

# A hybrid deposition process combining reactive magnetron sputtering and microwave plasma for the elaboration of a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H

Abdellatif BACHAR<sup>1</sup>, Angélique BOUSQUET<sup>1</sup>, Christine ROBERT-GOUMET<sup>2</sup>, Eric TOMASELLA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut de Chimie de Clermont-Ferrand - UMR 6296, 24 avenue Blaise Pascal, 63178 AUBIERE Cedex

<sup>2</sup> Institut Pascal, 4 av Blaise Pascal 63178 AUBIERE CEDEX

A new thin film deposition process is studied for the elaboration of hydrogenated silicon carbonitride SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H. In previous studies [1], physical vapor deposition (PVD) and plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) were used to elaborate SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H thin films as an antireflective and passivation coating for photovoltaic devices. Our particular work aims to combine both reactive magnetron sputtering using a silicon target (purity 99.99%) under Ar-N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> gas mixture, and four (2.45 GHz) coaxial microwave sources. The challenge behind this combination is to increase the deposition rate and to have more homogeneous coatings. Different compositions of SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H have been deposited at 450 °C by varying reactive gas flows ratio  $R_f = \frac{[F_{N_2}]}{([F_{N_2}] + [F_{CH_4}])}$ . The different film compositions were studied by XPS and RBS. FTIR allowed us to measure the amount of bonded hydrogen. The optical properties were characterized by spectroscopic ellipsometry. Preliminary results show that the new process allows us obtaining a wide range of SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H compositions versus the gas flows ratio. Films are transparent in all the studied wavelength range [400-1000 nm]. Good variation of refractive index was obtained, ranging from 2.3 for a carbide like coating to 1.8 for a nitride like one.

[1] : Surface & Coatings Technology 242 (2014) 157–163

Année de thèse : 2<sup>ème</sup> année

Mots clés: silicocarbonitride, magnetron sputtering, microwave, plasma process

# An innovative plasma multi-layered device for hydrogen production

A. J. Kinpack<sup>1</sup>, L. Youssef<sup>2</sup>, S. Roualdès<sup>3\*</sup>, V. Rouessac<sup>4</sup>, A. Ayrat<sup>5</sup>

Institut Européen des Membranes - ENSCM, UM, CNRS UMR5635, Université de Montpellier, CC047,  
2 Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France

\* [stephanie.roualdes@umontpellier.fr](mailto:stephanie.roualdes@umontpellier.fr)

Le couplage direct de la séparation et de la photocatalyse en utilisant des membranes à base de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), est une approche habituellement appliquée dans les dispositifs de traitement de l'eau, et récemment envisagée pour d'autres applications, telle que la production d'hydrogène par photoélectrolyse de l'eau. En effet, si le  $\text{TiO}_2$  est immobilisé sur support membranaire plutôt qu'utilisé en suspension, son intégration en procédé de séparation est facilitée sans compter les gains apportés au procédé en termes de compacité, intégrité et capacité séparative. Pour une telle application, des cellules originales sous forme de multicouches doivent être conçues. Le système envisagé (Figure 1) est basé sur une géométrie de type multicouches micro-architecturée avec des couches minces obtenus par procédés plasma [1-2]. En effet les procédés plasma sont généralement compétitifs pour l'obtention de systèmes multicouches de grande intégrité et compacité. Cette cellule est constituée d'une membrane prise en sandwich entre deux électrodes, une anode de  $\text{TiO}_2$  et une cathode de platine.

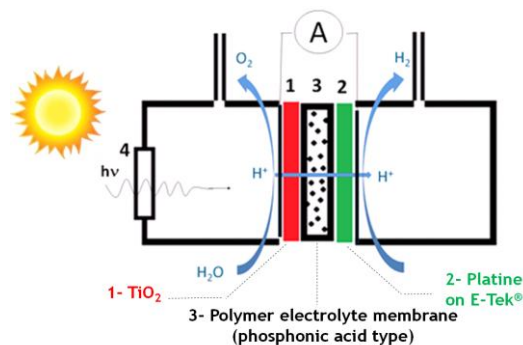


Figure 1: Cellule photo-electro-catalytique pour la production d'hydrogène

L'objectif de ces travaux est de démontrer l'intérêt d'un assemblage multicouches plasma pour la production/séparation d'hydrogène par voie solaire. Un des verrous de cette technologie est la parfaite intégrité de l'assemblage membrane/électrodes. En effet, la membrane de type polymère-plasma est déposée en conditions plasma dites douces sur des électrodes constituées de dépôts dits durs. Les principaux problèmes rencontrés lors de l'optimisation de la membrane sont l'homogénéité du dépôt et son adhérence sur les électrodes.

