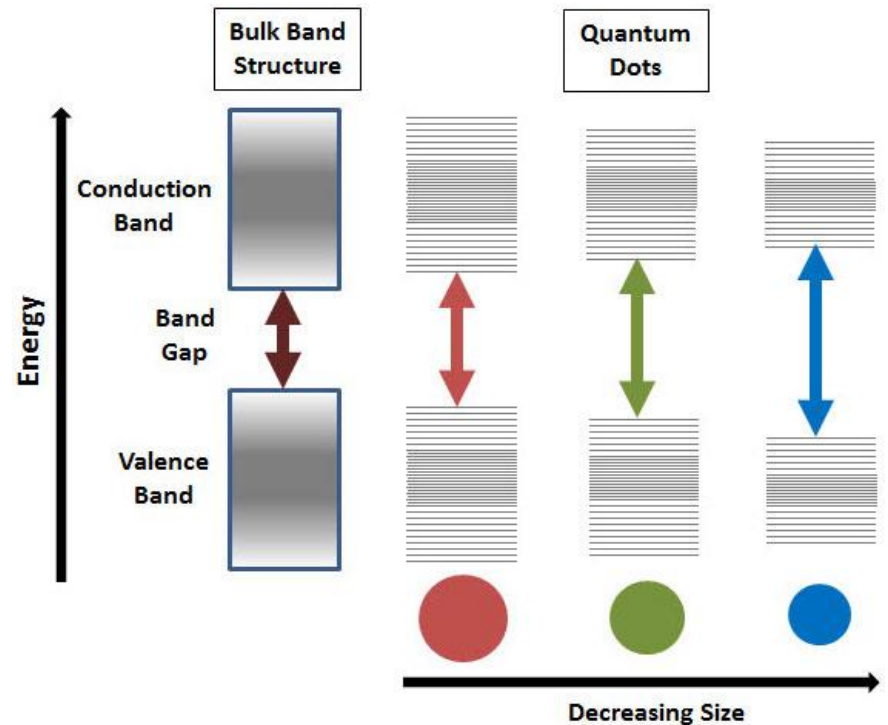
Nanoparticules semiconductrice



2.3 → 5.5

Size (nanometers)

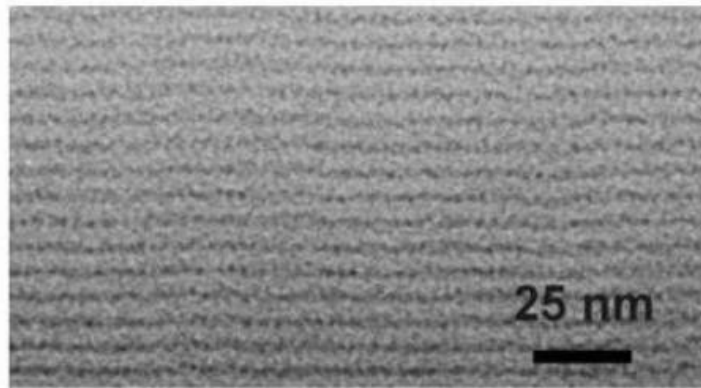
© Copyright 2004, Benoit Dubertret



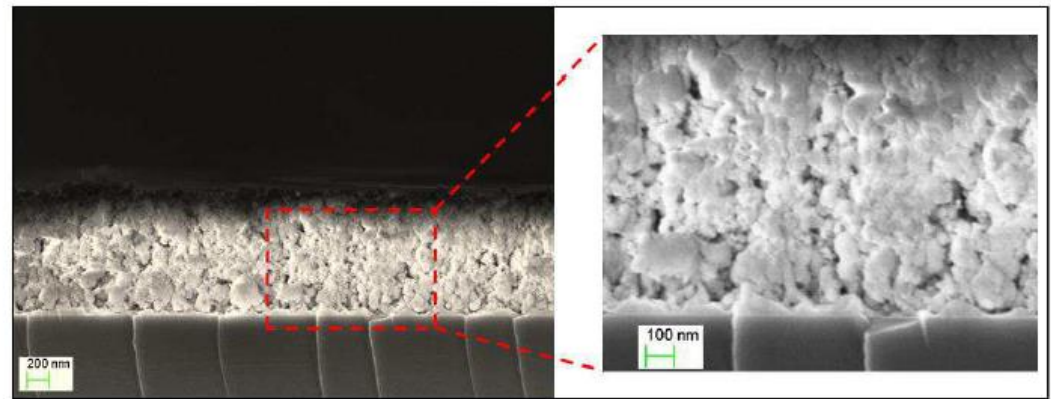
Dépôt de couches minces composites

Nanoparticules de Si dans SiO₂ (semiconducteur/diélectrique)

Multicouche



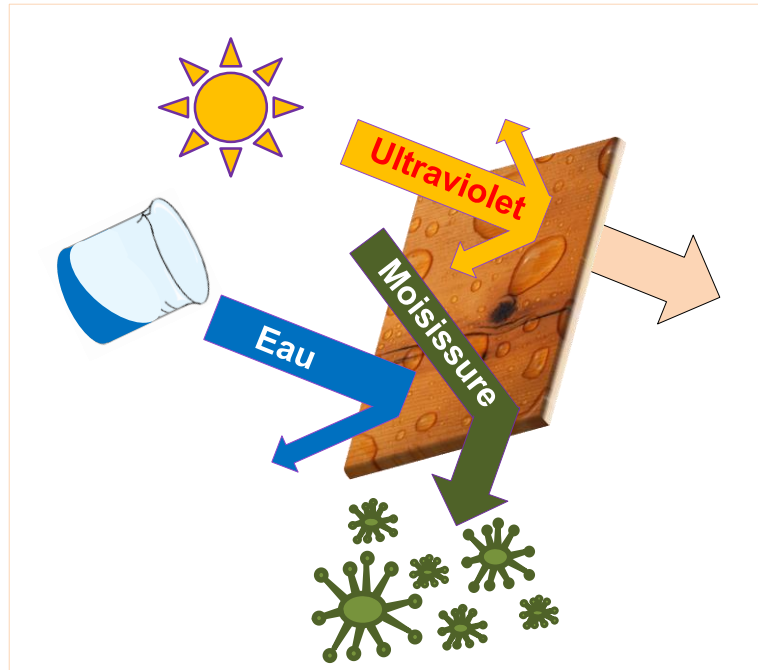
Composite



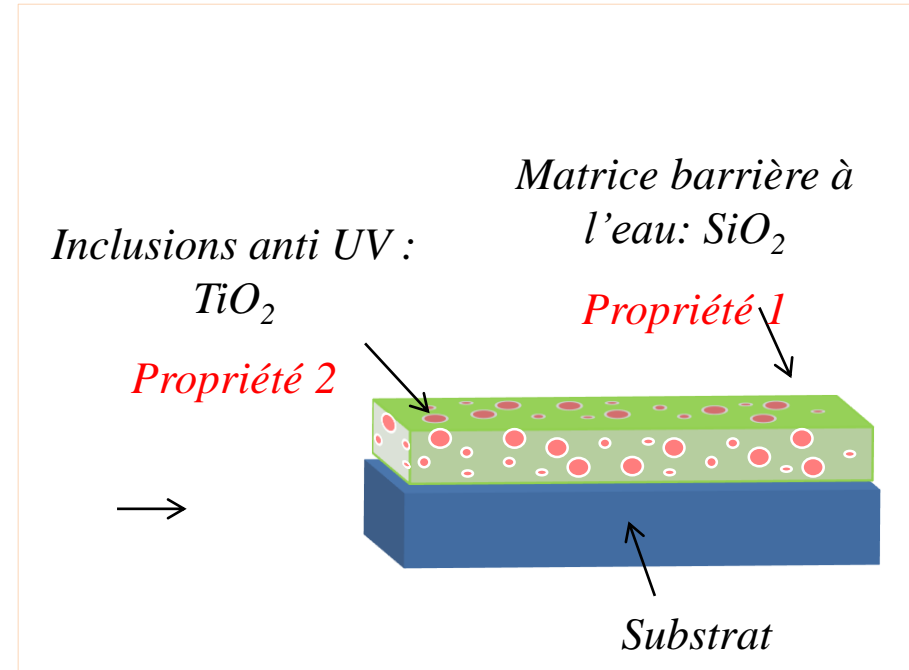
H. Kintz <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00958453/>

Matériau composite: assemblage d'au moins 2 composants non miscibles ayant une forte capacité de pénétration qui forme un nouveau matériau multifonctionnel

Couches nanocomposites pour la protection du bois extérieur



Revêtement *Multifonctionnel*



Sommaire

I- Dépôt de couches minces nanostructurées par PECVD à pression atmosphérique ?

1. Principe de la PECVCD
2. Nanostructuration
3. Composites

II- Dépôt de composites par PECVD à PA

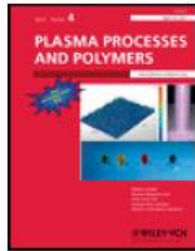
1. Deux précurseurs
2. Nanoparticules comme précurseur
3. Procédé en une étape

III- Physique des décharges hors équilibre à la pression atmosphérique

1. Comment la décharge s'amorce lorsque P_{xd} est élevé ?
2. Comment éviter la transition à l'arc ?
3. Quelles sont les caractéristiques des micro-décharges ?
4. Décharges homogènes à la pression atmosphérique
5. Comparaison des différentes DBD

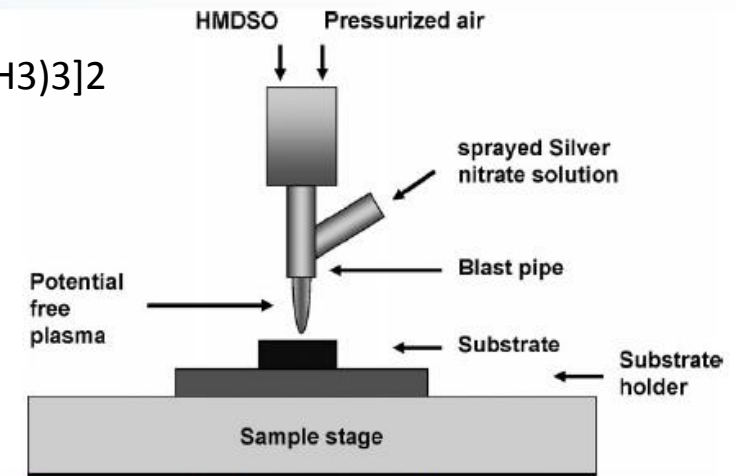
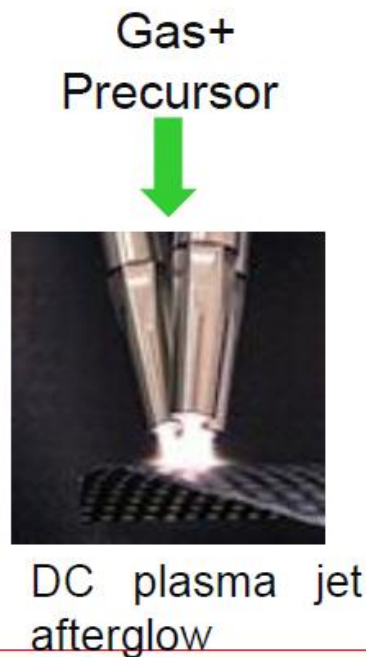
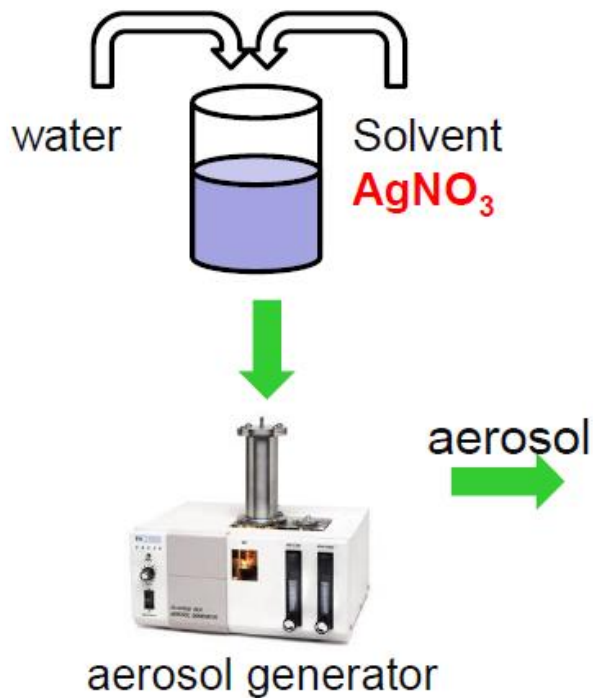
IV- Design de la forme d'onde de la tension qui génère le plasma pour contrôler les nanocomposites

Composite à partir de 2 précurseurs

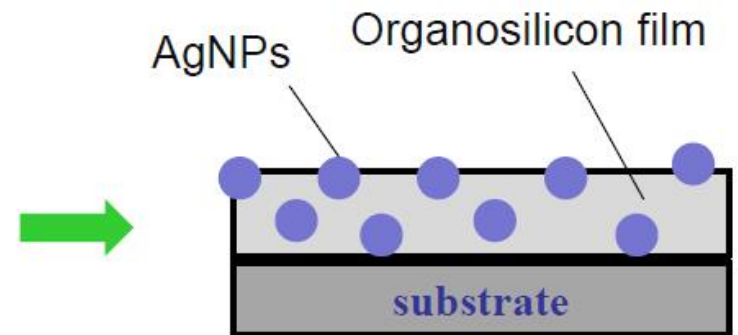


An Approach to Create Silver Containing Antibacterial Coatings by Use of Atmospheric Pressure Plasma Chemical Vapour Deposition (APCVD) and Combustion Chemical Vapour Deposition (CCVD) in an Economic Way

Plasma Process. Polym. 2011, 8, 295–304



Principal scheme of the set-up

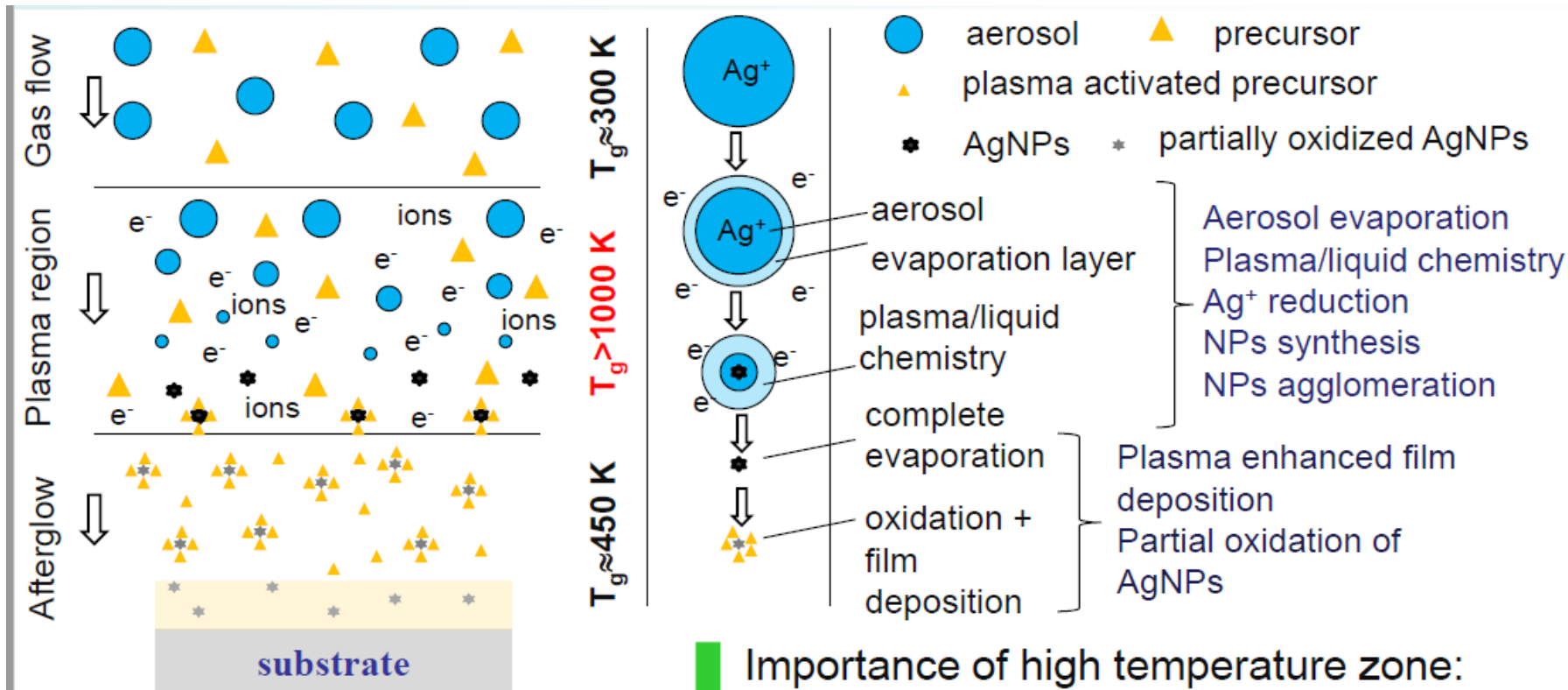


Deposition is controlled by precursor concentration; power; gas composition

Plasma school, Bochum 2016



Composite à partir de 2 précurseurs



Importance of high temperature zone:

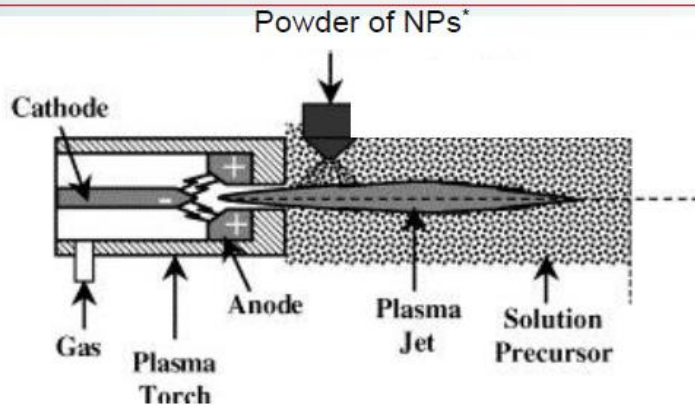
- Fast, complete evaporation: NPs 5 nm
- NPs are coated with film

- No precise control over release of NPs
- No possibility of independent control size and concentration of NPs

Spray d'une suspension de NPs

Thermal plasma: nano-coatings

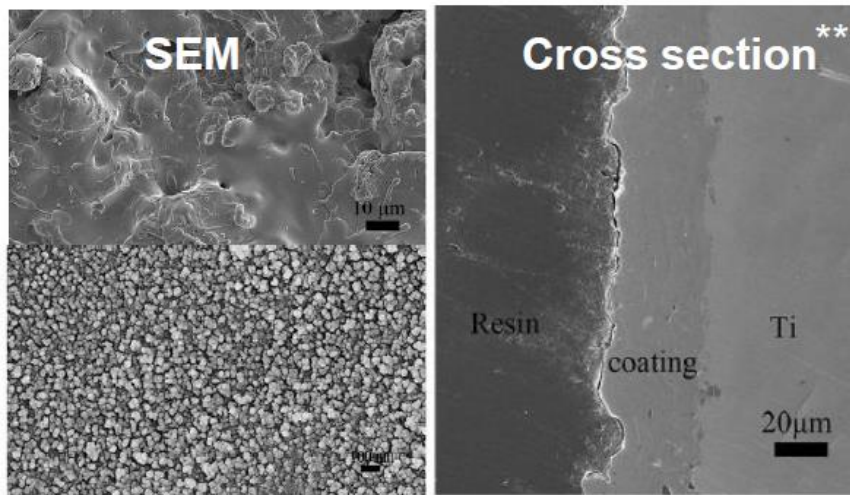
***J. Therm. Spray Tech. 24(3), 2015, 401*



Coating fabrication:

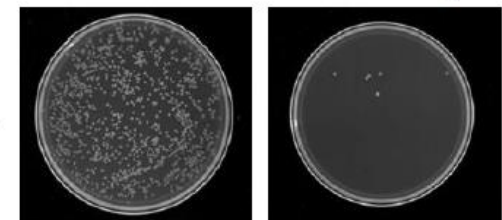
Atmospheric pressure plasma spray
TiO₂ (30 nm, 85% anatase) powder +
CeO₂ (15 nm cubic fluorite phase)
Substrate Ti
Power 40 kW, Ar + H₂ gas
Powder feeding rate 30 g/min

*Materials Science and Engineering: A, 362(1-2), 2003, 204-212



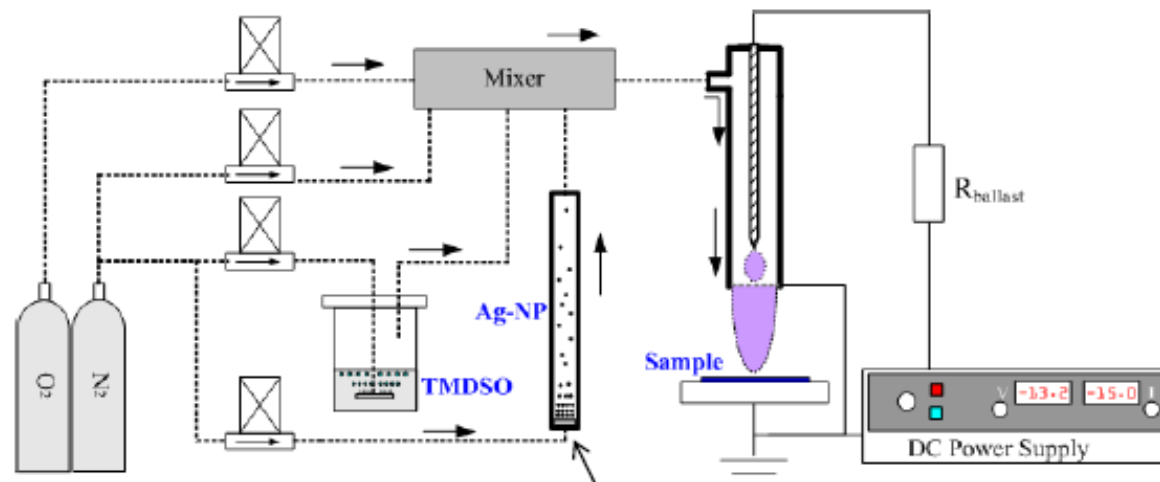
E.Coli assay

control 5% CeO₂



No release of Ce ions
Effect of ROS is claimed

Composite à partir de NPs et du précurseur de la matrice



Current 20 mA
 Flow N_2 7 l/min
 Flow O_2 60 sccm

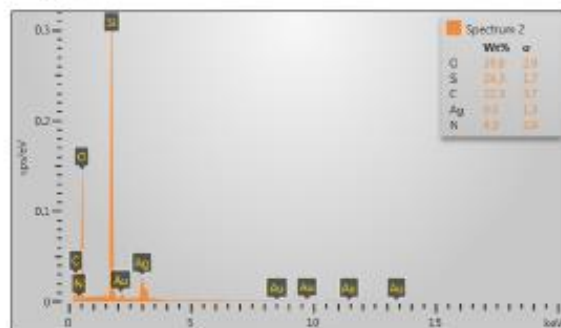
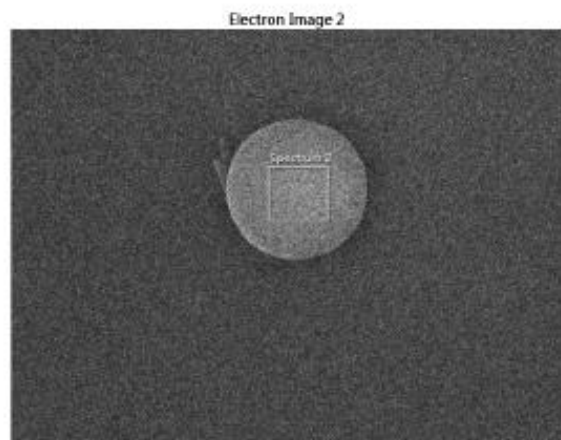
AgNPs of 20 or 100 nm size