[1] M. Zhou, S. Roualdès, J. Zhao, V. Autes, A. Ayrat, *Thin Solid Films* 589 (2015) 770.

[2] J. Bassil, S. Roualdès, V. Flaud, J. Durand, *J. Memb. Sci.* 461 (2014) 1.

Année de thèse : 2<sup>ème</sup> année

Souhait (Oral/Poster) : Poster

Mots clés : PECVD, multicouches, photo-électrolyse de l'eau, membrane conductrice protonique, production d'hydrogène

# Caractérisation d'un plasma froid de post-décharge pour l'activation de surface de composites PEEK et PEKK et contribution à la compréhension des effets sur la réactivité de surface

Lucie BRES<sup>1,2</sup>, Nicolas GHERARDI<sup>2</sup>, Nicolas NAUDE<sup>2</sup>, Bertrand RIVES<sup>1</sup>

<sup>1</sup> IRT Saint-Exupéry, Toulouse, FRANCE

<sup>2</sup> LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, FRANCE

Le développement des composites à matrices organiques dans l'industrie aéronautique se justifie entre autres par des capacités à supporter et transférer des efforts mécaniques élevés en rapport de leur faible masse. Les matrices poly-etheretherketone (PEEK) et poly-etherketoneketone (PEKK) sont des candidates idéales pour les applications structurales en raison de leurs bonnes propriétés chimiques, mécaniques, ainsi que d'une stabilité thermique supérieure à d'autres polymères. Cependant celles-ci présentent des inconvénients majeurs pour la phase de mise en peinture, à savoir une faible réactivité de surface et une inertie chimique importante qui impliquent le développement d'un procédé d'activation de surface avant toute étape de revêtement.

Nous utiliserons pour cela un jet plasma développée par la société AcXys Technologie® à la pression atmosphérique généré à partir d'un arc soufflé. Nous tenterons dans un premier temps de caractériser les différences de comportement de cette post-décharge entre un plasma d'air et un plasma d'azote à partir de mesures électriques et optiques (imagerie, spectroscopie d'émission optique). Dans un second temps nous relierons ces résultats à des modifications de surface d'ordre physiques, chimiques et physico-chimiques.



Post-décharge d'air.

Dans l'objectif de mieux quantifier les conditions industrielles d'utilisation optimale, nous souhaitons mettre au point une notion s'apparentant à une « dose plasma » comme cela est fait pour les procédés Corona. Ce qui permettra la comparaison des différents paramètres de traitement (distance buse-substrat, gaz de traitement, débit de gaz, vitesse de traitement, fréquence du signal électrique). L'expression de cette grandeur rendra compte de la puissance dissipée dans la surface et du temps d'interaction plasma/surface. Pour cela, cette approche passe par une étude physique du plasma et de l'énergie transformée dans la post-décharge dont nous présenterons les résultats.

Un autre volet de cette étude consiste à étudier les modifications de surface induites par la post-décharge sur les propriétés acidobasiques de Lewis des surfaces composites PEEK et PEKK. Ces données, en corrélation avec des études sur l'adhérence du système composite revêtu par une peinture industrielle (flexion trois points avec raidisseurs), permettent de mieux appréhender les interactions à l'origine d'une amélioration durable de l'adhésion. L'objectif final de l'étude est de relier la notion de « dose plasma » à une caractéristique de surface qui serait la réactivité de surface d'un point de vue acido-basicité de Lewis.

Année de thèse : 2<sup>e</sup>

Souhait (Oral/Poster) : Poster

**Mots clés :** activation de surface avant peinture ; spectroscopie d'émission optique ; dose plasma ; réactivité de surface ; acido-basicité de Lewis ; composites aéronautiques.

# Caractérisation d'une source génératrice des nanoparticules en phase gazeuse par spectroscopie d'émission optique (SEO)

*Vanessa Orozco, Cédric Jaoul, Frédéric Dumas-Bouchiat, Pascal Tristant*

*Univ. Limoges, CNRS, ENSCI, SPCTS, UMR 7315  
12 rue Atlantis, 87068 Limoges cedex, France..  
maileth.orozco@etu.unilim.fr.*

Les techniques d'agrégation en phase gazeuse basées sur la pulvérisation cathodique magnétron permettent de synthétiser des nanoparticules (NPs) formées en vol dans une large gamme de taille - de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres - en fonction des conditions de fonctionnement. Des paramètres tels que le débit de gaz, la distance d'agrégation et la puissance de pulvérisation, jouent également un rôle important dans le rendement des NPs. Ceci limite la plage de fonctionnement stable permettant la nucléation et la croissance des NPs en continu.