Operational parameter

Plasma working gas	N_2 , air
Flow rate	8 slm
Discharge current	5-25 mA

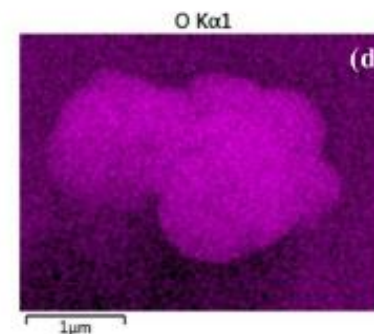
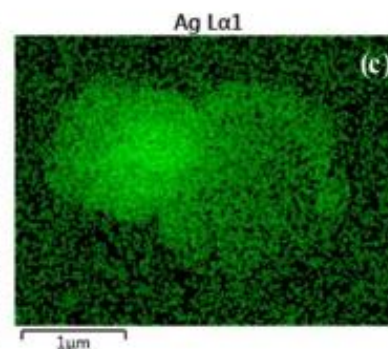
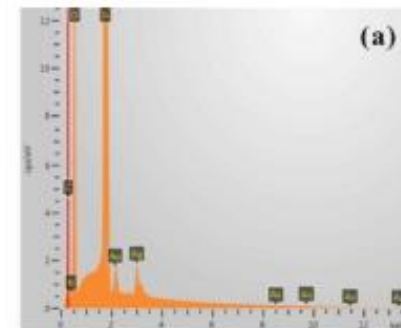
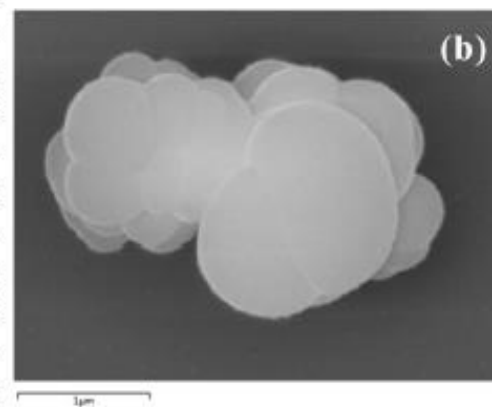
Composite à partir de NPs et du précurseur de la matrice

Low AgNPs (100 nm) density



No agglomeration

High AgNPs (100 nm) density



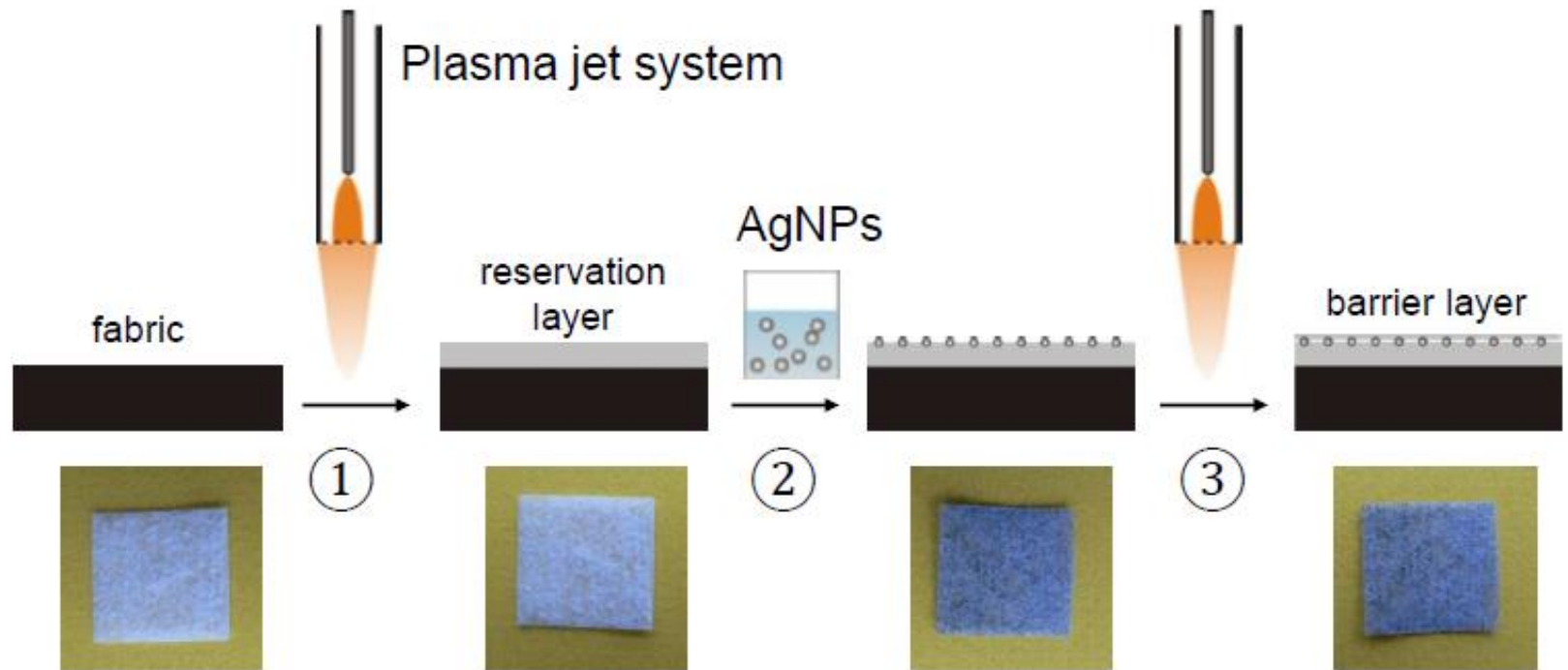
!Agglomeration!

Décomposition des étapes

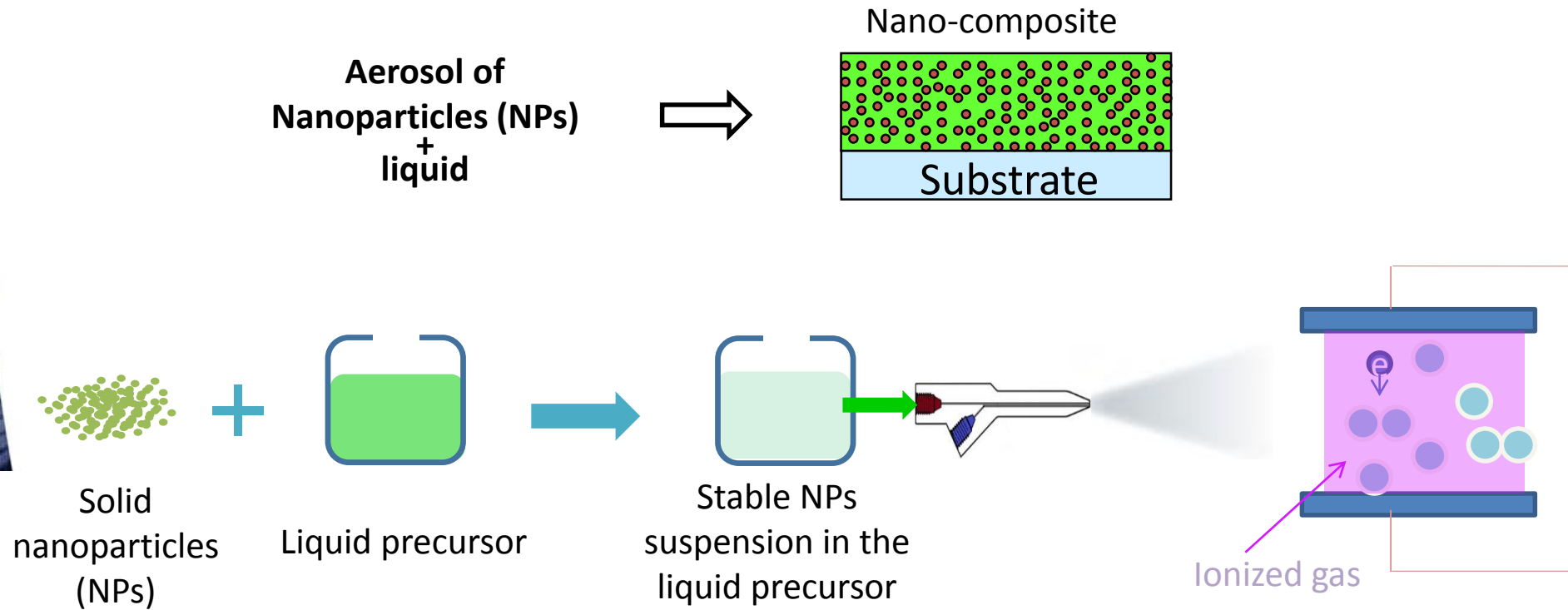
1. Plasma deposition of 1st layer (reservation layer) 70-200 nm

2. Dipping incorporation of AgNPs (antibiotic)

3. Plasma deposition of 2nd layer (barrier layer) 10 nm & 50 nm



Composite en 1 seule étape



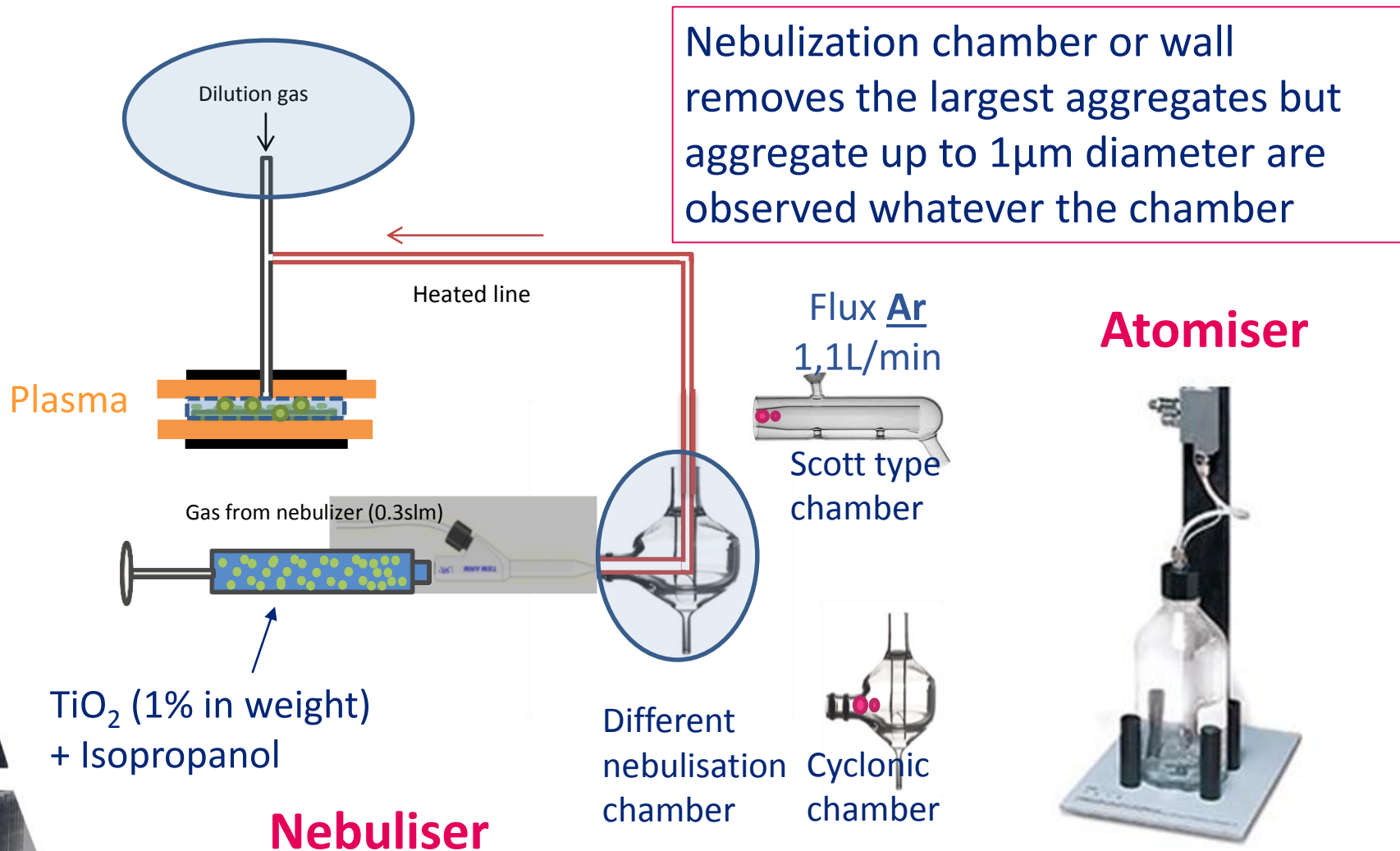
Solid NPs are embedded in the coating made by the polymerization of the liquid precursor

Advantage: NPs have well controlled properties and size

First publication : Bardon et al., *Plasma Process. Polym.* 2009, 6, S655

Set-up : plasma direct

TiO₂ 25nm + isopropanol (CH(CH₃)₂OH) spray



Plasma linéaire

- Advantages of atmospheric pressure : roll to roll treatment

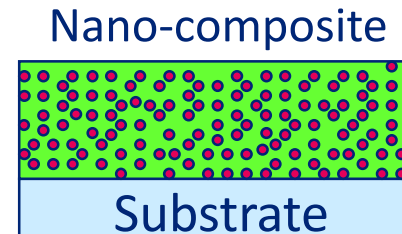
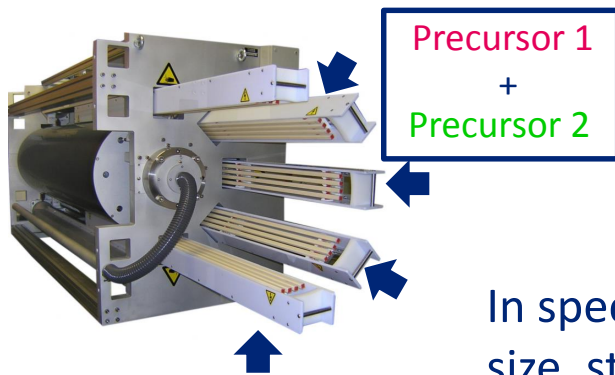
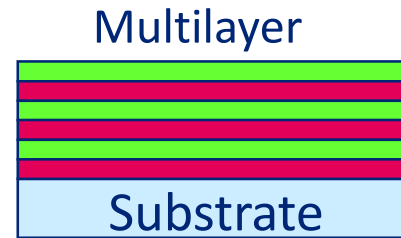
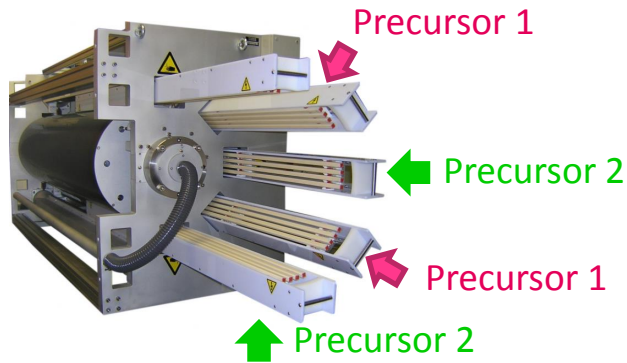
Example: Polymer coating for food packaging, anti-scratch ...



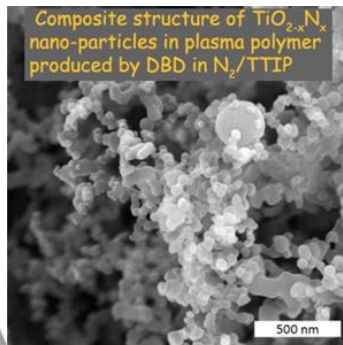
- ✓ Avoids pumping units
- ✓ Avoids batch treatment
- ✓ Easy to up-scale :
 - Linear plasma of several meters
 - ➔ on-line treatment of large surfaces



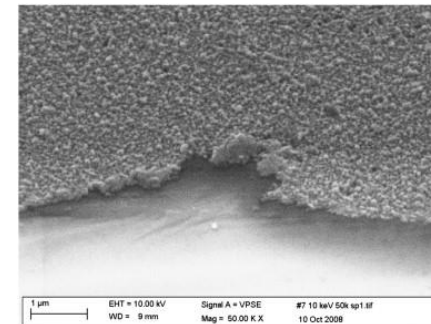
AP-PECVD state of the art



In specific conditions with a limited control of the size, structure and chemical composition of NPs



Nitrogen-Doped TiO₂ Nanoparticles and Their Composites with Plasma Polymer as Deposited by Atmospheric Pressure DBD
 Artem Shelemin et al., Plasma Processes and Polymers, Vol 11, Issue 9, pp. 864–877, September 2014

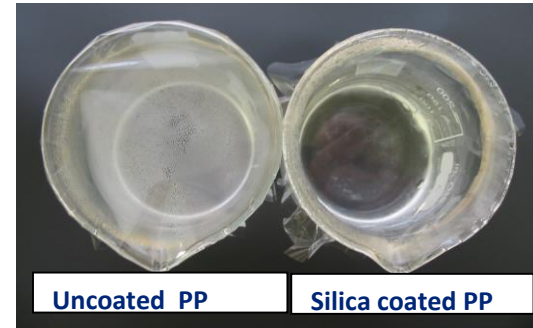


The deposition of copper-based thin films via atmospheric pressure plasma-enhanced CVD, Hodgkinson et al. SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, 230, pp. 260-265

AP-PECVD state of the art

✓ At industrial level:

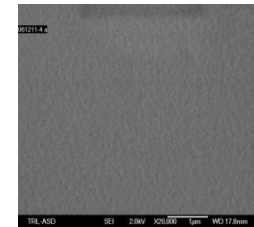
- Functional groups grafting
- Films of some nanometers



www.cpi-plasma.com/

✓ At pilote level:

- Dense homogeneous thin films
 - O₂ and H₂O barrier layer on polymer thin film (PEN OTR < 510⁻² cm³/m²dayatm, WVTR < 510⁻³g/m²day, OTR BIF>4000)
 - Antireflective and passivating coating



Starostin et al, *Plasma Processes and Polymers*, 2015, 12, 545

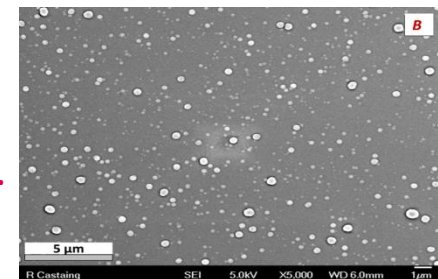


Massines et al, *Plasma Processes and Polymers*, online: 16 Dec 2015
DOI:10.1002/ppap.201500182

✓ New trend at laboratory level:

- nanocomposite thin films: i.e. multiphase materials organized into spatially identifiable domains of an organic/inorganic, insulating/metal, insulating/semicon, etc. component, in which at least one dimension of at least one component is in the nanometer size scale (< 100 nm)

Nanocomposite



Profili, J. et al. *JAP* 120 5 (2016); 053302

Sommaire

I- Dépôt de couches minces nanostructurées par PECVD à pression atmosphérique ?

1. Principe de la PECVCD
2. Nanostructuration
3. Composites

II- Dépôt de composites par PECVD à PA

1. Deux précurseurs
2. Nanoparticules comme précurseur
3. Procédé en une étape

III- Physique des décharges hors équilibre à la pression atmosphérique

1. Comment la décharge s'amorce lorsque P_{xd} est élevé ?
2. Comment éviter la transition à l'arc ?
3. Quelles sont les caractéristiques des micro-décharges ?
4. Décharges homogènes à la pression atmosphérique
5. Comparaison des différentes DBD

IV- Design de la forme d'onde de la tension qui génère le plasma pour contrôler les nanocomposites

Plasma froid à pression atmosphérique: où est le Pb?

P_{atm} = haute pression pour un plasma

- La fréquence de collision augmente avec n_g
- Le libre parcours moyens, λ , des espèces diminue :

Electrons: $\lambda_e \approx 500\text{nm}$

⇒ Gap: des millimètres ou plus

⇒ ionisation très rapide et localisée du gaz

⇒ électrons se thermalisent, chauffent le gaz

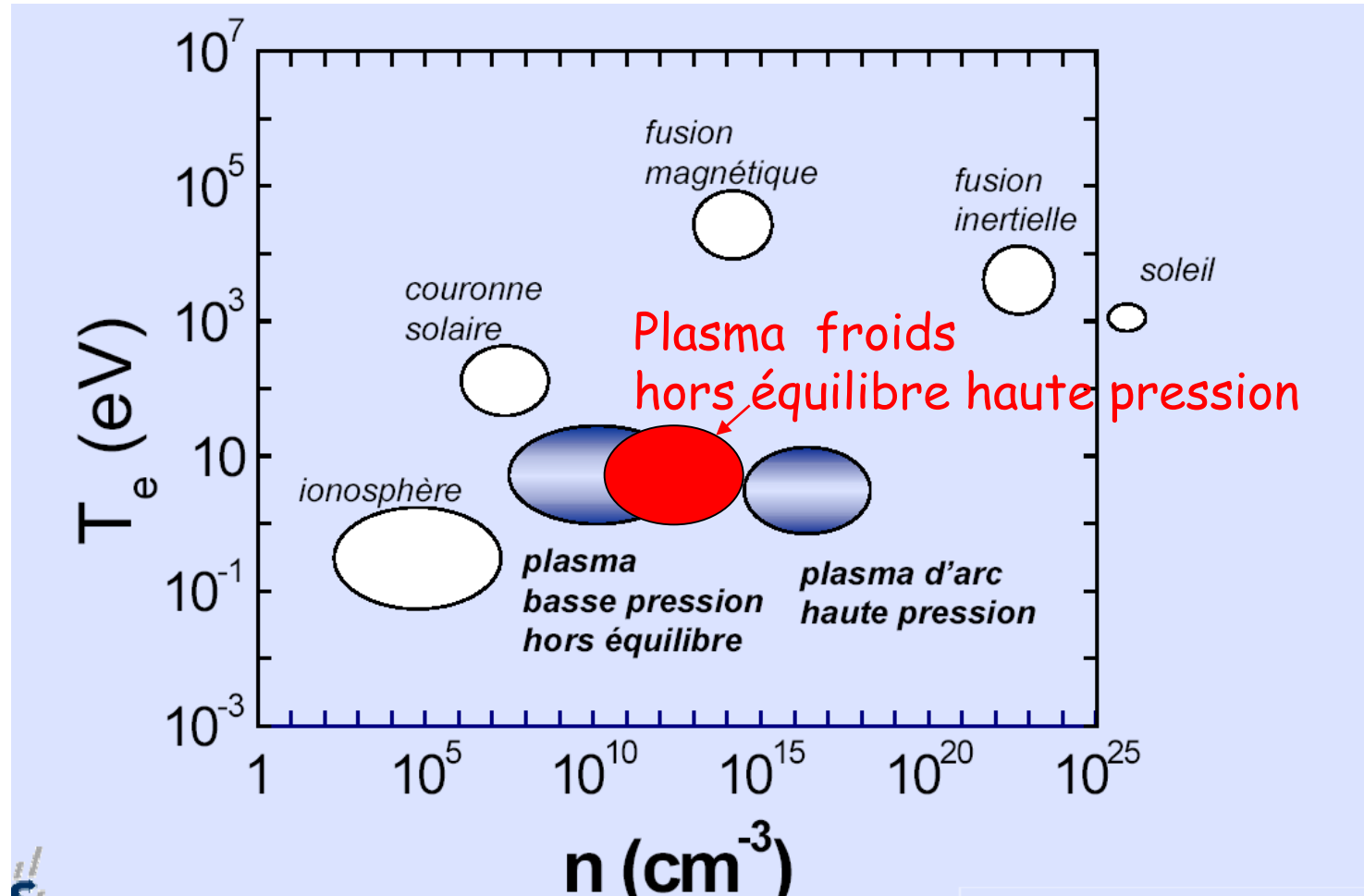
⇒ arc électrique

Pour générer un plasma froid à la pression atmosphérique il faut bloquer le développement de la décharge.

- Plasma froid : $n_e/n_g < 10^{-4}$
- Pression atmosphérique: $n_{\text{gaz}} \approx 2,5 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$

Introduction

Caractéristiques électroniques



Plasma froid si $N/n_e < 10^4$

P_{atm} : $N = 2,6 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3 \rightarrow n_e < 10^{15} / \text{cm}^3$

Physique des décharges à P_{atm}

La pression atmosphérique est un point clef pour les applications pas pour la physique des décharges

~~Plasma à la pression atmosphérique~~

Produit (Distance interélectrode X Pression)

Distance cathode anode = gap
> mm

Libre parcours moyen des électrons
< μm

Nombre de collisions électroniques: ionisation en volume

Rapport entre la création des électrons en surface / volume
ionisation γ (Ion + cathode \rightarrow e) / ionisation α (e+A \rightarrow A $^{+}$ + 2e)

Physique des décharges hors équilibre à la pression atmosphérique

Rupture du gaz pour de forts produits $P \times d$?

- Observations
- Streamer
- de l'avalanche électronique à l'étincelle

Claquage du gaz

Observations expérimentales

Spécificité de la physique des décharges froides à la pression atmosphérique

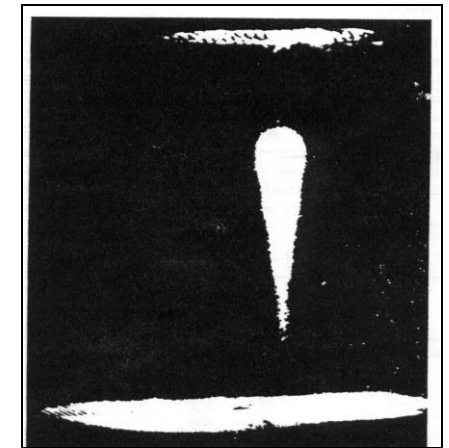
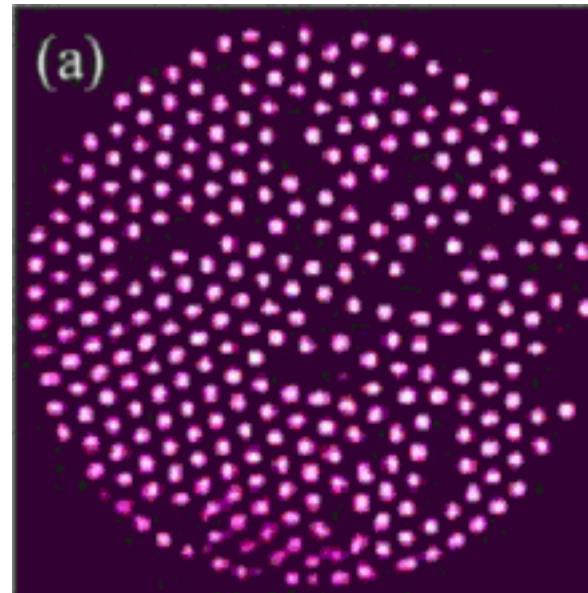
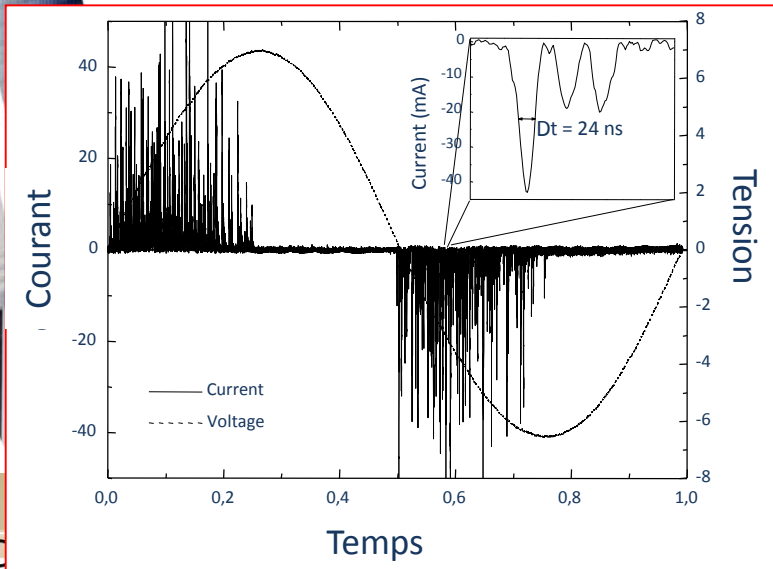
(Pression X Distance inter-électrodes) > 10^4Pa.m , 10^{-1}Atm.cm ($\sim 100 \text{Torr.cm}$)

$$P \propto N \propto 1/\lambda : d/\lambda \gg 1$$



Observations

- La décharge se développe en un temps très court (10ns)
→ avant que les ions aient pu atteindre la cathode
- La dynamique de la décharge est indépendante du type de matériau formant la cathode
- Un canal lumineux s'établit après le développement de la première avalanche électronique



H. Raether, Electron avalanches and breakdown in gases, Butterworths, London 1964

Claquage du gaz

Spécificité de la physique des décharges froides à la pression atmosphérique

(**Pression X Distance inter-électrodes**) > 10^{-1} Atm.cm (~ 100 Torr.cm)

$$P \propto N \propto 1/\lambda : d/\lambda \gg 1$$



Observations

- La décharge se développe en un temps très court (10ns)
→ avant que les ions aient pu atteindre la cathode
- La dynamique de la décharge est indépendante du type de matériau formant la cathode
- Un canal lumineux s'établit après le développement de la première avalanche électronique



Incompatible avec un claquage de Townsend contrôlé par α et γ

La contribution de la surface est négligeable



Théorie du "streamer": Loeb, Meek et Raether dans les années 40

Comment la décharge s'amorce ?

1. Electron Primaire

Première étape:
*Création aléatoire d'un
électron "primaire"*

Anode

+

$$V/d = E_0$$

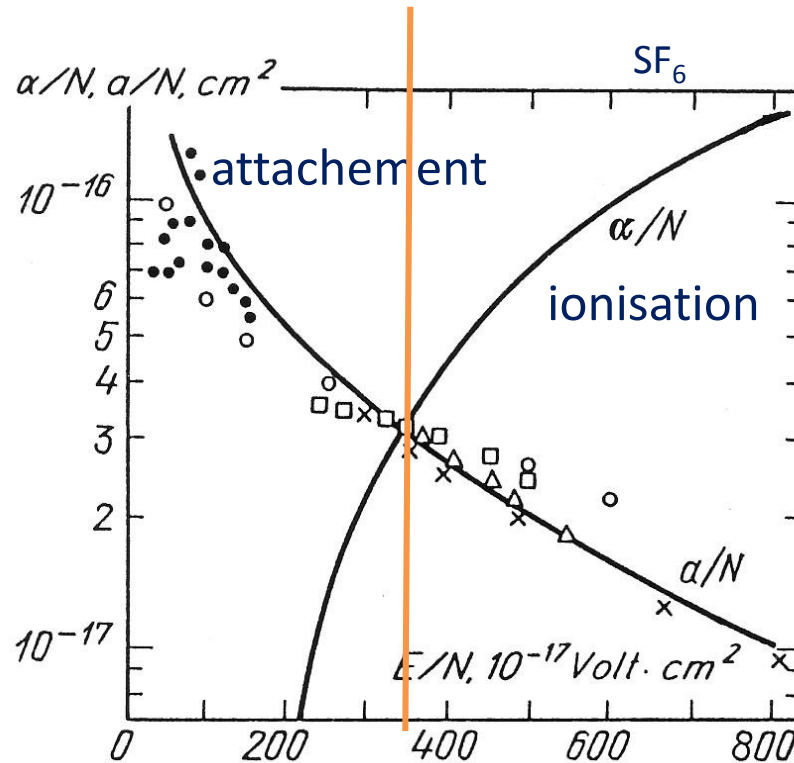
Flux d'ionisation naturelle
 $10^2 \text{ e/cm}^3 \cdot \text{s}$

e

Cathode

Comment la décharge s'amorce ?

2. Avalanche Primaire



a : Coefficient attachement
a : Coefficient d'ionisation

Première étape:
Création aléatoire d'un électron "primaire"

Deuxième étape:
Développement d'une avalanche électronique à partir de l'électron "primaire"

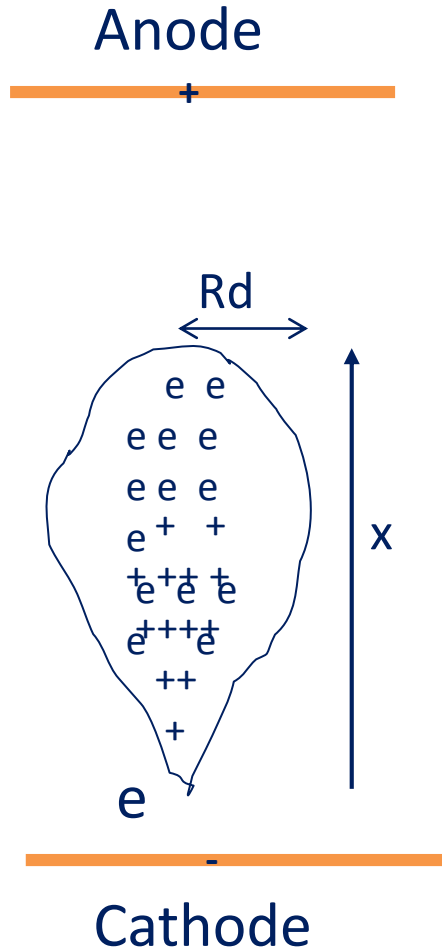


$$E_0/N > (E/N)_{\text{critique}} / a/N > a/N$$

Dans l'air: 28 kV/cm
Dans SF_6 : 83 kV/cm

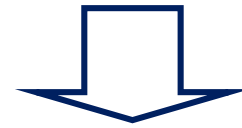
Comment la décharge s'amorce ?

2. Avalanche Primaire



Première étape:
Création aléatoire d'un électron "primaire"

Deuxième étape:
Développement d'une avalanche électronique



$$E_0/N > (E/N)_{\text{critique}} / \alpha / N = \alpha / N$$

$$N_e = \exp[(\alpha - a)x]$$

$$N_+ = \alpha / (\alpha - a) (N_e - 1) \quad N_- = a / (\alpha - a) (N_e - 1)$$

Ordres de grandeur

$$\begin{aligned} \mu_e P &: 0.45_{(\text{air})} \text{ à } 1,5_{(\text{Ne})} \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \text{ Torr/Vs} \\ \rightarrow T_{\text{amb}}, P_{\text{atm}}: \mu_e &\approx 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs} \\ \rightarrow \text{Si } E_0 = 20 \text{ kV/cm} &\rightarrow V_d = 20 \cdot 10^6 \text{ cm/s} \\ \rightarrow D_e &: 10^4 \text{ cm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

Electrons: $V_d = \mu_e E_0$

$$R_d \approx \sqrt{4D_e \tau} \quad \text{avec } \tau = x/V_d$$



Comment la décharge s'amorce ?

3. Naissance du streamer (ou dard)

Yu. P. Raizer (Gas Discharge Physics)

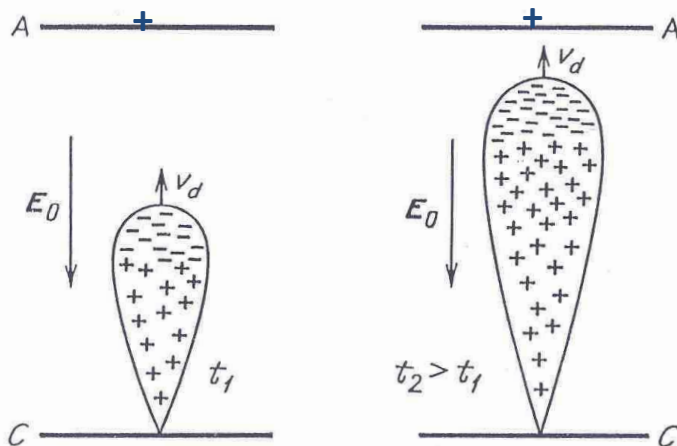


Fig. 12.1. Shape and charge distribution of an electron avalanche at two consecutive moments of time. Arrows indicate directions of external field E_0 and velocity of motion of the avalanche head,

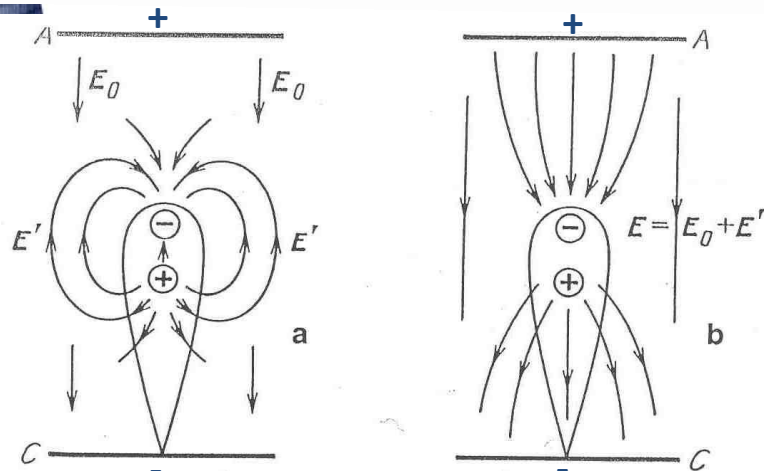


Fig. 12.3. Electric fields in a gap containing an electron avalanche. (a) Lines of force of the external field E_0 and of the field of space charge of the avalanche, E' , are shown separately. (b) lines of force of the resulting field $E = E_0 + E'$. Circles mark the centers of space charges

Yu. P. Raizer (Gas Discharge Physics)

E' : Champ de charge d'espace

N_e : Nombre d'électron

- Si N_e est suffisamment élevée
 $E' \approx E_0$
- Distorsion du champ électrique local
- Modification de la propagation de l'avalanche



Troisième étape:
Naissance du streamer

Comment la décharge s'amorce ?

3. Naissance du streamer

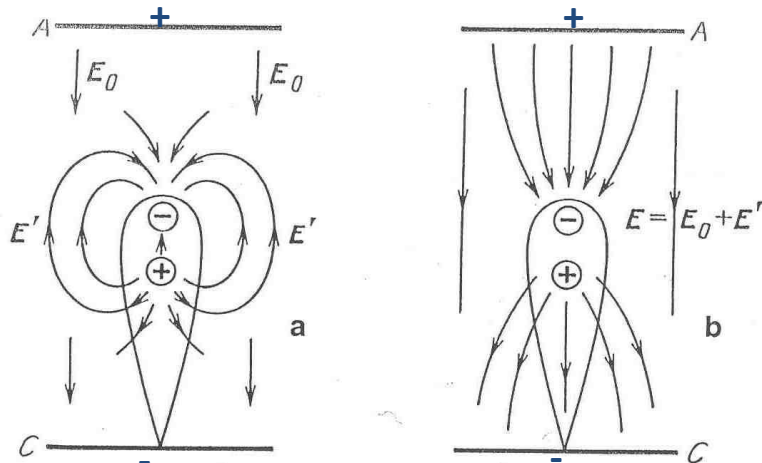


Fig. 12.3. Electric fields in a gap containing an electron avalanche. (a) Lines of force of the external field E_0 and of the field of space charge of the avalanche, E' , are shown separately. (b) lines of force of the resulting field $E = E_0 + E'$. Circles mark the centers of space charges

Yu. P. Raizer (Gas Discharge Physics)

Formation du streamer

$$\text{si } E' \approx E_0$$

E' : Champ électrique dû à la charge d'espace dans l'avalanche primaire

E_0 : Champ Laplacien ou géométrique $E_0 = V/d$

Si on considère que les ions et les électrons sont 2 sphères de rayon R

Le champ électrique à la surface s'écrit : $E' = eNe / 4\pi\epsilon_0 R^2$ with $Ne = \exp[\alpha x]$

$$E_0 \approx E' = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \exp\left[\alpha \left(\frac{E_0}{P}\right) * x\right]$$

Critère de Meek

Comment la décharge s'amorce ?

3. Naissance du streamer

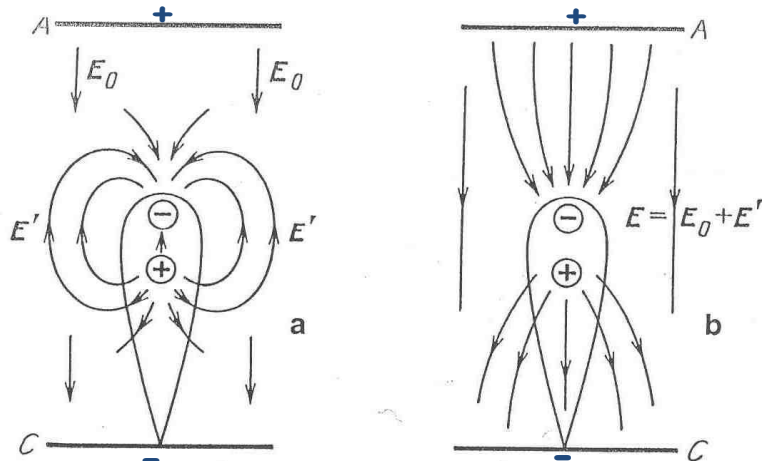


Fig. 12.3. Electric fields in a gap containing an electron avalanche. (a) Lines of force of the external field E_0 and of the field of space charge of the avalanche, E' , are shown separately. (b) lines of force of the resulting field $E = E_0 + E'$. Circles mark the centers of space charges

Yu. P. Raizer (Gas Discharge Physics)

Quelle est l'ordre de grandeur du nombre de charges nécessaire pour avoir $E' = E_0$?

$$Ne > 10^8, \alpha x \approx 18-20$$

$$R_d \approx 200 \mu\text{m}, \quad x \approx \text{mm}$$

Si on considère que les ions et les électrons sont contenus dans 2 sphères de rayon R
 Le champ à la surface est : $E' = eNe / 4\pi\epsilon_0 R^2$ avec $Ne = \exp[\alpha x]$

$$R \approx R_d = \sqrt{4D_e t}$$

$$v_e = \mu_e E_0$$

$$D / \mu = kT / e = 2\bar{\epsilon} / 3$$

$$R \approx R_d = \sqrt{4D_e t} = \sqrt{4 \frac{De}{\mu_e} \frac{x_0}{E_0}} = \sqrt{\frac{8\bar{\epsilon} x_0}{3eE_0}}$$

Cas de l'air: pour un gap de 1cm, à P_{atm} , $E_c = E_0 = 31\text{kV/cm}$ avec $\bar{\epsilon} = 3,6 \text{ eV}$

$$R_d = 180 \mu$$

$$\rightarrow E' = E_0 \text{ pour } Ne = 0,8 \cdot 10^8 \text{ et } \alpha x = 18$$

Comment la décharge s'amorce ?

4. Propagation du streamer

Un streamer est un canal de décharge assez faiblement ionisé qui se propage très rapidement (v de l'ordre de 10^8 cm/s) vers une, ou vers les 2 électrodes

Streamer dirigé vers l'anode

Rôle dominant des électrons

Avalanches secondaires

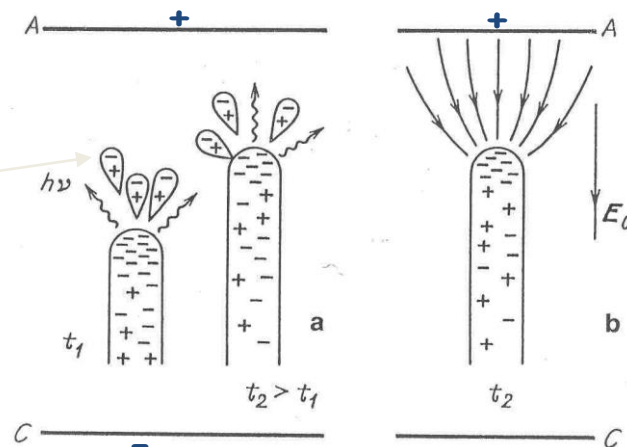


Fig. 12.6. Anode-directed streamer. (a) Photons and secondary avalanches in front of the streamer head at two consecutive moments of time. (b) Field in the vicinity of the head

Yu. P. Raizer (Gas Discharge Physics)

Le front d'ionisation se propage dans la même direction que les électrons
En tête le champ est très fort: propagation rapide
Les ions des avalanches secondaires forment un plasma avec les électrons du streamer

Comment la décharge s'amorce ?

4. Propagation du streamer

Streamer dirigé vers la cathode

- Le front d'ionisation et les électrons se propagent dans des directions opposées

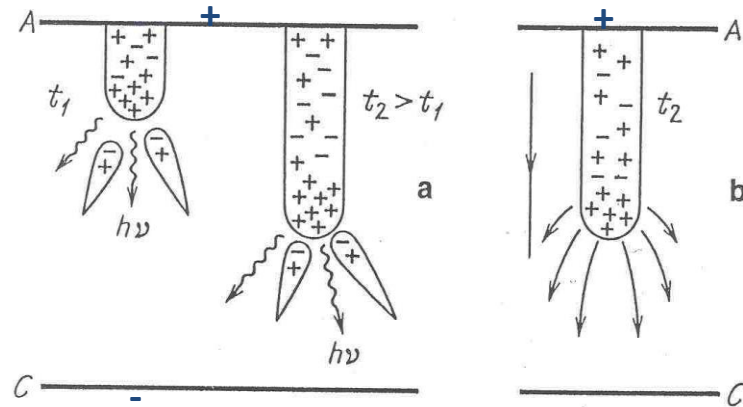
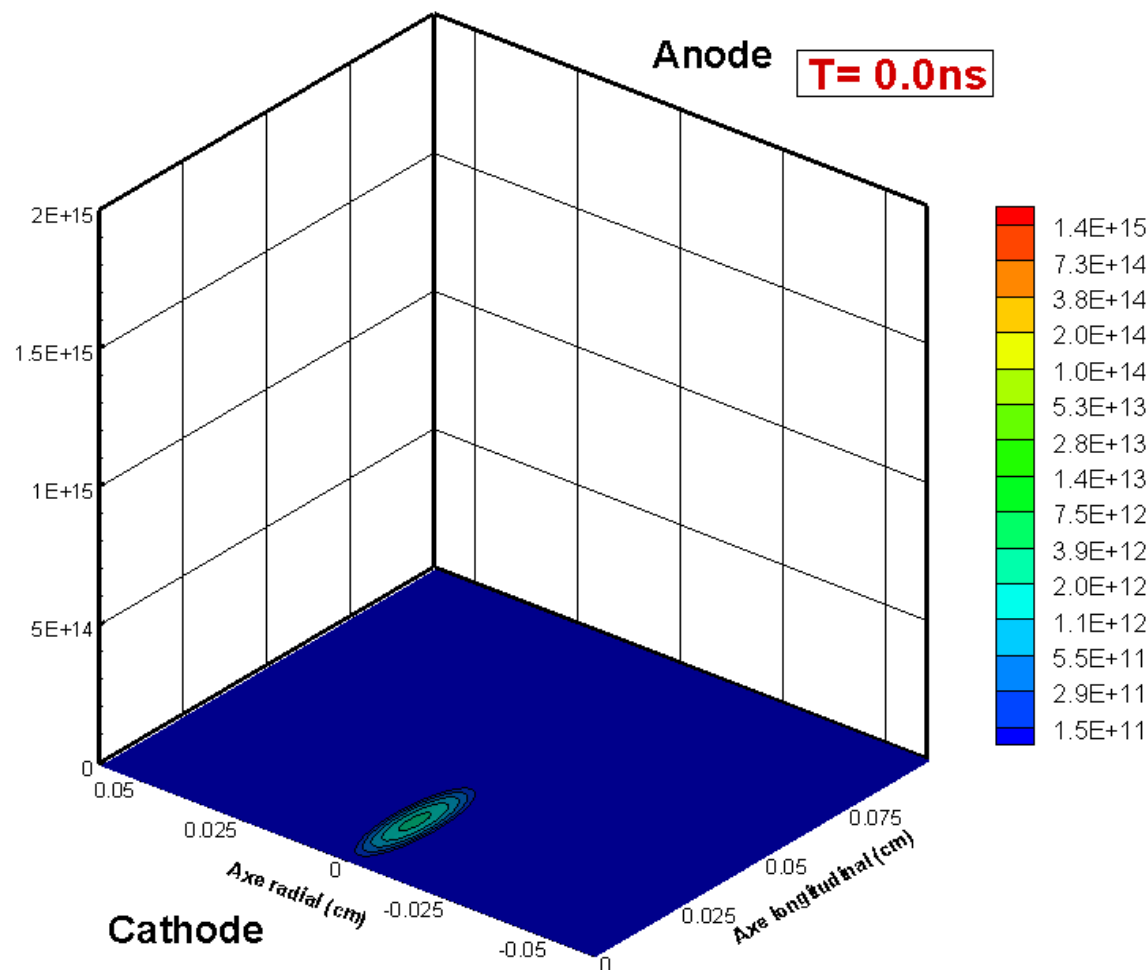