La source de NPs est couplée à la partie supérieure d'un réacteur de dépôt physique en phase vapeur permettant d'envisager plusieurs architectures de dépôt comme des empilements de nanoparticules déposées sur un substrat ou encore des nanoparticules noyées dans une matrice, marquant une innovation dans le procédé de pulvérisation cathodique magnétron conventionnel. Dans ce contexte nous nous intéressons à la compréhension du procédé de pulvérisation magnétron (DC/RF) et l'influence des paramètres contrôlant le rendement des NPs. Pour répondre à cette problématique, différentes caractérisations de cette source ont été menées.

Lors du procédé de pulvérisation d'une cible d'argent (Ag) sous différents atmosphères (Ar, Ar/He, Ar/O<sub>2</sub> et Ar/N<sub>2</sub>) la phase plasma a été caractérisée par spectroscopie d'émission optique (SEO) tout en mesurant le flux de NPs à l'aide d'une microbalance à quartz. Le but était de corrélérer le rendement avec l'influence de différents paramètres (comme le courant de décharge, le débit de gaz, le champ magnétique et la longueur d'agrégation) sur les intensités de la lumière émise lors de la désexcitation d'espèces excitées dans les différents plasmas.

Les résultats obtenus ont montré une grande influence de la composition et du débit de gaz sur les caractéristiques du plasma et sur la vitesse de dépôt des NPs d'Ag. Néanmoins, la compréhension de l'évolution de l'intensité d'émission des atomes d'Ag dans la phase plasma et la vitesse de dépôt en fonction de certains paramètres tels que la tension de décharge et la pression demeure complexe.

**Année de thèse : Troisième**

**Mots clés : Nanoparticules, pulvérisation magnétron, Microbalance à quartz, SEO**

# Caractérisation de la formation de poudres dans un plasma à l'aide de deux outils : la spectroscopie d'émission et la spectrométrie de masse

*Safa Labidi<sup>1</sup>, Erik von Wahl<sup>2</sup>, Jean-François Lagrange<sup>3</sup>, Thomas Lecas<sup>1</sup>, Holger Kersten<sup>2</sup>, Titaina Gibert<sup>1</sup>, Maxime Mikikian<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>GREMI, UMR7344 CNRS/ Université d'Orléans, 14 rue d'Issoudun BP 6744, 45067 Orléans Cedex 2, France

<sup>2</sup>University of Kiel, IEAP, Leibnitzstraße 11-19, D-24118 Kiel, Germany

<sup>3</sup>GREMI, UMR7344 CNRS/ Université d'Orléans, 63 avenue De Lattre de Tassigny, 18020 Bourges Cedex, France

Les plasmas poussiéreux (en anglais dusty plasmas ou complex plasmas) sont des plasmas qui contiennent des particules solides en suspension. Au sein des laboratoires GREMI (Orléans) et IEAP (Kiel), plusieurs méthodes sont utilisées pour créer des poussières dans un plasma à basse pression en utilisant soit un précurseur gazeux (acétylène) soit un matériau pulvérisé par le plasma. Dans ce travail, deux réacteurs sont utilisés pour réaliser les différentes expériences.

Le premier réacteur (PKE Nefedov) permet de former des poussières par pulvérisation d'un matériau polymère (mélamine-formaldéhyde). Ce polymère, préalablement déposé sur les électrodes, est exposé à un plasma d'Ar (ou Kr). Les ions viennent arracher des molécules carbonées qui se retrouvent dans le plasma. Une fois les poussières formées, elles restent piégées dans le plasma grâce à la présence de plusieurs forces (force de gravité, force électrique, force ionique). L'équilibre entre la force ionique et la force électrostatique conduit à l'apparition d'une région de forte émission au centre du plasma, appelée le void.

La localisation des poussières est déterminée en enregistrant la lumière diffusée à l'aide d'un spectromètre et d'une caméra CCD (charge coupled device). On observe que les poussières sont localisées dans les deux zones pré-gaines.