Fig. 12.5. Cathode-directed streamer. (a) Streamer at two consecutive moments of time, with secondary avalanches moving towards the positive head of the streamer; wavy arrows are photons that generate seed electrons for avalanches. (b) Lines of force of the field near the streamer head

Yu. P. Raizer (Gas Discharge Physics)

- Rôle essentiel des photons qui par photo-ionisation ($h\nu_{N_2} > E_{i_{O_2}}$) ou photo-émission (cathode), créent les électrons germes à l'origine des avalanches secondaires
- Rôle des charges des avalanches secondaires:
 - Les électrons rejoignent la partie positive du streamer pour former un plasma
 - Les ions forment une nouvelle charge d'espace positive qui est plus près de la cathode → propagation du streamer vers la cathode

Densité électronique (cm^{-3})

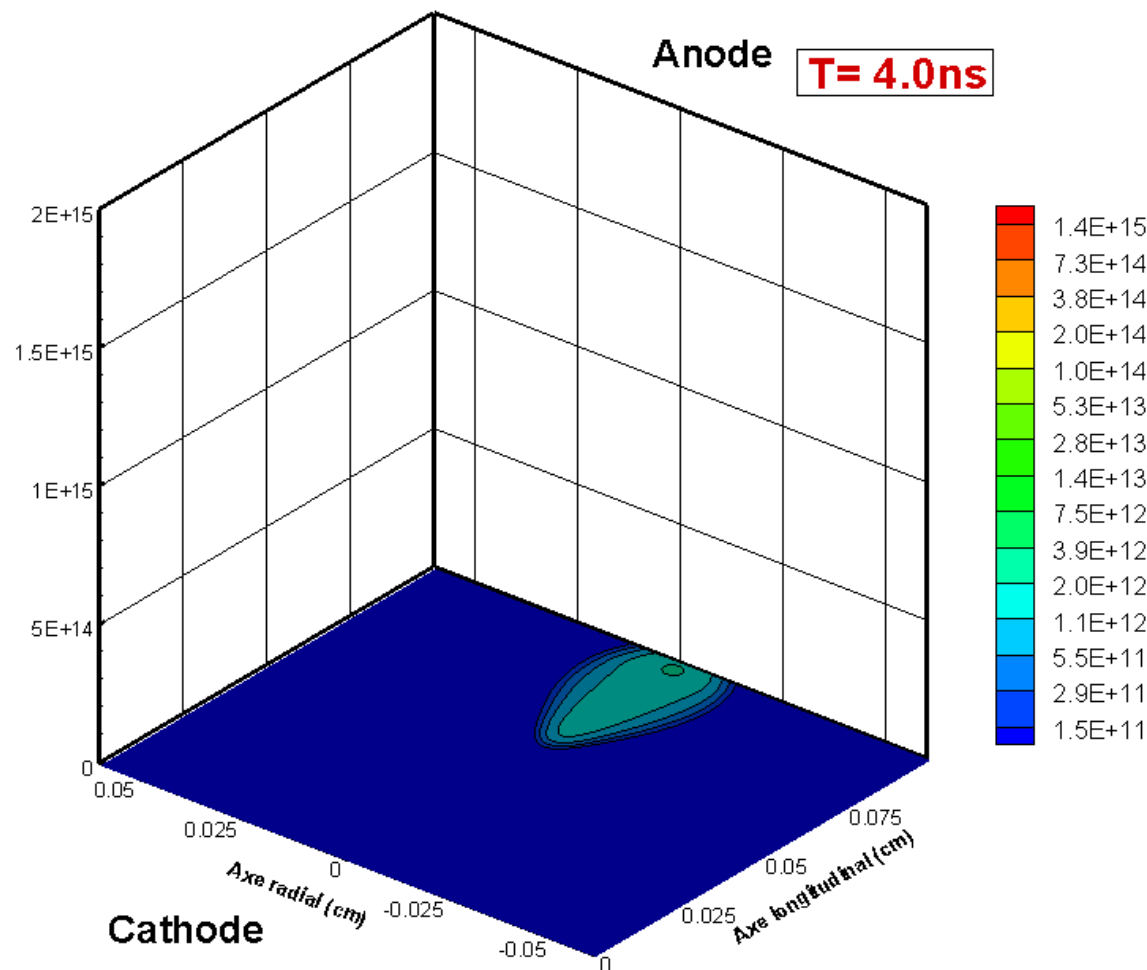


ETAPES :

*** Avalanche initiale**
 $0\text{ns} < T < 4\text{ns}$

PhD Y. Cesses
 Université Paul
 Sabatier Toulouse,
 P. Ségur

Densité électronique (cm^{-3})



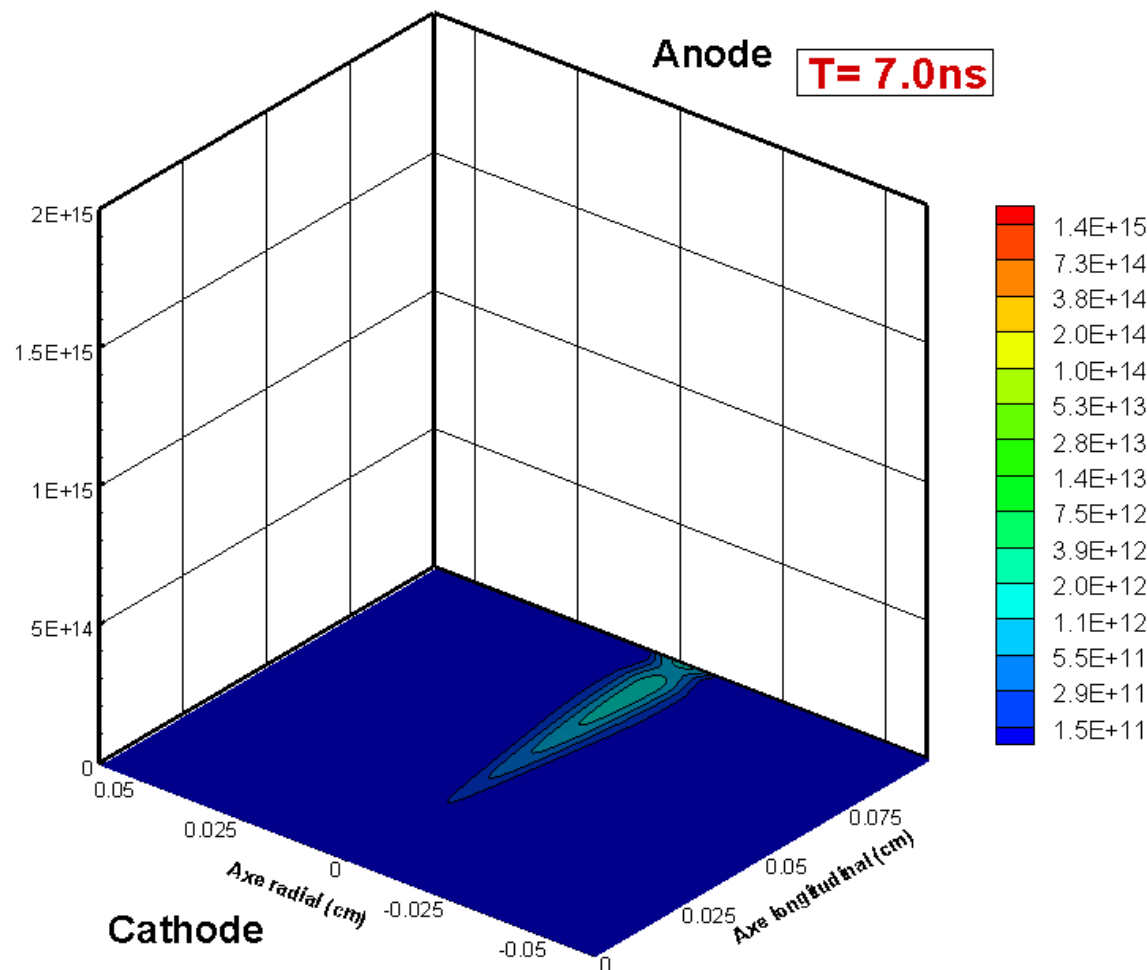
ETAPES :

* *Avalanche initiale*

* **Phase intermédiaire**
4ns < T < 7ns

PhD Y. Cesses
 Université Paul
 Sabatier Toulouse,
 P. Ségur

Densité électronique (cm⁻³)

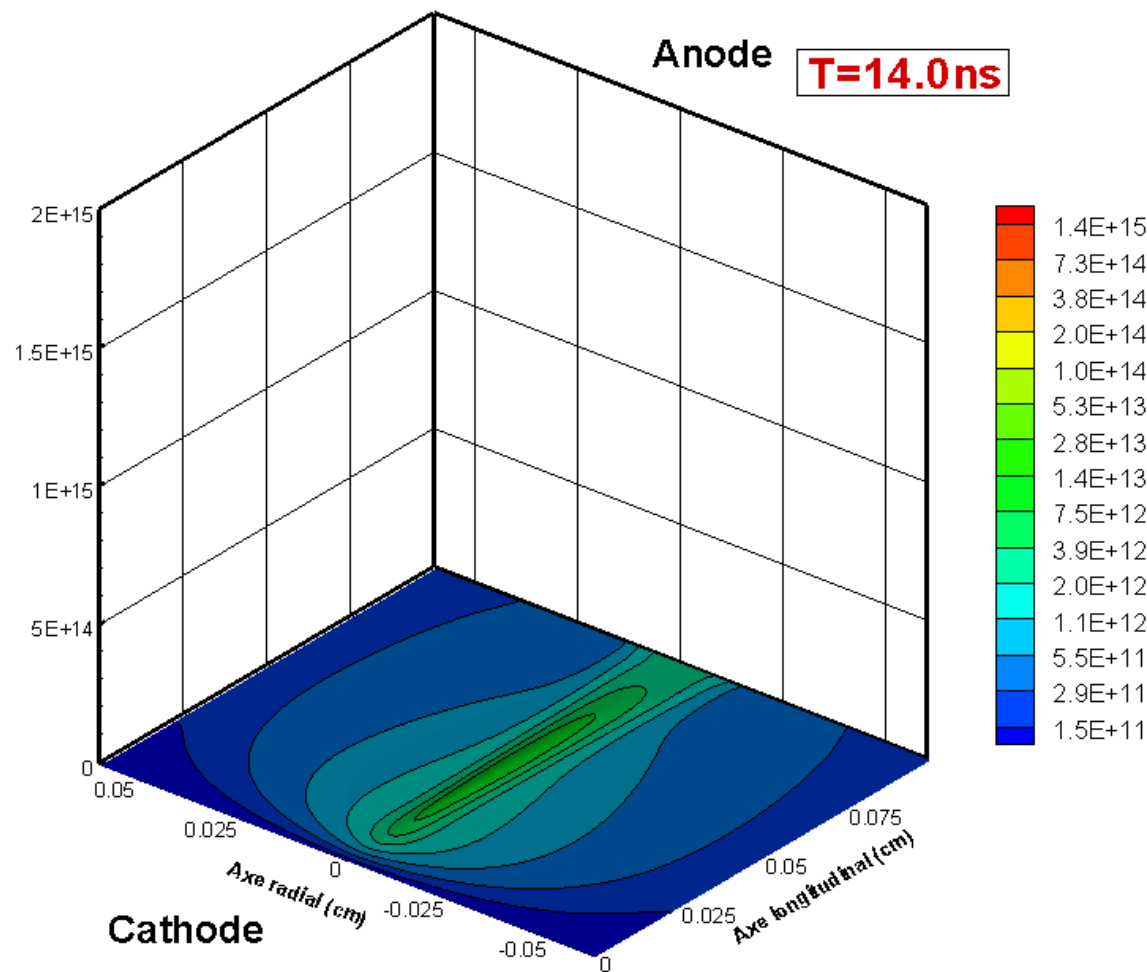


ETAPES :

- * Avalanche initiale
- * Phase intermédiaire
- * **Streamer positif**
7ns < T < 14ns

PhD Y. Cesses
 Université Paul
 Sabatier Toulouse,
 P. Ségur

Densité électronique (cm⁻³)



ETAPES :

- * Avalanche initiale
- * Phase intermédiaire
- * Streamer positif
- * **Gaine cathodique**
14ns < T < 25ns

PhD Y. Cesses
 Université Paul
 Sabatier Toulouse,
 P. Ségur

Comment la décharge s'amorce?

5. Après le streamer

Streamer: propagation d'une onde d'ionisation vers les surfaces (10mA , 10^8cm/s)

Fin du streamer lorsque les surfaces sont atteintes



Les 2 électrodes sont connectées par un plasma faiblement ionisé ($\approx 10^{-5}$)



Le plasma de la micro-décharge est ambipolaire et la tension est appliquée au point de contact avec la cathode



Forte émission secondaire



Onde d'ionization de la cathode vers l'anode, Onde de retour (10^9cm/s)



Chauffage du gaz, étincelle (10^4A/cm^2 , 100V/cm)

Comment éviter la transition à l'arc?

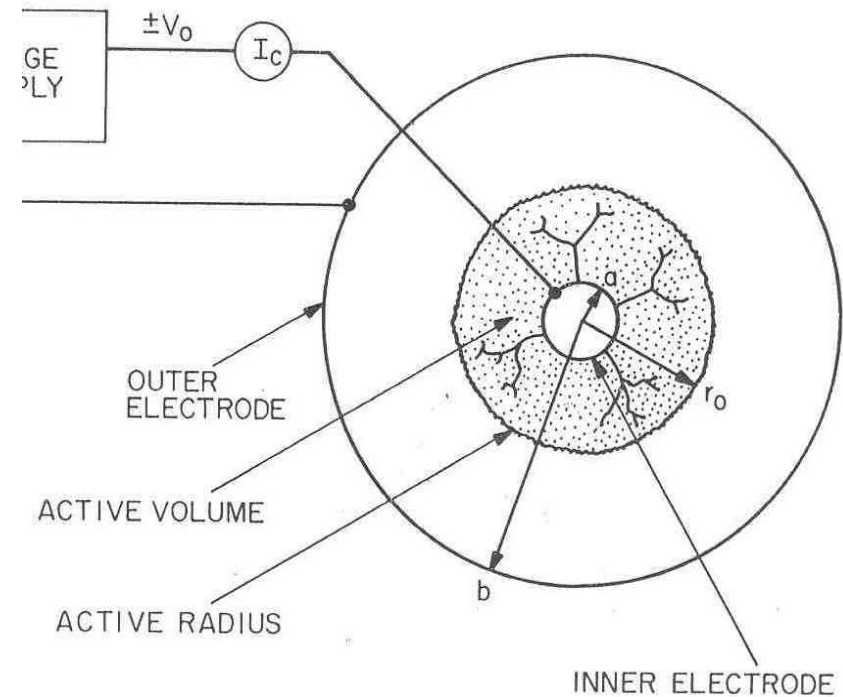
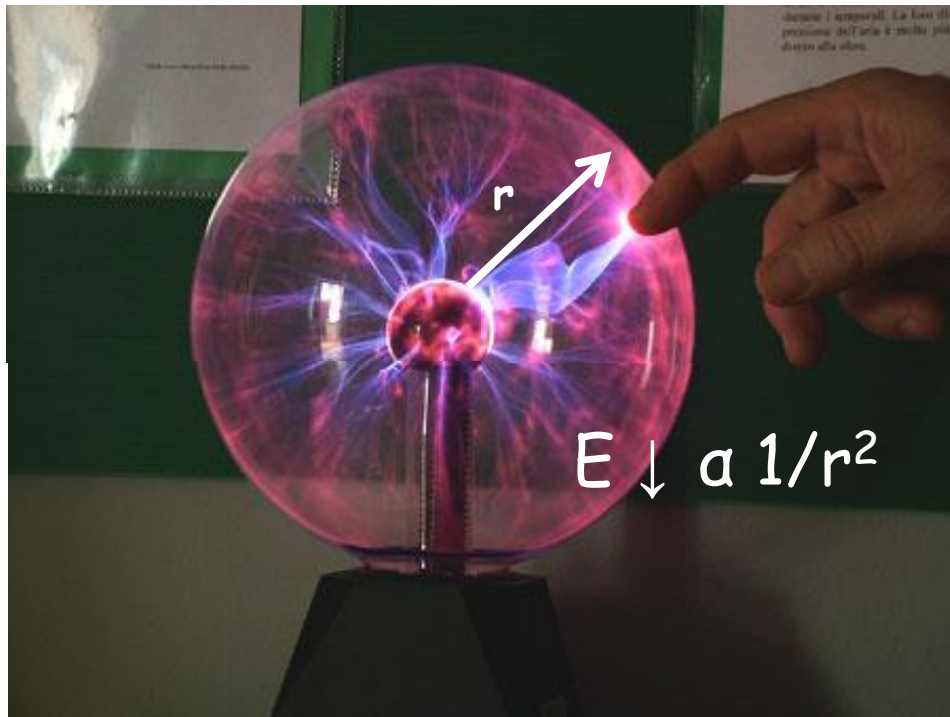
5. Après le streamer

Stopper la décharge avant que le gaz soit chauffé

- Configuration des électrode (applicateur)
 - 1- Forme : Décharge couronne
 - 2- Conductivité: Décharge à Barrière Diélectrique
- Alimentation électrique:
 - 3- Tension impulsionnelle

Corona discharge

Décharge couronne: Une electrode « gap



- C'est une solution tant que la tension est assez faible...
- C'est une solution pour diminuer la tension de claquage

Comment éviter la transition à l'arc?

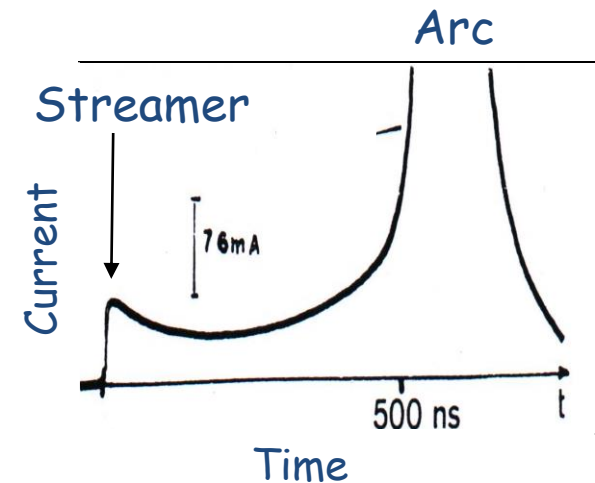
Tension impulsionnelle répétitive

La transition du streamer à l'étincelle implique un échauffement du gaz qui nécessite environ 500ns

Impulsion de tension durée $< 500\text{ns}$

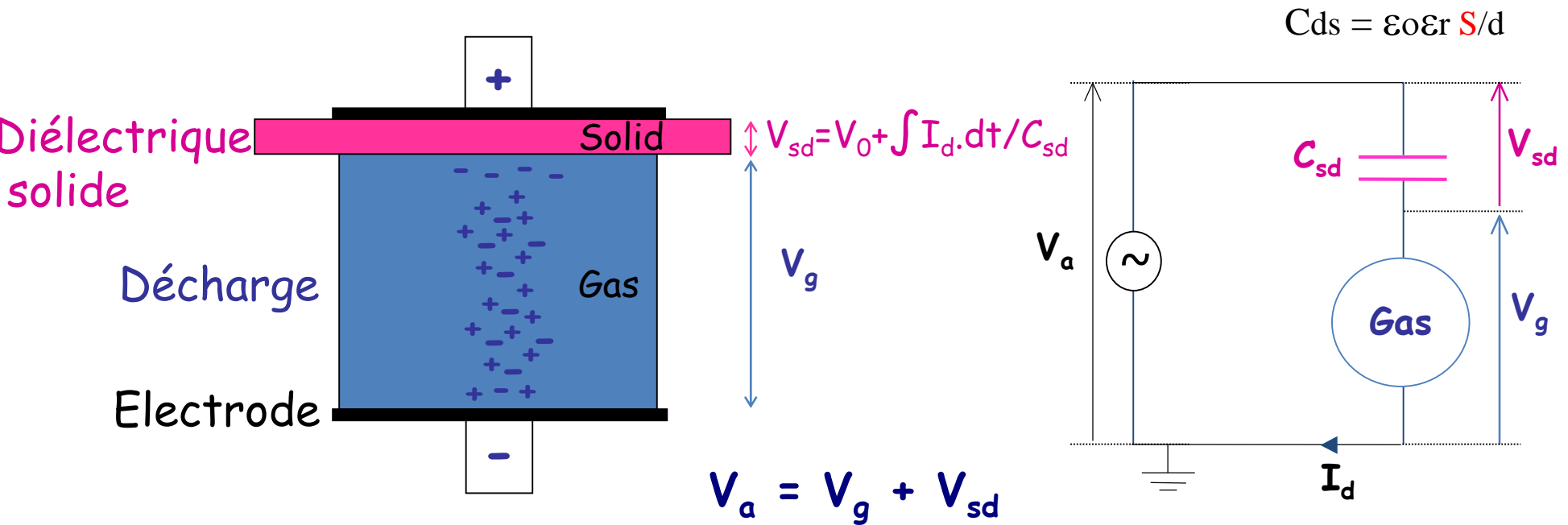
transition à arc évitée entre 2 électrodes métallique

N_e et T_e augmentent



E. Marode, *The mechanism of spark breakdown in air at atmospheric pressure between a positive point and a plane. I. experimental : nature of the streamer track*, Journal of applied physics, **46** (5), **1975**

Décharge à barrière diélectrique (DBD)

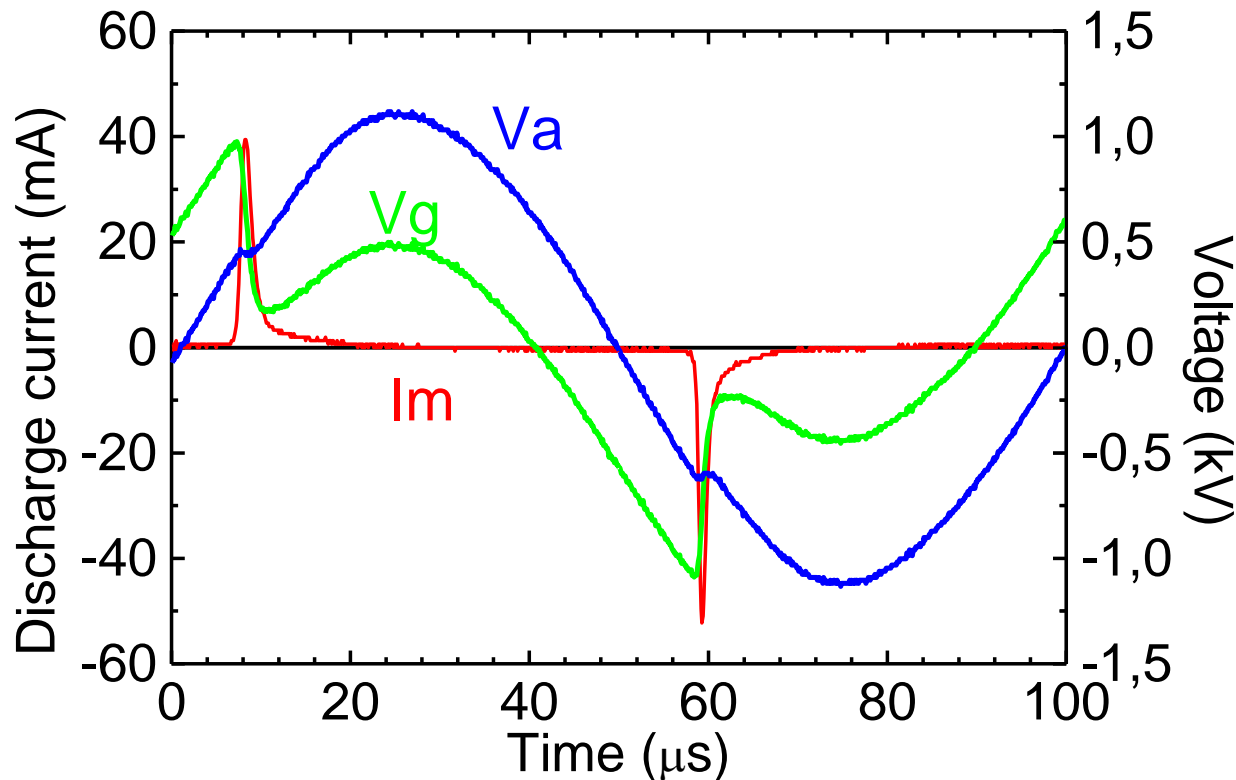


Quand $I_d \nearrow \Rightarrow V_{sd} \nearrow \Rightarrow V_g \searrow \Rightarrow$ arrêt de la décharge

- Diélectrique Décharge transitoire auto-entretenu
- Pas de transition à l'arc
- Plasma froid pour de forte valeur du produit $P \cdot x_d$
- Décharge robuste

Décharge à barrière diélectrique (DBD)

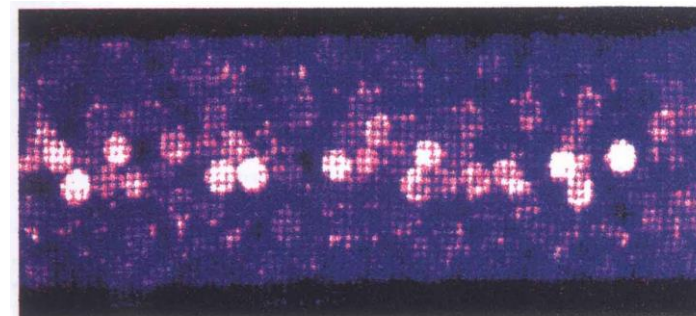
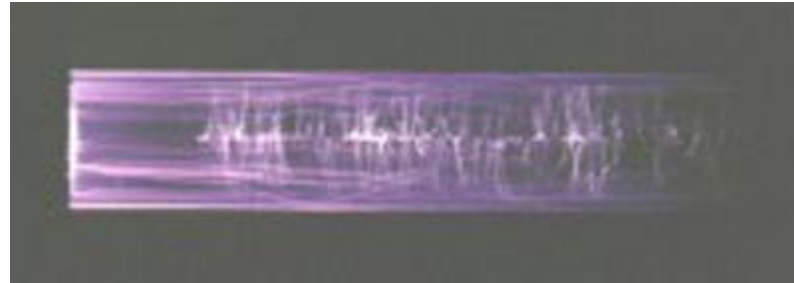
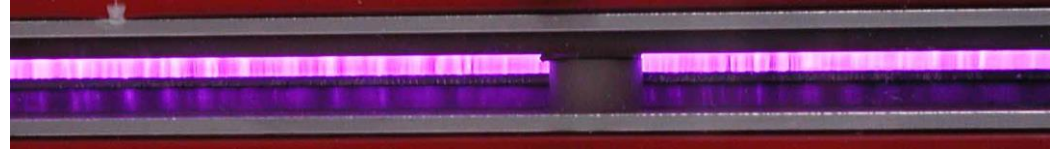
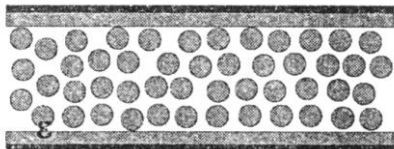
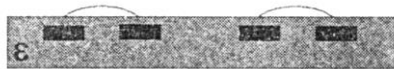
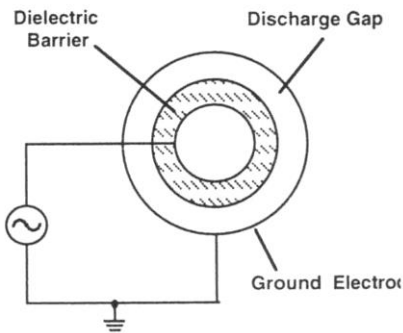
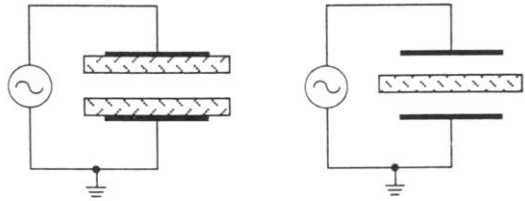
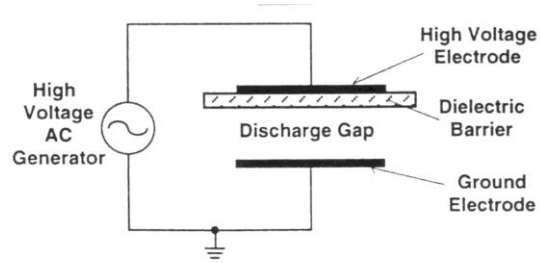
DBD luminescente dans He : exemple de forme de la tension gaz



$$V_g(t) = V_A(t) - V_{ds}(t)$$

➤ Cds charge ➡ Vg diminue ➡ la décharge s'éteint

Décharge à barrière diélectrique (DBD) - Configurations

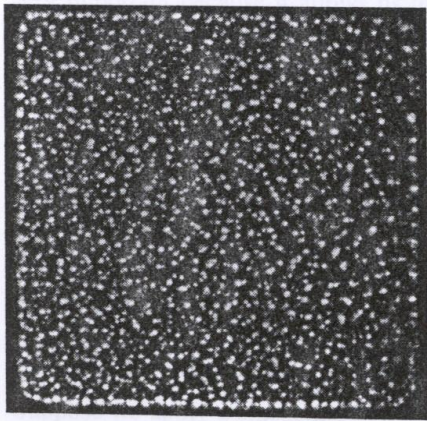


Beaucoup de configurations possibles

Décharge à barrière diélectrique caractéristiques des microdécharges

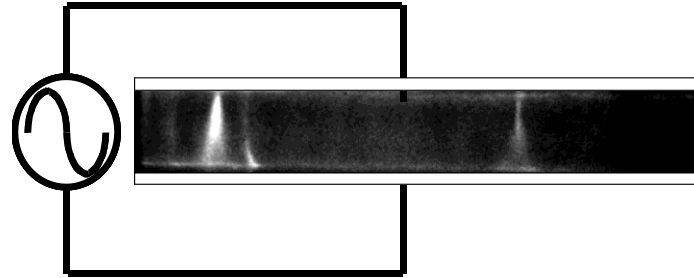
Photographies

Temps de pause: 20 ms

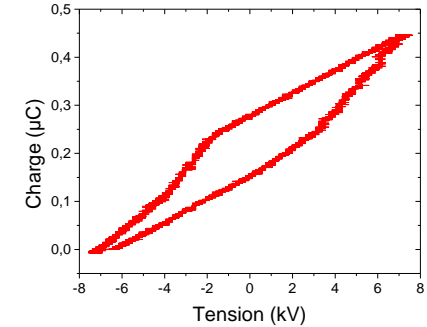


Vue de dessus

Temps de pause: 10ns

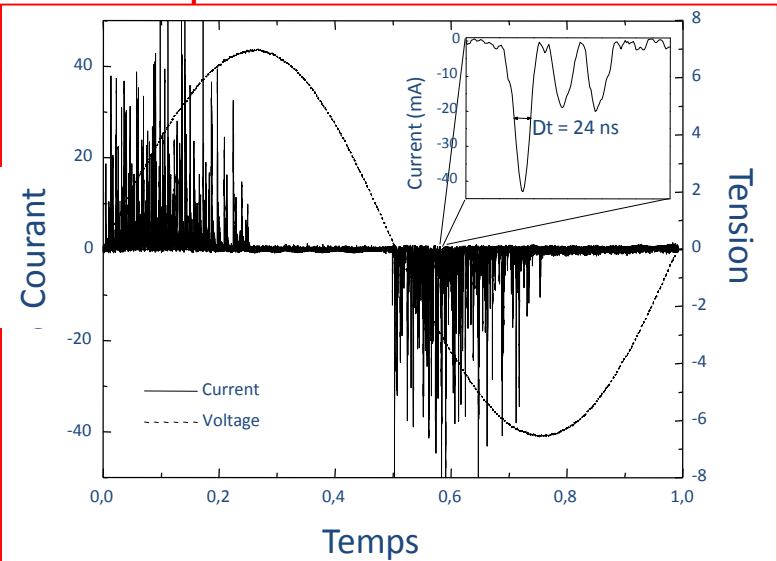


Vue de coté



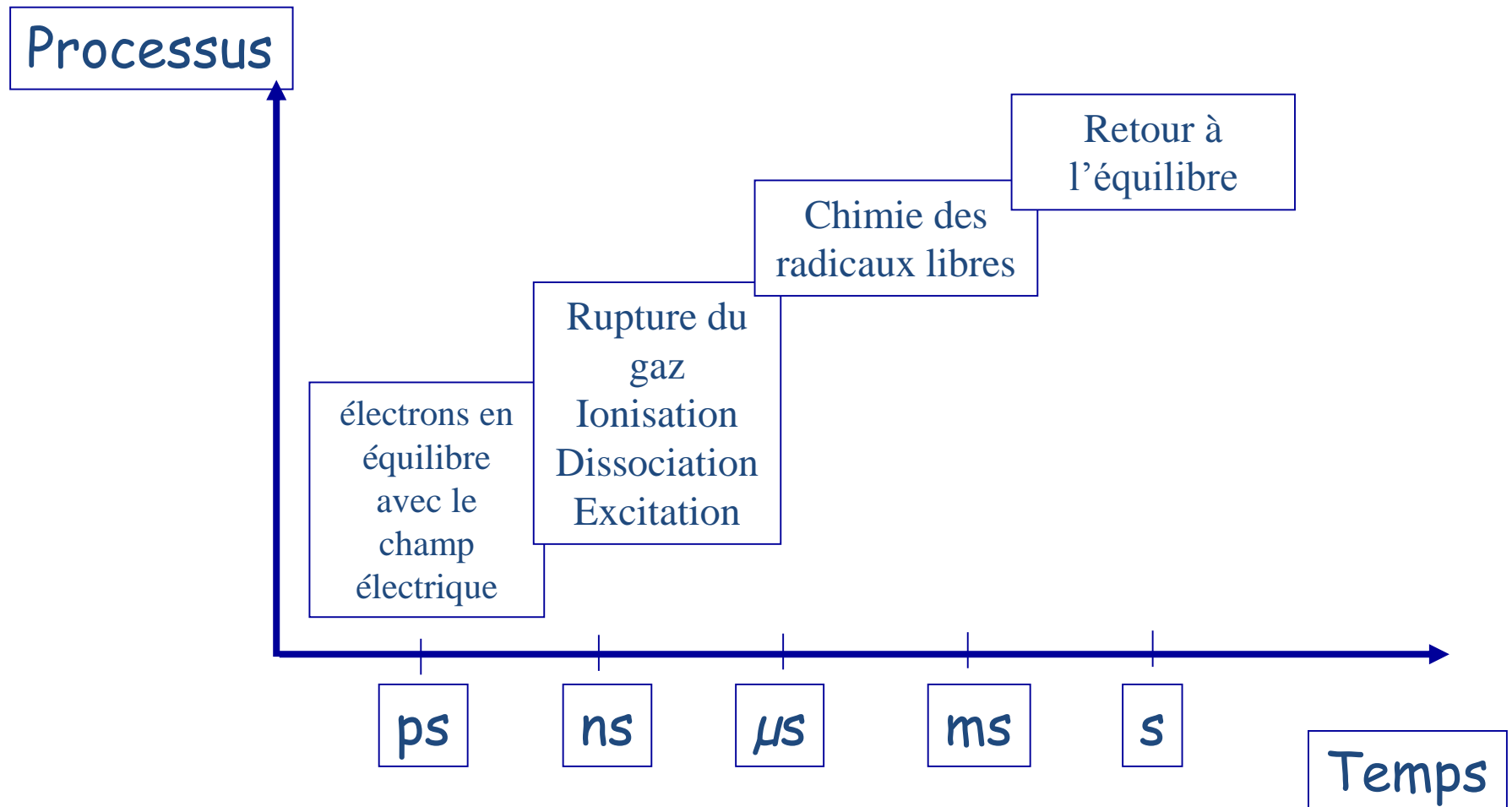
Courbes de Lissajous :
énergie déposée

- Décharge localisée : 300µm de diamètre
- Décharge très courte : < 100ns
- $N_{\text{e}} = N_{\text{Ni}} \approx 10^{14} / \text{cm}^3$
- $N = 2 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$: Taux d'ionisation $\approx 10^{-5}$
- T_{gaz} : 200-400 K
- $E_{\text{électrons}}$: 1 à 10 eV



Décharge à barrière diélectrique caractéristiques des microdécharges

Temps caractéristiques



Décharge à barrière diélectrique

chaque microdécharge est un micro réacteur

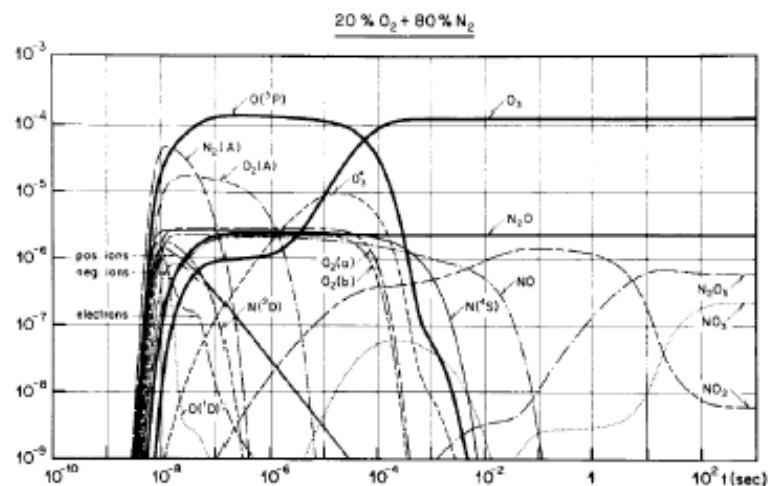
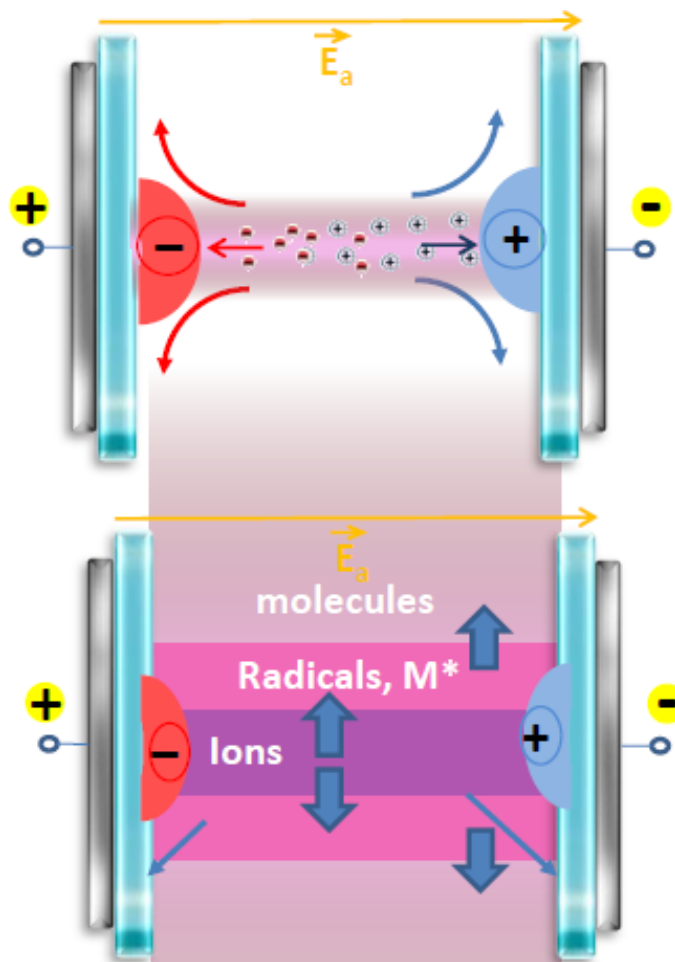
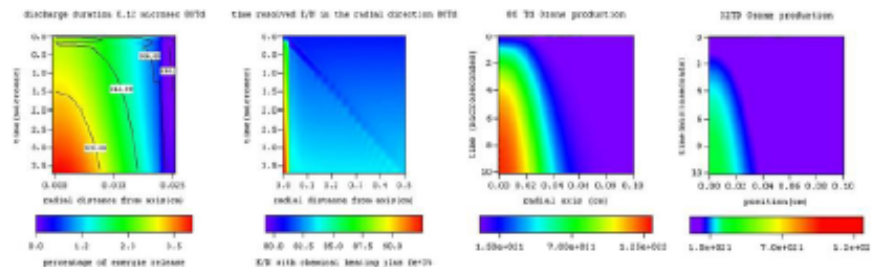


Fig. 11. The chemical reactions initiated by a microdischarge in 'air' [18].

Need to take into account spatial gradient and many order of magnitude in time



Species are diffusing accordingly to their life time

Décharge à barrière diélectrique chaque microdécharge est un micro réacteur

Micro-décharges aléatoirement distribuées

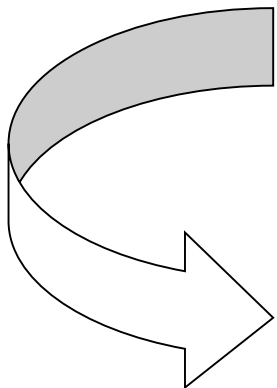
☺ : une solution pour réaliser une chimie à peu près homogène

- Micro-décharge: 100ns
- Taux de répétition de l'ordre de : 50µs (10kHz)
- Temps de process: 1s (20 000 demie-période)

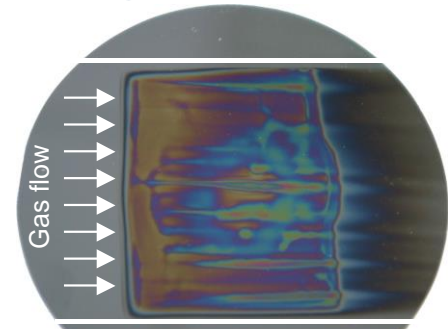
☹: Contrôle de l'énergie moyenne intégrée dans le temps et l'espace n'est pas toujours suffisant:

- Différentes chimies :

- dans le canal de décharge et dans la zone de diffusion
- dans des filaments d'énergie différente
- aux endroits où la fréquence de répétition des décharges est différente



Intérêt des décharges froides
homogènes à la pression atmosphérique



Décharge à barrière diélectrique homogène



Mécanismes qui aident à obtenir
un grand volume de plasma
quand le produit P_{xd} est élevé

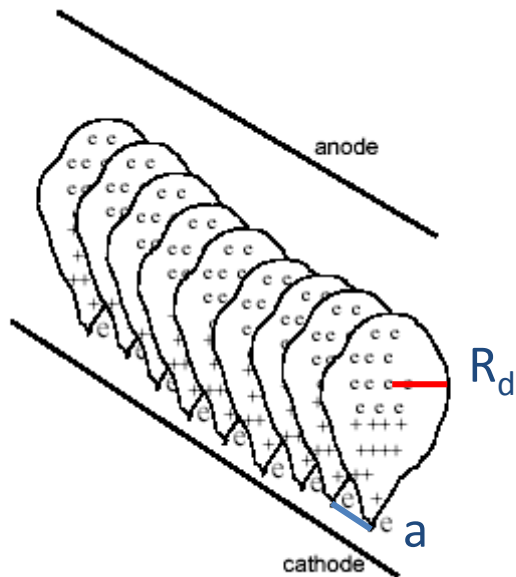
Décharge à barrière diélectrique homogène

Trois solutions:

1. Diminuer suffisamment la distance interélectrode pour que l'avalanche primaire ne puisse pas atteindre la taille critique (faible Pxd)
1. Couplage d'avalanches primaires : interactions conduisent à un plasma de grand volume.
2. Claquage de Townsend : avant que le champ soit suffisant pour qu'une avalanche de grande dimension se forme → pas de streamer → pas de microdécharge

Décharge à barrière diélectrique homogène

1^{ère} solution : couplage des avalanches électroniques



Preionisation + HT : De nombreuses avalanches se développent en même temps
Si elles se recouvrent avant la transition au streamer, la décharge est homogène

Condition de recouvrement des avalanches ?

Quand les avalanches atteignent la taille critique (x_c),
que $N_{ec}=10^8$: $R_{dc} < a/2$, a distance entre 2 $e_{primaires}$

Si N_{e0} est la densité de préionisation : $a = N_{e0}^{-1/3}$

$$R_{dc} \approx 100\mu\text{m}$$

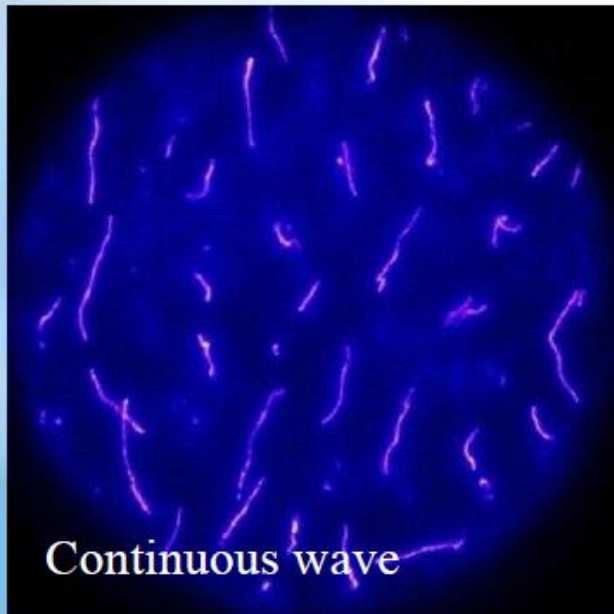
$$N_{e0} \approx 10^6/\text{cm}^3$$

Décharge à barrière diélectrique homogène

Continuous (sinusoidal)

Rise time: ~ 1 V / nsec
Sinusoidal wave

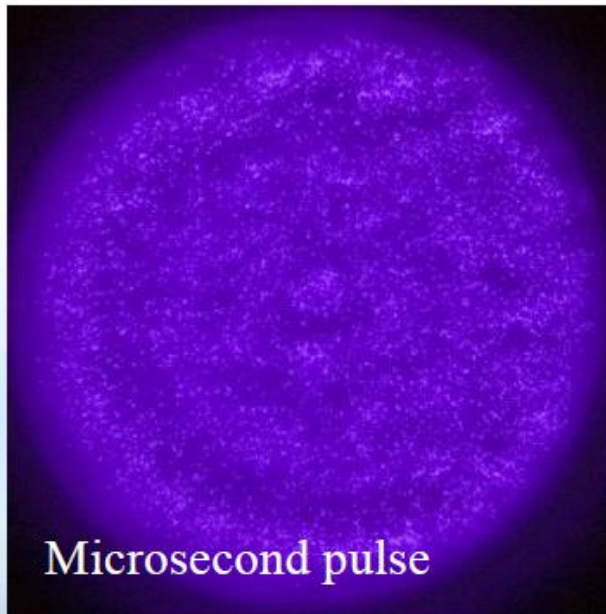
Filament temperature:
350-450K



Microsecond-pulsed

Rise time: ~ 5 V / nsec
Pulse duration: ~ 2 μ sec

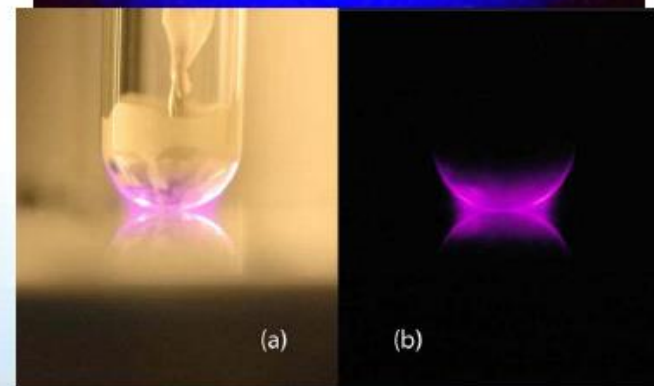
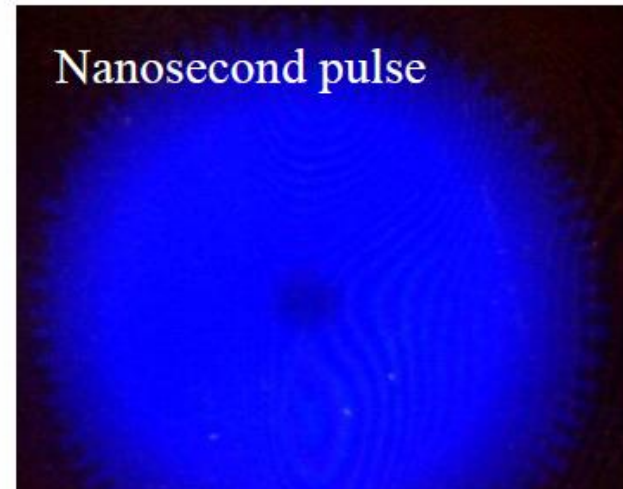
Filament temperature:
320-420K



Nanosecond-pulsed

Rise time: $\sim 3,000$ V / nsec
Pulse duration: ~ 40 nsec

Rotational temperature:
 ~ 300 K



Drexel Plasma Institute

H. Ayan *et al*, J. Phys. D: Appl. Phys. **42** (2009) 125202

Décharge à barrière diélectrique homogène

2^{ème} solution - Principe :

Obtenir un claquage du gaz pour un champ inférieur au champ de développement d'une avalanche de taille critique

⇒ obtenir un claquage de Townsend

Moyens:

- γ : Augmenter la contribution de l'émission d'électrons secondaires à la cathode avant et pendant le claquage

- Augmenter le coefficient γ

- Favoriser le bombardement de la cathode par des espèces énergétiques: ions, états excités, photons

- α : Diminuer la vitesse d'ionisation dans le gaz afin que les ions puissent atteindre la cathode: exacerber l'ionisation via des mécanismes à plusieurs étapes comme l'ionisation Penning plutôt que l'ionisation directe par les électrons :



+



Décharge à barrière diélectrique homogène

Si γ augmentent, da/dE lente et V_c faible \implies claquage de Townsend

Comment augmenter l'émission d'électrons secondaires ?