La spectroscopie d'émission permet d'identifier les différentes espèces excitées présentes lors de la formation des poudres et de suivre leur évolution spatio-temporelle. Le résultat obtenu montre la présence de C<sub>2</sub>, CN et CH excités. On observe une forte émission des raies carbonées au centre du plasma contrairement à l'émission des deux raies d'argon à 750 nm et 751 nm plus intense dans les zones de pré-gaines. Cette différence est due à la distribution spatiale de l'énergie moyenne des électrons dans le plasma. En effet, au centre du plasma, on retrouve essentiellement des électrons de faibles énergies responsables de l'excitation des molécules carbonées (CN: 3,3 eV ; C<sub>2</sub> : 2,4 eV et CH: 2,9 eV). A l'inverse, l'argon à 750 nm est excité par des électrons de fortes énergies (13,48 eV) présents dans les zones de pré-gaines. Les résultats de spectroscopie d'émission permettent de déduire l'influence de la croissance de poudres sur l'émission du plasma.

La deuxième méthode consiste à former des poudres, dans un autre réacteur, au sein du plasma par l'intermédiaire d'un précurseur gazeux (acétylène). L'utilisation de la spectrométrie de masse a permis d'identifier les différentes espèces positives et neutres présentes dans le plasma lors de la formation des poudres et de suivre leur évolution temporelle. Ces résultats ont été corrélés avec d'autres mesures de MEB ainsi que celles de la tension d'auto polarisation. Ces résultats ont montré l'existence de trois phases de formation distinctes : la nucléation, la coagulation et l'agglomération.

# Champ électrique et onde d'ionisation dans un jet plasma atmosphérique pulsé : comparaison de diagnostics

S. Iséni<sup>1</sup>, X. Damany<sup>1</sup>, G. Sretenović<sup>2</sup>, V. Kovačević<sup>2</sup>, I. Krstić<sup>2</sup>, S. Dozias<sup>1</sup>, J.-M. Pouvesle<sup>1</sup>,  
M. Kuraica<sup>2</sup>, E. Robert<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GREMI, UMR 7344, CNRS/Université d'Orléans, 14 Rue d'Issoudun, Orléans, 45067, France

<sup>2</sup> University of Belgrade, Faculty of Physics, Studentski trg 12, PO Box 44, 11001 Belgrade, Serbia

Les jets de plasma froid dans les gaz rares à la pression atmosphérique résultent de la propagation d'ondes d'ionisation se propageant le plus souvent dans un capillaire diélectrique pour ensuite donner lieu à la formation d'une plume plasma s'étendant dans l'atmosphère ambiante [1]. De nombreuses applications tirent parti de ces décharges à température ambiante notamment le domaine du vivant. Avec l'avènement de l'utilisation du plasma en biologie et en médecine, il est déjà démontré que ces jets plasmas possèdent un grand potentiel pour le déclenchement et l'activation de mécanismes biologiques comme la prolifération de cellules ou l'inactivation de microorganismes. Bien que de nombreuses études présentent la formation d'espèces chimiques réactives produites par le plasma comme acteur principal, la contribution d'autres éléments composant le plasma reste encore mal identifiée. C'est notamment le cas des champs électriques transitoires générés par ces jets.

Sur cette affiche seront présentés les résultats de mesures du champ électrique transitoire résultant généré par des jets d'hélium à la pression atmosphérique. En effet, la caractérisation expérimentale du champ électrique est nécessaire à la compréhension de mécanismes plasmas ainsi qu'à la validation de simulations numériques. Cependant, la mesure du champ électrique dans ou proche des conditions d'utilisation constitue un véritable défi expérimental.

L'approche proposée est basée sur la comparaison de deux méthodes reposant sur des principes différents. La première consiste en une sonde électro-optique sensible à l'effet Pockels et permettant de mesurer simultanément deux composantes orthogonales du champ électrique [2]. Le vecteur champ électrique est alors caractérisé dans l'espace et dans le temps au voisinage du jet plasma. La seconde méthode fait appel à la spectroscopie d'émission afin d'observer la dépendance de polarisation de l'effet Stark de la raie d'hélium à 492.19 nm en fonction du champ électrique [3]. Bien que non-intrusive, cette technique ne se prête qu'à des mesures dans le volume plasma, là où l'hélium est excité.

*Ces travaux sont en cours de réalisation via le projet bilatéral PHC Pavle Savic 2016 (n°36216UA). XD remercie ses partenaires de financement INEL/Région Centre Val de Loire.*

## References

- [1] Xiong Z, Robert E, Sarron V, Pouvesle J-M and Kushner M J 2013, J. Phys. D. Appl. Phys. 46 155203
- [2] Gaborit G, Jarrige P, Lecoche F, Dahdah J, Duraz E, Volat C and Duvillaret L 2014, IEEE Trans. Plasma Sci. 42 1265–73
- [3] Sretenović G B, Krstić I B, Kovačević V V, Obradović B M and Kuraica M M 2014, J. Phys. D. Appl. Phys. 47 102001

**Mots clés : jet plasma atmosphérique, diagnostic plasma, spectroscopie, champ électrique, plasma médecine.**

# Etude de la dissipation de puissance locale dans les Décharges à Barrières Diélectriques

Auteur : Clémence Tyl<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE)  
118, route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex 9, France.