Emission d'électrons à la cathode dépend:

- γ : Choix du matériau qui constitue la cathode
 - Oxyde : MgO
 - Isolant chargé négativement
 - Diélectrique sur chaque électrode:

Quand le diélectrique est sur l'anode il se charge en électrons. A l'alternance suivante l'électrode est la cathode et l'émission secondaire est exacerbée en début de décharge lorsque la décharge s'amorce.

- Flux de particules pouvant induire l'émission d'électrons secondaires : effet mémoire

Décharge à barrière diélectrique homogène

Ralentir l'ionisation du gaz pour laisser le temps aux ions de dériver à la cathode:
Ionisation en plusieurs étape : Ionisation Penning

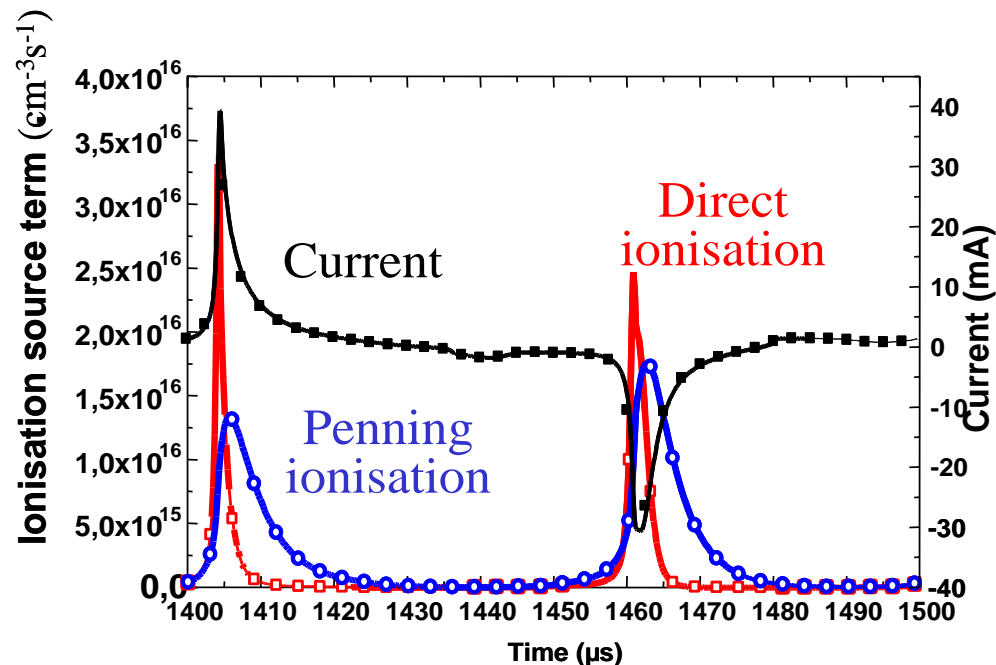
Ex : décharge luminescente à la pression atmosphérique dans He/air

Comparaison de l'importance de l'ionisation directe et de l'ionisation Penning *Modèle fluide 1D*
(P. Ségur)

Ionisation directe
 $e + \text{He} \Rightarrow \text{He}^+ + 2 e$

Ionisation Penning
 $e + \text{He} \Rightarrow \text{He}^*$
 $\text{He}^* + \text{N}_2 \Rightarrow \text{N}_2^+ + e + \text{He}$

Contrainte sur le mélange gazeux




Synthèse DBDs homogène

Objectif : ↗ puissance de la DBD homogène

Différents régimes de décharges homogènes en Ar/NH₃ dans la même configuration :


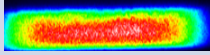
Régimes	GDBD	TDBD	Transition	RF-DBD	NRP-DBD
Fréquence	50 et 200 kHz	270 et 520 kHz	800 kHz et 2,3 MHz	> 3 MHz	5 à 50 ns 1 à 30 kHz
Puissance	1 W/cm³	2 W/cm³	3 W/cm³	36 W/cm³	17 W/cm³
Amorçage		ions piégés	↳ pertes aux parois des électrons	Electrons piégés	
		900V		150V	2750V
		Électron secondaire à la cathode		Ionisation en volume	
Ar (₃ P ²)	10¹⁰ cm⁻³			10⁸ cm⁻³	
Electrons	10¹⁰ cm⁻³			10¹² cm⁻³	10¹³ cm⁻³
43				2 populations électroniques	Electrons chauds

DBD's comparison

Density (cm ⁻³)	10 ⁷	10 ⁸	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ¹¹	10 ¹²	10 ¹³	10 ¹⁴	10 ¹⁵
Max Ne	Townsend 			Glow 		Glow like 		FDBD 	
						Glow RF 		Nano-répétitive 	
Carrier gas metastable	Townsend 			Glow 					

- Les décharge luminescente (glow) ne fonctionnent que dans les mélanges Penning, les autres décharges fonctionnent dans l'air
- La densité d'électrons et leur énergie peut être varié sur une très grande plage en ne changeant que la forme de l'excitation

DBD's comparison

Density (cm ⁻³)	10 ⁷	10 ⁸	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ¹¹	10 ¹²	10 ¹³	10 ¹⁴	10 ¹⁵
Max Ne	Townsend 			Glow 		Glow like 		FDBD 	
						Glow RF 		Nano-répétitive 	
Carrier gas metasable	Townsend 			Glow 					

- ✓ Maximum ionization level is related to the current amplitude
- ✓ Maximum power also depends on the discharge duration

DBD homogènes	Townsend	Glow BF	Glow RF	Glow like	Nano-répétitive	VHF (150MHz)
Power W/cm ²	10	0,1	3	10	4	10

Sommaire

I- Dépôt de couches minces nanostructurées par PECVD à pression atmosphérique ?

1. Principe de la PECVCD
2. Nanostructuration
3. Composites

II- Dépôt de composites par PECVD à PA

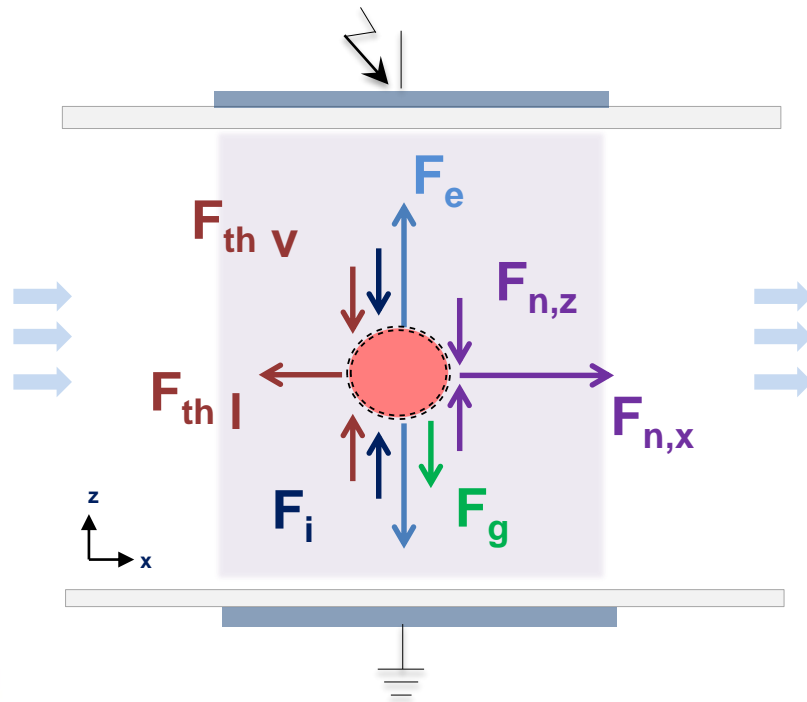
1. Deux précurseurs
2. Nanoparticules comme précurseur
3. Procédé en une étape

III- Physique des décharges hors équilibre à la pression atmosphérique

1. Comment la décharge s'amorce lorsque P_{xd} est élevé ?
2. Comment éviter la transition à l'arc ?
3. Quelles sont les caractéristiques des micro-décharges ?
4. Décharges homogènes à la pression atmosphérique
5. Comparaison des différentes DBD

IV- Design de la forme d'onde de la tension qui génère le plasma pour contrôler les nanocomposites

Transport des NPs



La particule est soumise à différentes forces

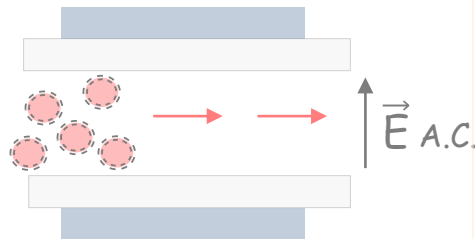
F_g : gravité
 F_i : vent ionique
 $F_{th,l}$: thermophorèse
 $F_{th,v}$: thermophorèse
 $F_{n,z}$: entraînement
 $F_{n,x}$: entraînement
 F_e : électrostatique

Les particules se chargent sous l'effet des ions et des électrons

La force électrostatique est dominante pour des particules de diamètre entre 20nm et 1 μ m si la fréquence est inférieure à \approx 1kHz

Influence de la fréquence

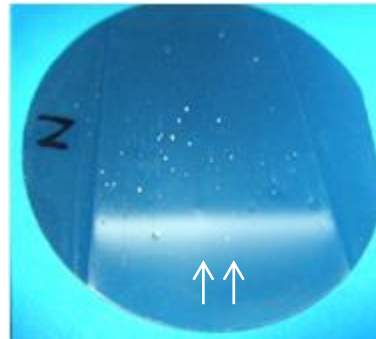
Injection de la solution colloïdale



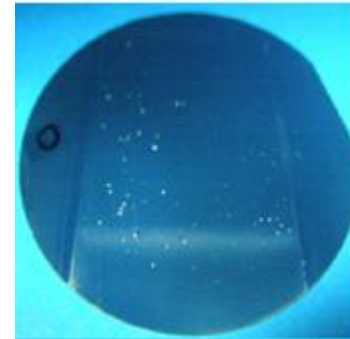
Expérience C

HMDSO
TiO₂ 20nm
N₂

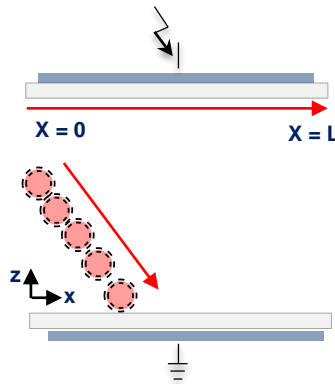
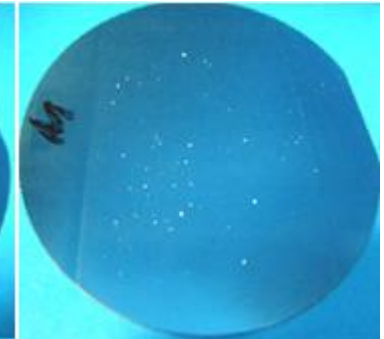
1 kHz



3 kHz

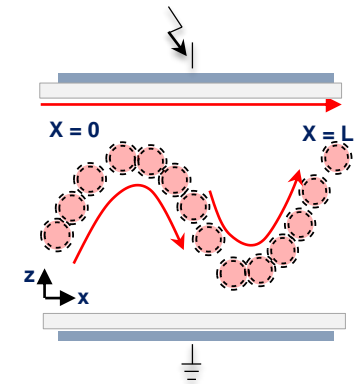
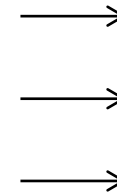


8 kHz



« Faible » fréquence:

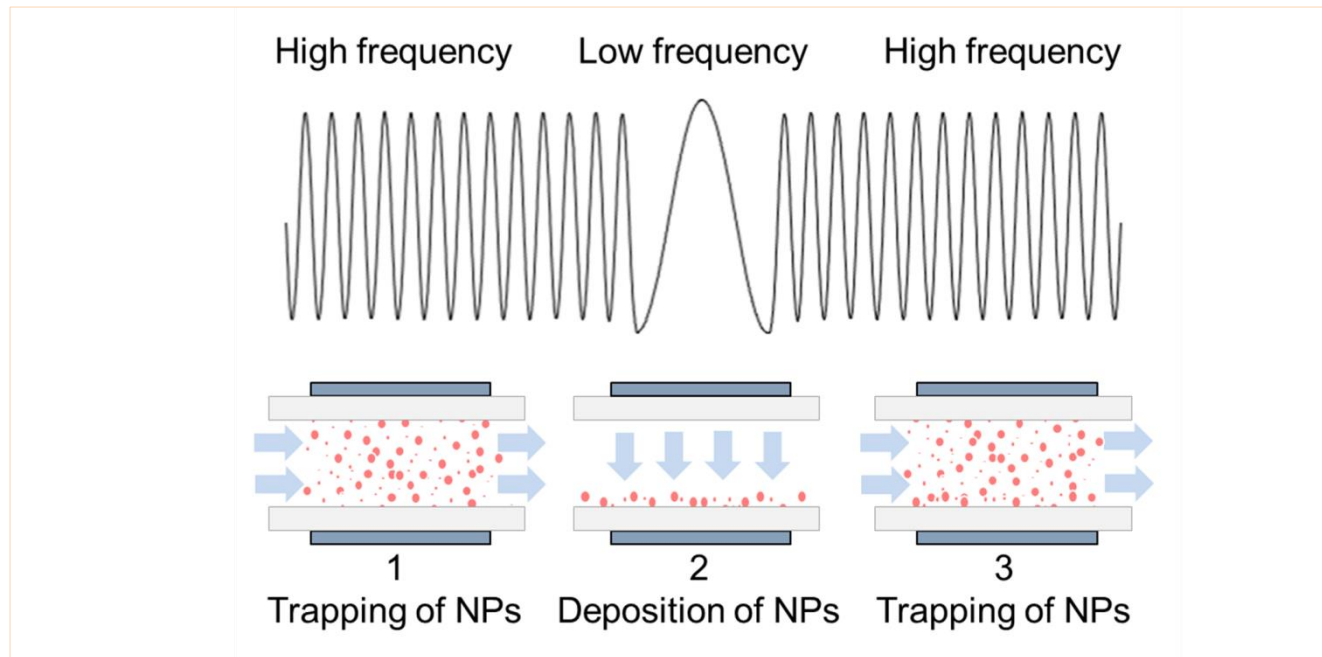
Dépôt des particules en
entrée de décharge



« Haute » fréquence:

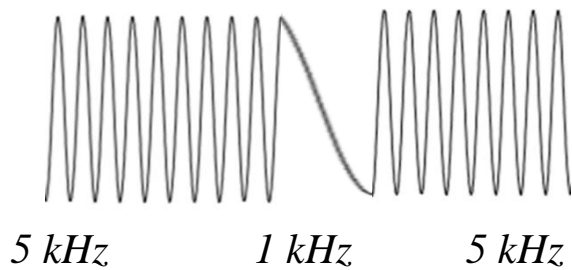
Confinement des
particules dans le gaz

Modulation en fréquence du signal électrique

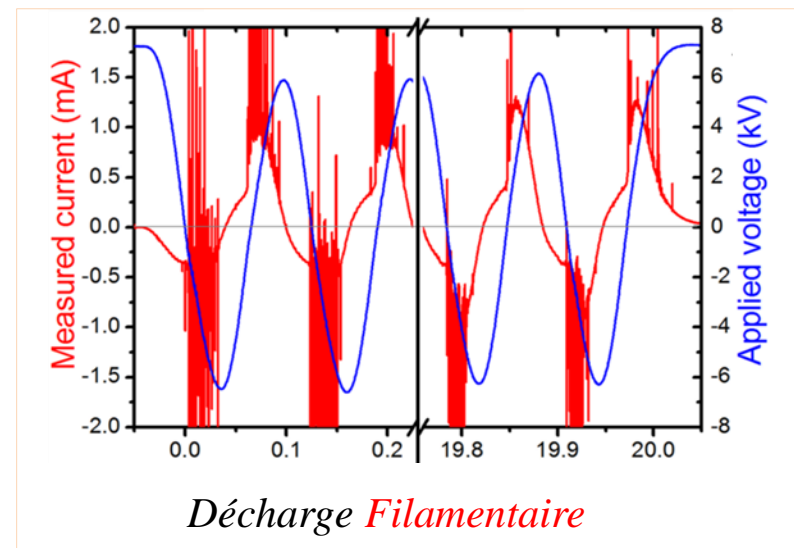
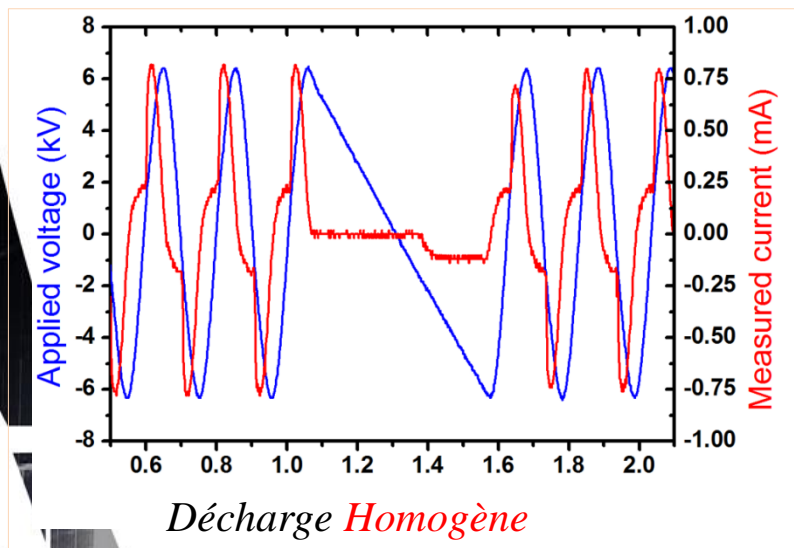
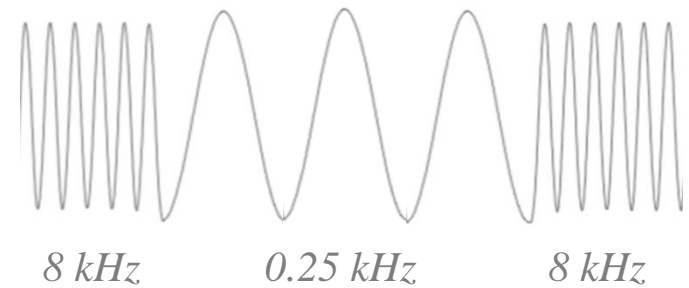


Modulation de fréquence et décharge

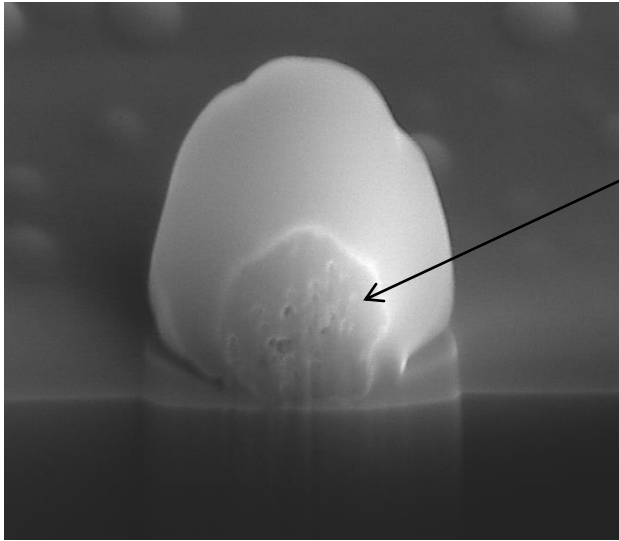
Nouveau signal électrique



Signal initial

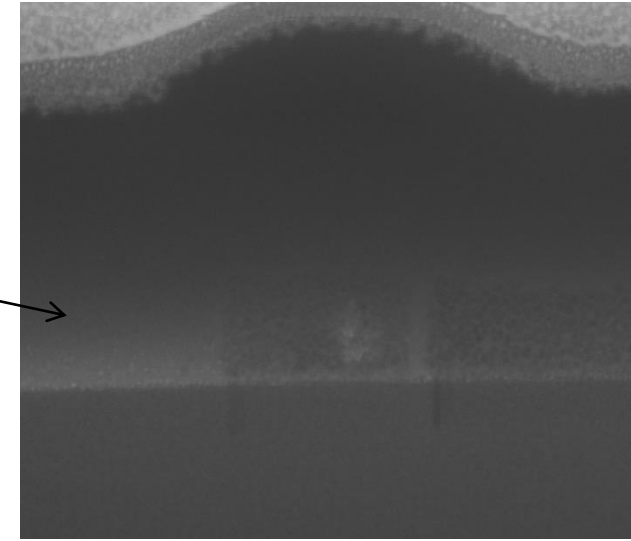


Analyse du dépôt obtenu



Agglomérat

Tranche obtenue par FIB d'une structure micrométrique

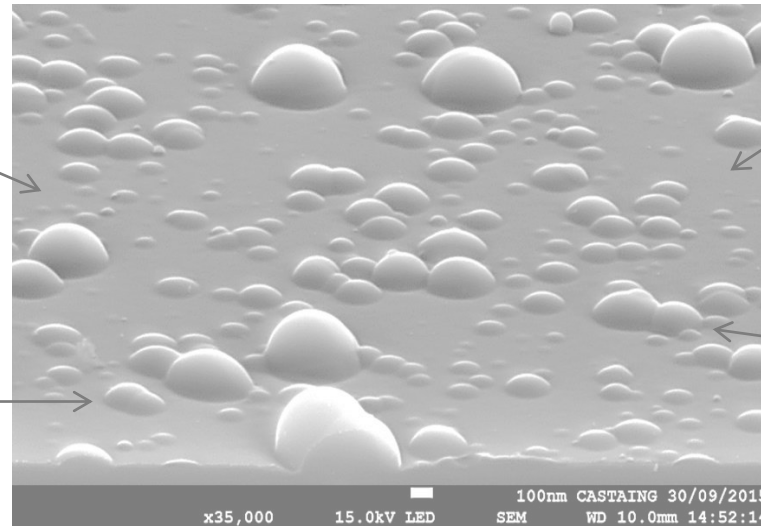


Particule isolée

Analyse MEB en tranche montrant l'inclusion d'une nanoparticule dans la matrice

Rugosité de surface créée par les structures:
 $R_q = 30 - 70 \text{ nm}$

Taille nanométrique des structures
($d = 50 \text{ nm} - 250 \text{ nm}$)

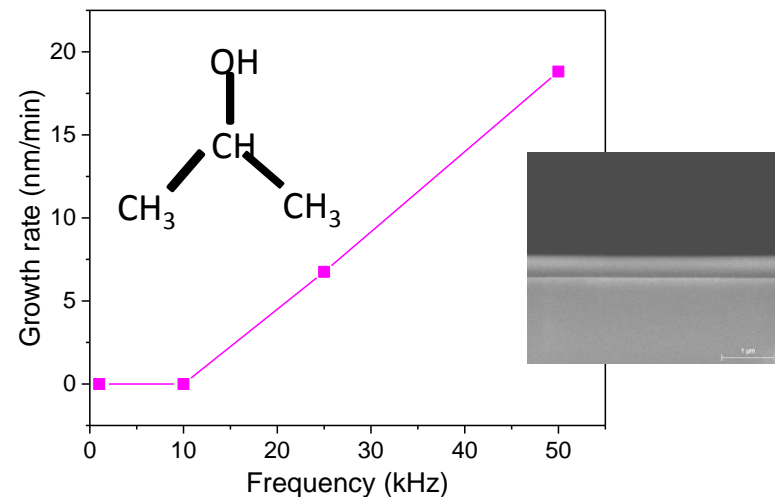
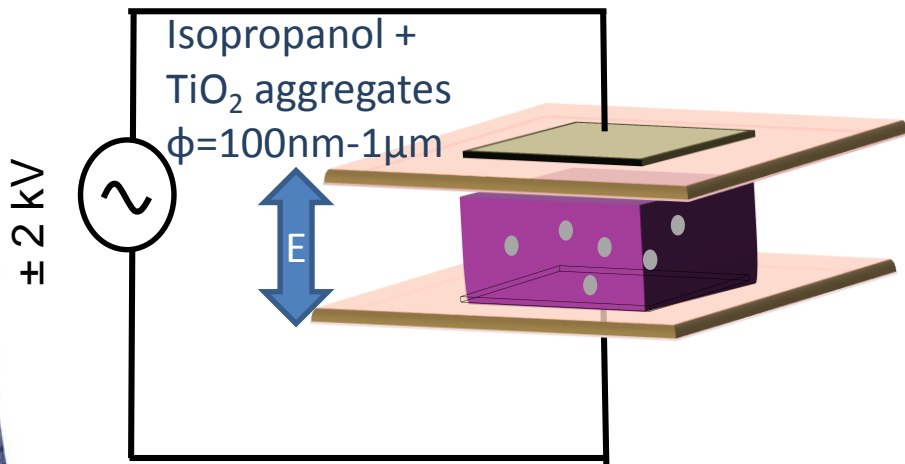


Couche mince dense

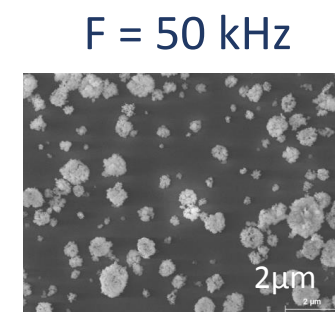
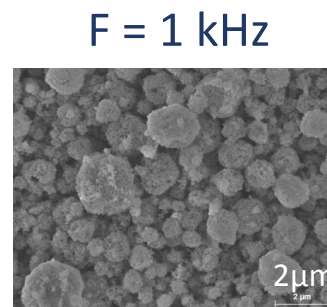
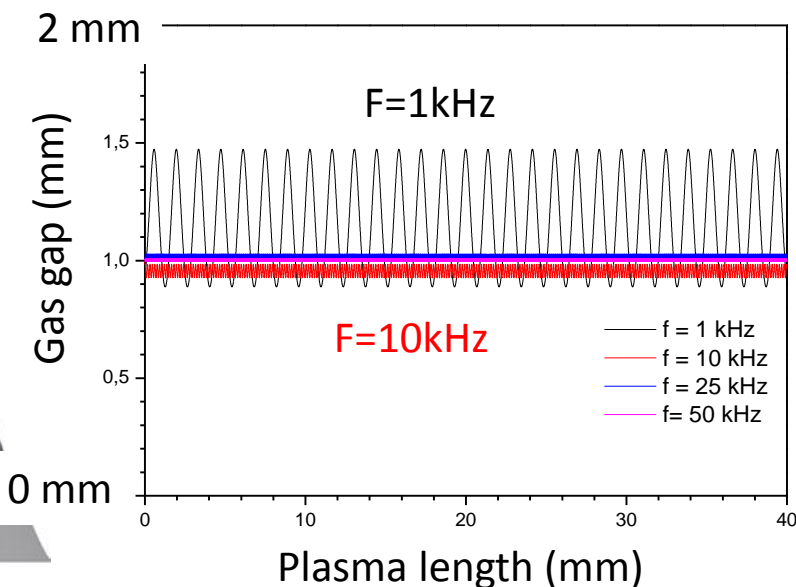
Distribution homogène des structures

Analyse MEB d'une couches composite obtenue en conditions homogènes

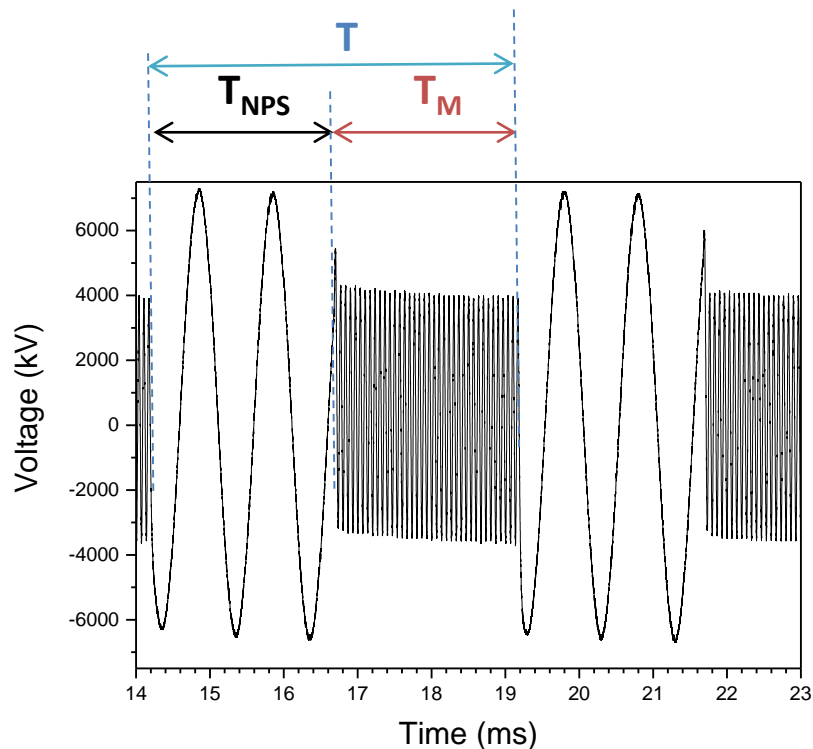
Effet de la fréquence sur la croissance de la matrice et le transport des NPs



Simulation of the effect of a 2kV/cm field oscillating at different frequencies on the trajectory of a 100nm radius TiO₂ NPs in the gas flow



Voltage waveform design : double modulation



The two frequencies can be successively applied as far as the deposited thickness during T_M is low compared to the NPs size :

If the growth rate is 10nm/min in 5 ms less than 10^{-3} nm is deposited $\ll 25$ nm

4 parameters :

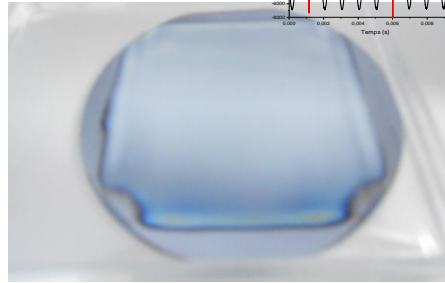
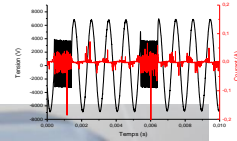
- $T < t_R = 26\text{ms} \rightarrow f < 38\text{Hz}$
- $f_M > 10\text{ kHz}$
- $f_{NPS} < 10\text{ kHz}$
- Duty cycle: T_M / T (%)

Experimental conditions

- $\rightarrow T = 5\text{ms} (f=200\text{Hz})$
- $\rightarrow f_M = 15\text{ kHz}$
- $\rightarrow f_{NPS} = 1\text{ kHz}$
- $\rightarrow 0, 20, 40, 80, 100$

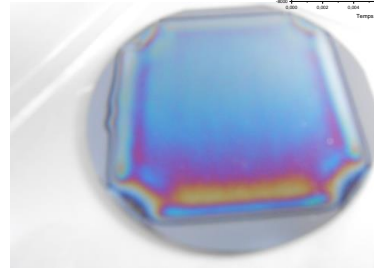
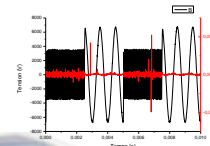
Voltage waveform design : double modulation

DC = 20 %

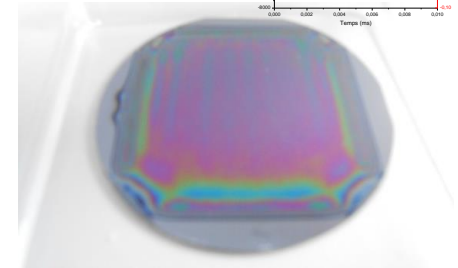
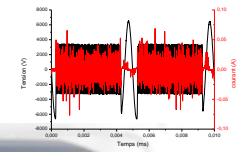


Superhydrophobe

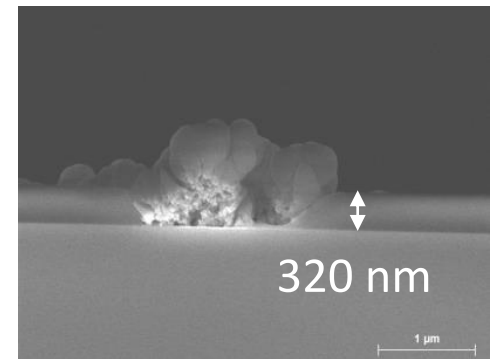
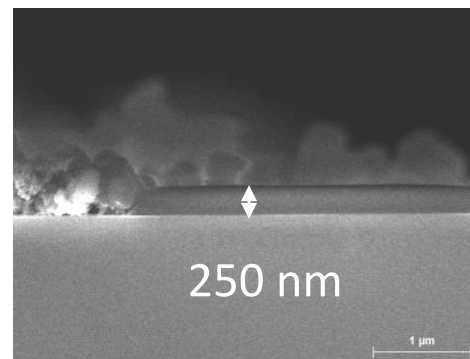
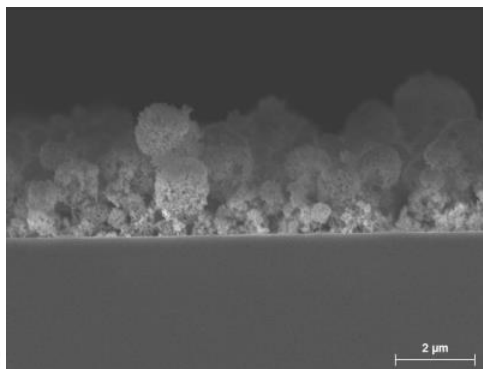
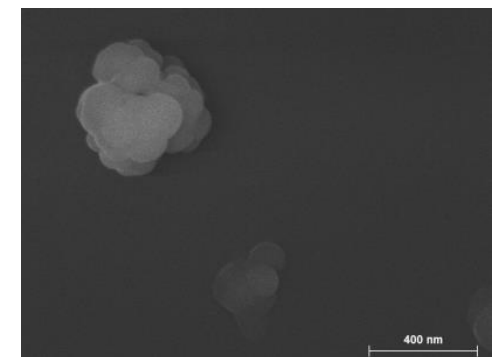
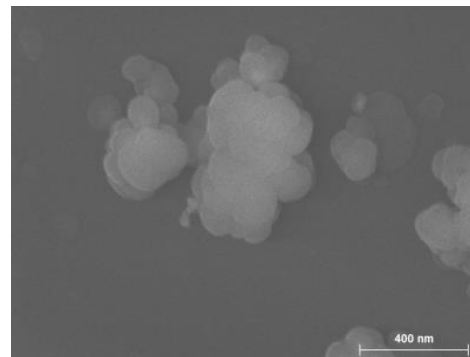
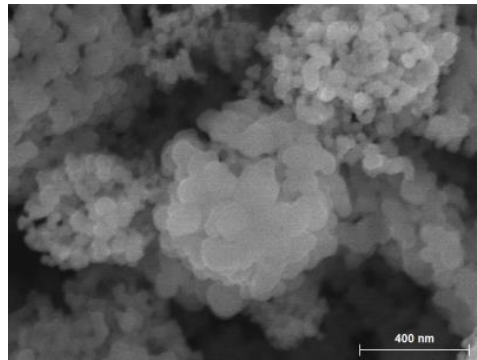
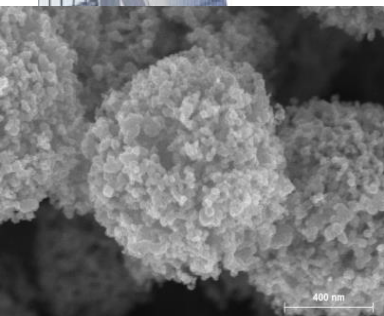
DC = 50 %



DC = 80 %



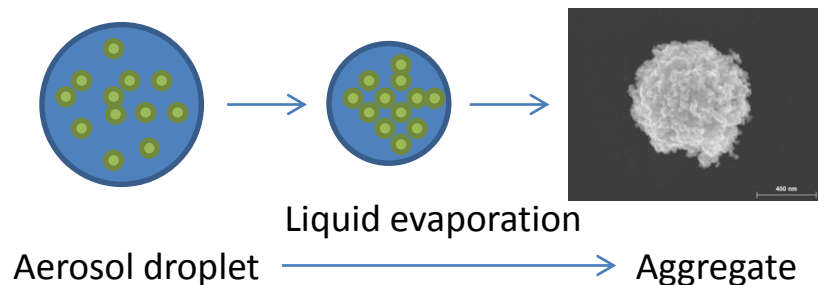
Hydrophobe



AP-PECVD state of the art

Aerosol assisted AP-PECVD

- ✓ Droplet evaporation → NPs aggregation

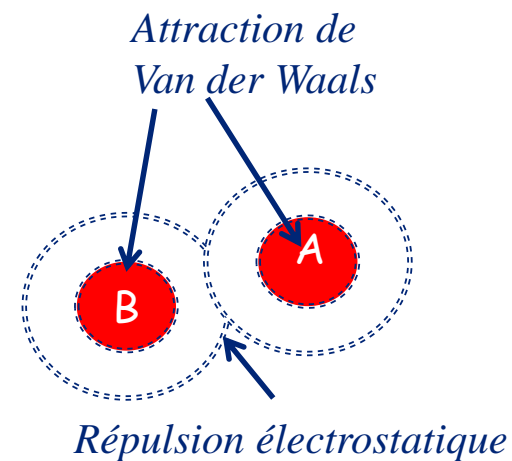
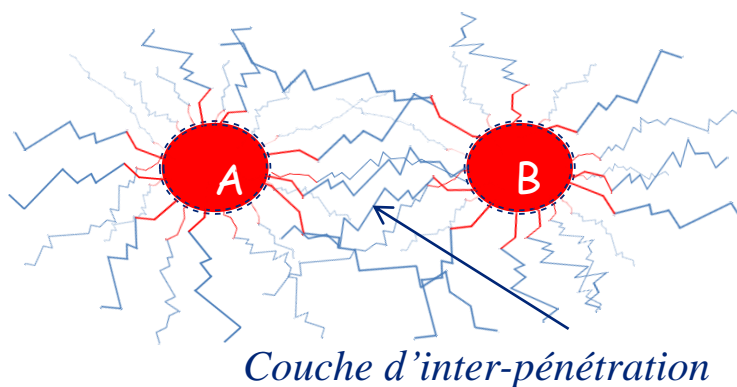


Boissière et al, *Adv Mater*, 2010
Iskadar et al, *Adv. Powd. Technol.* 2003

→ Droplets size :

→ mainly defined NPs aggregate sizes in the composite

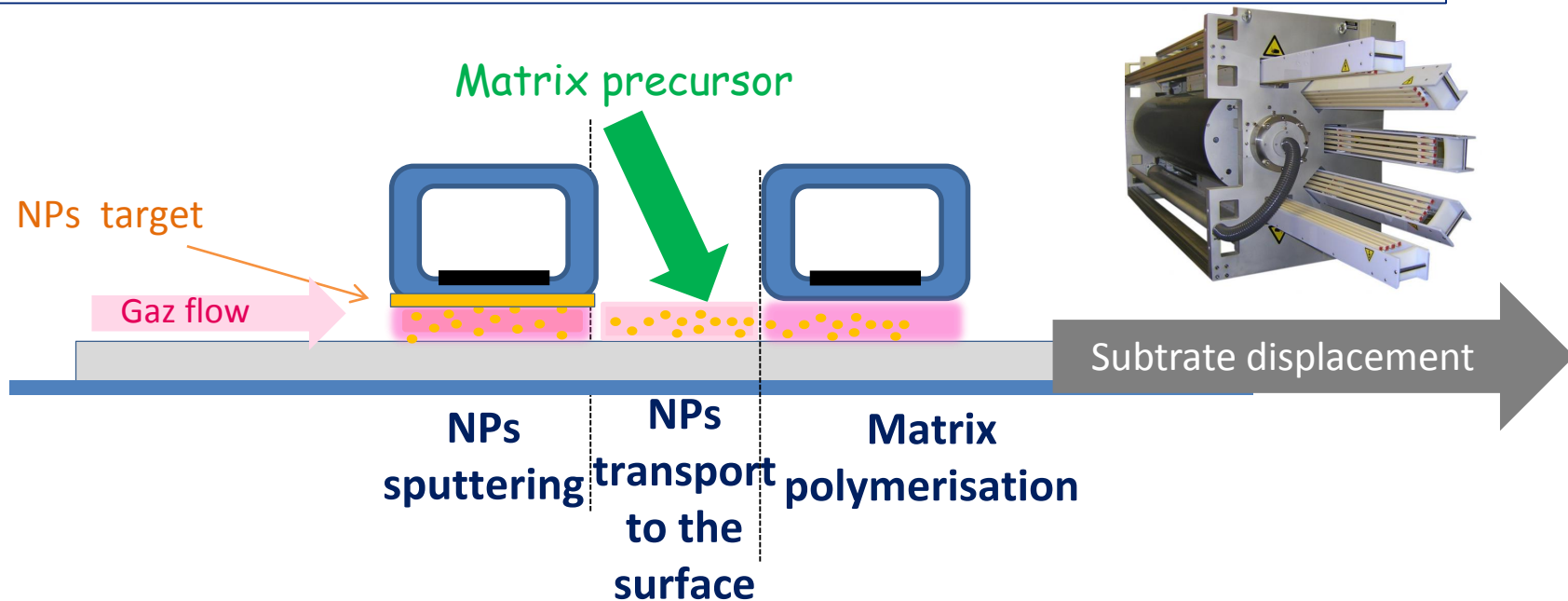
- NPs functionalization : very restrictive
- Polar solvent



- Other solutions to introduce the NPs

Nano-composite coatings

NPs sputtering
+
Spatial decomposition of the different step of the process



First step: Is target sputtering feasible at atmospheric pressure ?

- ✓ New atmospheric pressure plasma source to enhance target ion bombardment → Laser scattering shows NPs sputtering
- ✓ Modelling shows that NPs can be transported by the gas flow

Transport des ions : double fréquence RF-DBD + BF

P_{atm} : présence d'ion mais avec très peu d'énergie (< 1 eV)

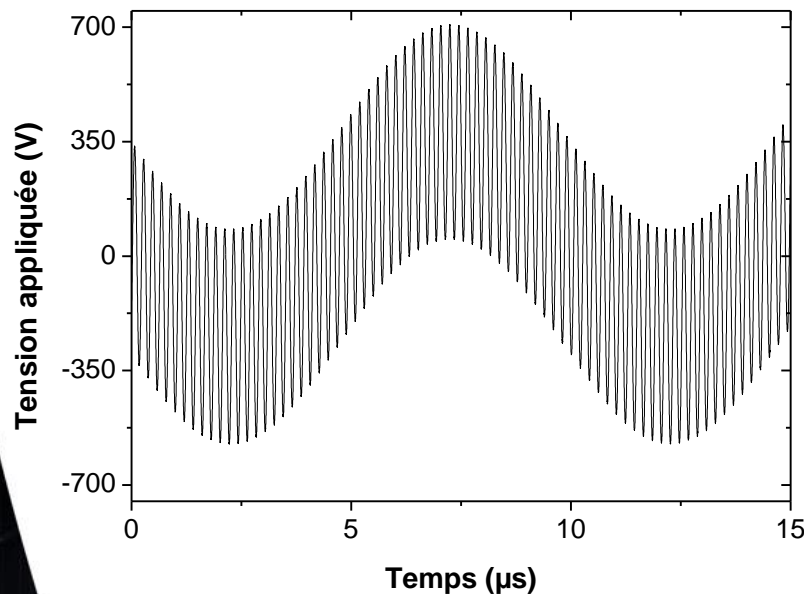


Peu d'effet sur les couches minces

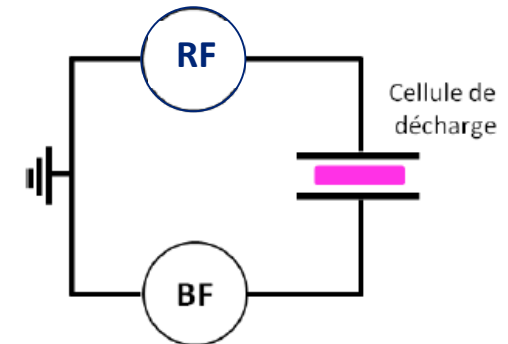
- RF-DBD : **Electrons et ions piégés** → **densité importante**
- Polarisation BF : **contrôle le flux d'ions aux parois**

Tension appliquée = $V_{RF} - V_{BF}$

($f_{RF} = 5$ MHz $V_{RF} = 400$ V, $f_{BF} = 100$ kHz $V_{BF} = 300$ V)



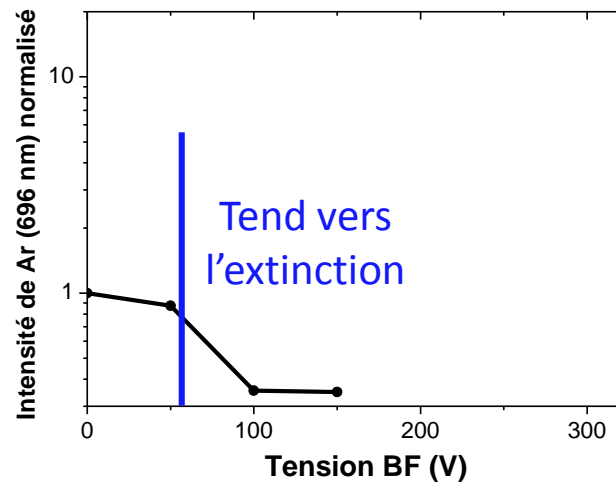
Tension RF modulée par la tension BF



Double fréquence → modulation de la RF-DBD

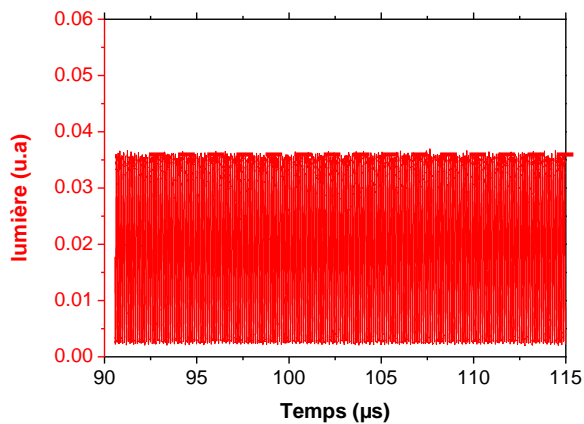
Transport des ions : double fréquence RF-DBD + BF

Effet de V_{BF} à 50 kHz avec f_{BF} à 5 MHz ($V_{rf} = 300$ V) : Intensité normalisée raie d'argon (696 nm)

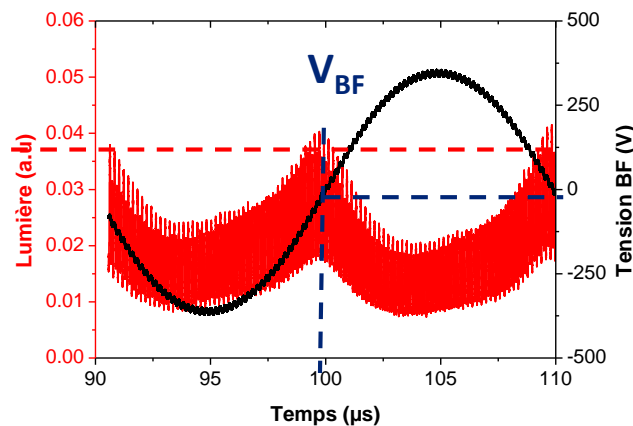


Lumière de la décharge en fonction du temps à l'échelle de la BF

RF seul (5MHz)



RF (5MHz) + BF (50 kHz 250V)

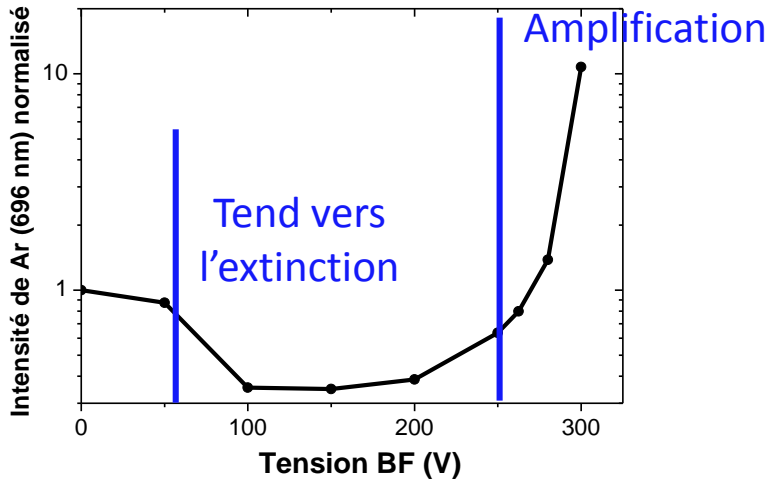


Extraction des ions au maximum de V_{BF}

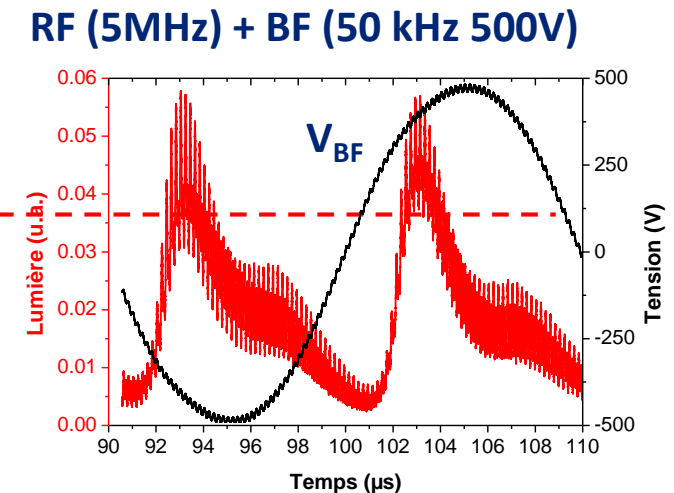
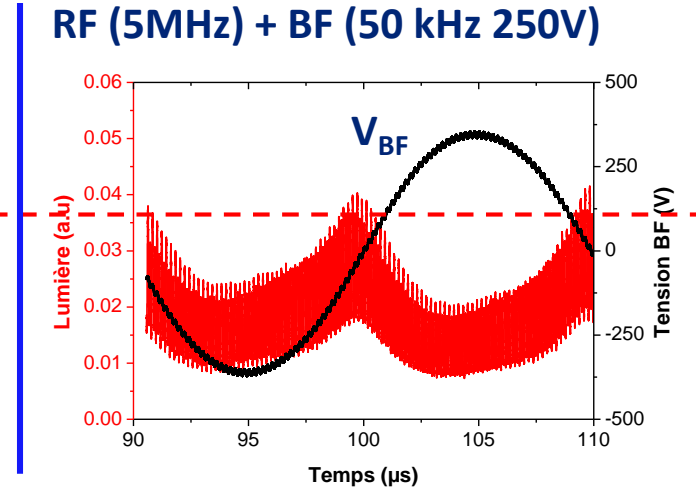
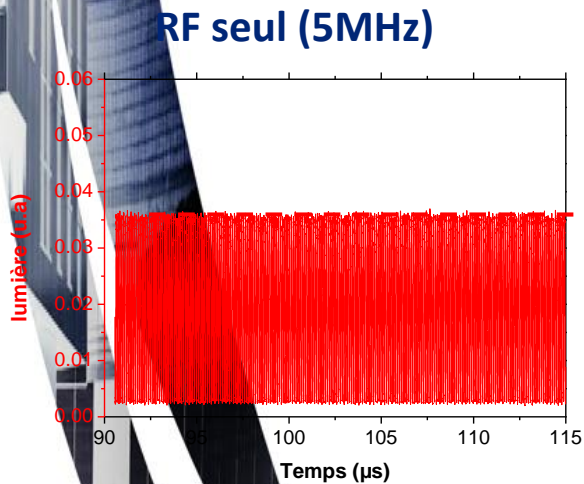
- Tend vers l'extinction
- ↗ tension amorçage RF-DBD

Transport des ions : double fréquence RF-DBD + BF

Effet de V_{BF} à 50 kHz avec f_{BF} à 5 MHz ($V_{rf} = 300$ V) : Intensité normalisée raie d'argon (696 nm)



Lumière de la décharge en fonction du temps à l'échelle de la BF



Extraction des ions au maximum de V_{BF}

- Tend vers l'extinction
- ↗ tension amorçage RF-DBD



Amplification



Transport des ions : double fréquence RF-DBD + BF

Au maximum de V_{BF} (alternance négative)

Raie d'argon à 750 nm dans le temps et l'espace *à l'échelle de la RF*

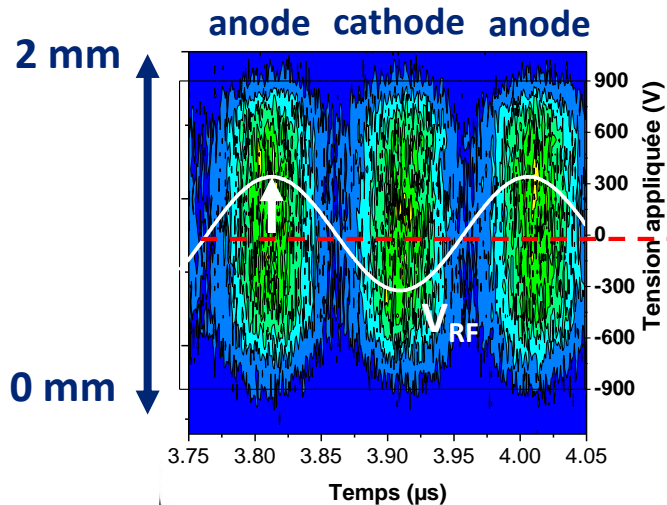
RF seul (5MHz)

RF (5MHz) + BF (50 kHz 250V)

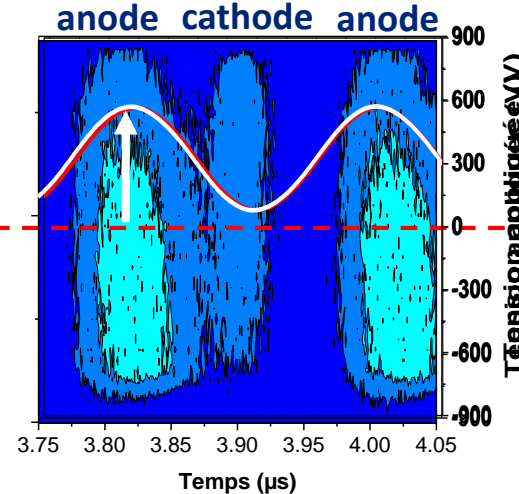
RF (5MHz) + BF (50 kHz 500V)

Extinction de la décharge

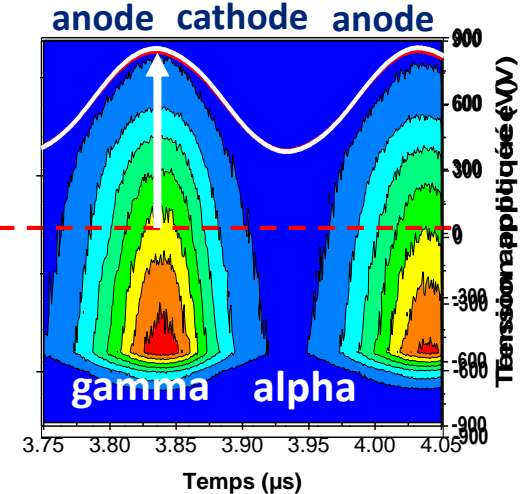
Amplification de la décharge



Mode alpha



Mode alpha avec ↗
émission secondaire



Mode gamma et alpha

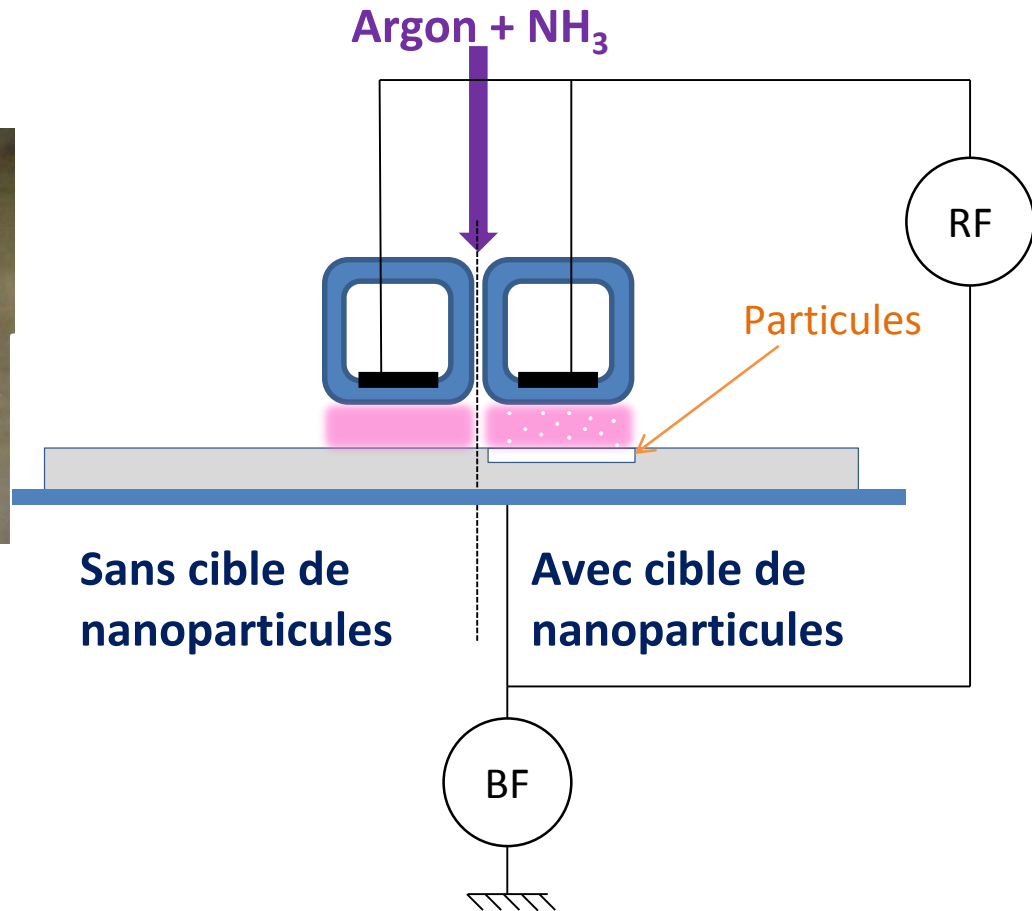
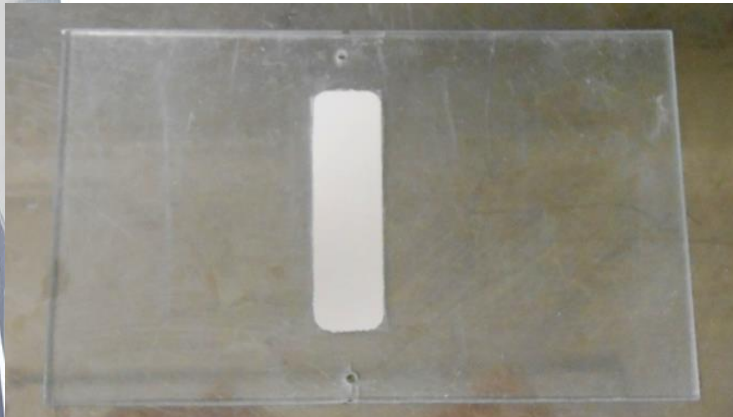
Dissymétrisation de la RF

« 2 cathodes du même côté » : $V_{RF} + V_{BF} \rightarrow \nearrow$ champ électrique vue par les ions

Nano-composite coatings

Sputtering of a target of NPs?

TiO₂, 20nm

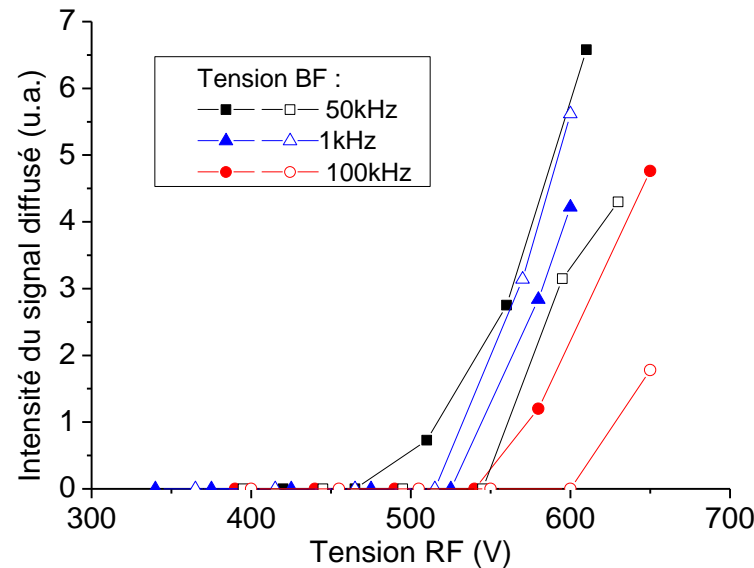


Double frequency discharge to optimize the ion flux on the target

Nano-composite coatings

Sputtering of a target of NPs?

Laser scattering by NPs in the plasma
as a function of the voltages amplitude and frequency



Conditions :

Gap : 2 mm

Ar flow: 2 l/min

[NH₃] : 280 ppm

RF frequency : 5 MHz

LF frequency: 1 – 100 kHz

RF voltage : 300 – 650 V

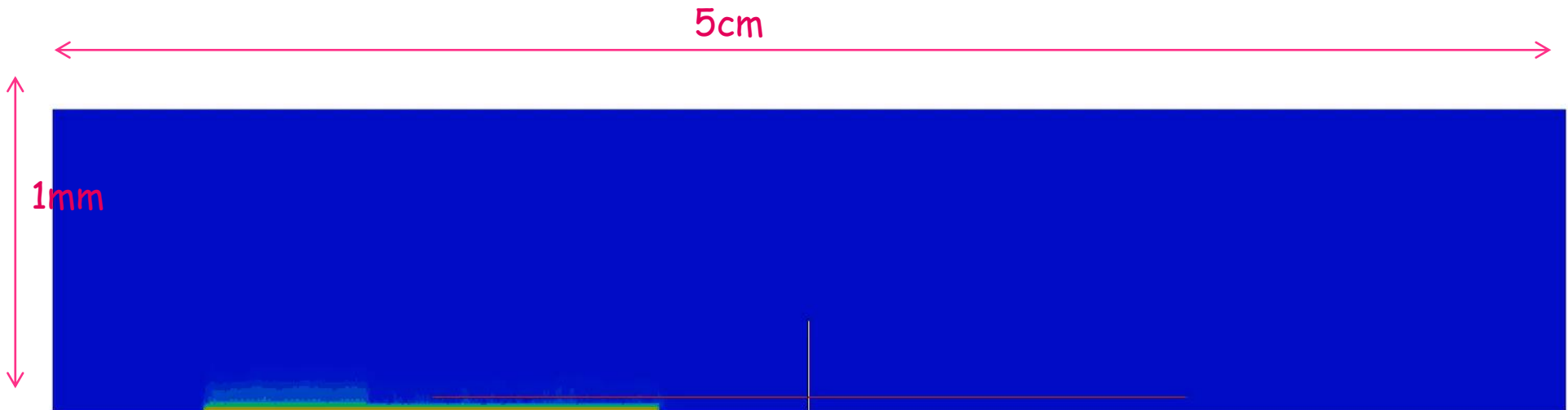
LF voltage : 300 V

When the flux of ions to the surface is high enough scattering is observed

Nano-composite coatings

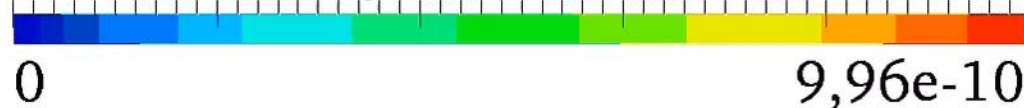
Sputtering of a target of NPs?

Modeling of the NPs transport to optimize the plasma configuration the gas flow and the voltage



Concentration en nanoparticules

$2e-10$ $4e-10$ $6e-10$ $8e-10$

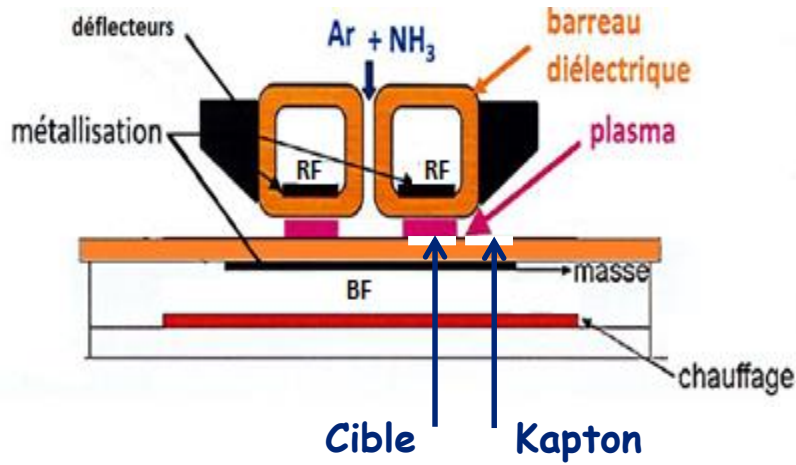


- 10nm NPs
- Low frequency voltage : 150 V, 1 kHz
- Gas flow 1m/s

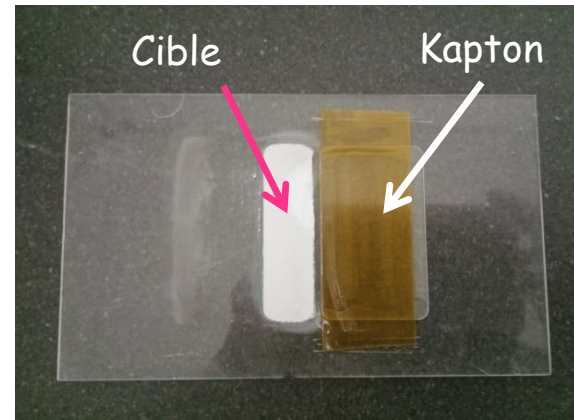
- Sputtering: 10^{-9} mol/l
- NPs charge: $-5q$

V. Pulvérisation d'une cible à la pression atmosphérique

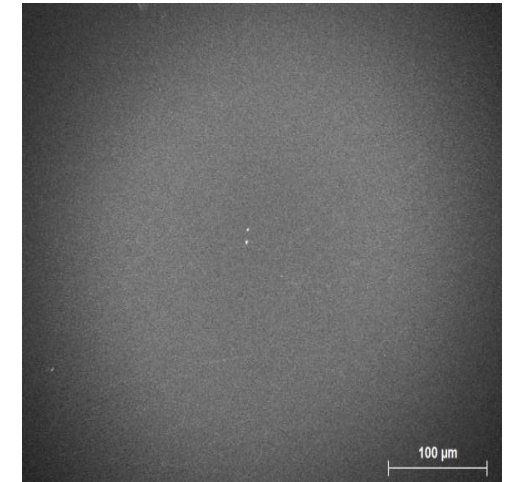
Méthode



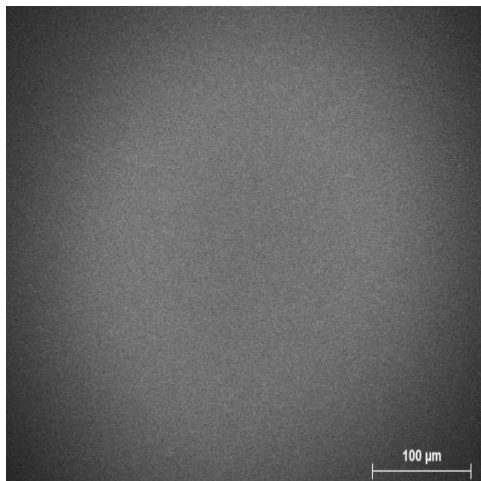
Porte substrat



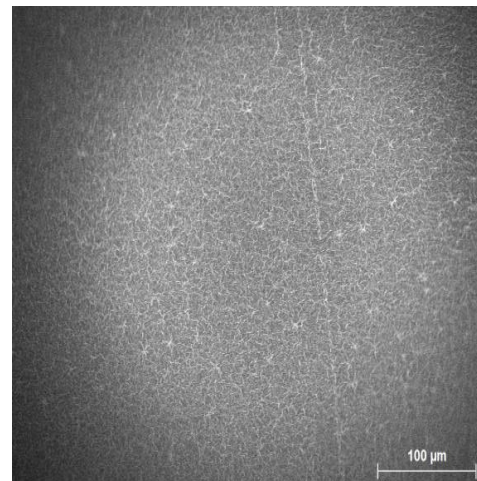
Flux de gaz



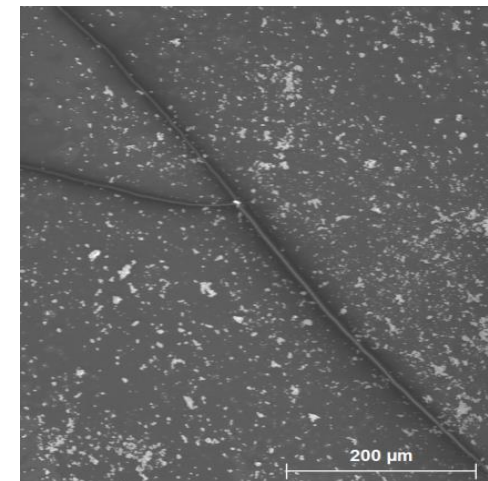
Plasma basse fréquence



Plasma radio fréquence



Plasma double fréquence



Conclusion

- Il est possible de faire des couches minces nanocomposites par plasma à pression a pression atmosphérique
- Des voies pour contrôler la morphologie apparaissent
- Parmi les verrous:
 - l'agrégation des NPs qui ne peut pas être solutionnée sans forte collaboration avec la communauté des aérosols