Les procédés de dépôts de couches minces utilisant des décharges à barrières diélectriques (DBD) à pression atmosphérique sont une bonne alternative aux plasmas froids à basse pression. En effet, ils permettent de s'affranchir des systèmes de pompage et donc de réaliser des traitements sur de grandes surfaces directement implantables sur des lignes de production. Cependant, les DBDs sont généralement filamenteuses, ce qui conduit à des dépôts non homogènes. Dans certaines conditions expérimentales (géométrie, nature du gaz, excitation etc.), on peut néanmoins obtenir une décharge homogène conduisant à un traitement homogène des surfaces. Dans d'autres conditions, on peut obtenir une décharge filamenteuse mais structurée spatialement (phénomène d'auto-organisation des filaments). Afin de mieux caractériser la distribution spatiale de la décharge, un outil de mesure de densités locales de courant a été développé au LAPLACE : l'électrode de masse de dimension 3x3 cm<sup>2</sup> a été fractionnée en 64 zones et un système d'acquisition permettant de recueillir 25 Mech/voie/s est en cours de développement pour mesurer les courants sur chaque zone. Des premières mesures dans le N<sub>2</sub> avec ajout d'O<sub>2</sub> ont montré un comportement électrique de la décharge différent entre l'entrée et la sortie du gaz entre les électrodes. Cependant, afin de calculer les valeurs locales du courant de décharge et de la tension du gaz à partir des grandeurs mesurées, il est nécessaire de connaître précisément les valeurs de capacité du gaz et des diélectriques sur chacune des zones. Ces valeurs restent approximatives à cause de l'étalement des lignes de potentiel dans les diélectriques et doivent être réévaluées. Ce nouveau diagnostic électrique pourra être corrélé avec des diagnostics optiques (imagerie rapide, spectroscopie d'émission optiques, etc.), ce qui permettra de caractériser plus finement les espèces mises en jeu et les différents régimes de décharge.

Lors de l'obtention d'une décharge homogène, on observe un effet mémoire d'une décharge à l'autre, c'est-à-dire que les premières décharges qui précèdent le régime homogène sont toujours filamenteuses. Cet effet mémoire peut provenir de l'augmentation de l'émission secondaire à la cathode (lié à la présence d'espèces métastables à longue durée de vie N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)), de réactions dans le gaz (ionisation associative), de mécanismes à la surface des diélectriques (désorption spontanée), etc. Le rôle des surfaces diélectriques sur l'effet mémoire est étudié d'une part à partir d'essais à très basse fréquence afin d'avoir un temps entre deux décharges successives supérieur à la durée de vie des états métastables, d'autre part en remplaçant un des diélectriques solides par un diélectrique liquide. Cette approche expérimentale de l'étude des DBDs, couplant mesures électriques et optiques résolues spatialement et temporellement, a pour objectif d'améliorer la compréhension de la physique des décharges homogènes à pression atmosphérique.

Année de thèse : 1<sup>ère</sup> année

Souhait (Oral/Poster) : Poster

**Mots clés : Décharge à Barrières Diélectriques, effet mémoire, émission secondaire, espèces métastables, décharge de Townsend à pression atmosphérique**

# Etude spectroscopique d'une décharge électrique à pression atmosphérique initiée par des champs électriques intenses et transitoires

*Karim Ouaras, Pierre Tardiveau, Lionel Magne, Pascal Jeanney, Blandine Bourmonville*

*Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, Université Paris-Saclay, 91400, Orsay, France*

Lorsqu'un gaz à pression atmosphérique est soumis à un front de tension telle que la dynamique d'évolution du champ électrique appliqué devient plus rapide et plus intense que celle du champ généré par les espèces chargées, les mécanismes physiques qui se mettent en place deviennent très différents de ce que l'on connaît actuellement et que l'on sait relativement bien décrire.

Aux très fortes surtensions, la physique classique du streamer et les modèles utilisés pour la décrire montrent leurs limites. Pour des fronts de montée en tension très raides inférieurs à quelques nanosecondes, et des amplitudes très élevées supérieures à 50 kV environ, les propriétés macroscopiques des décharges dans l'air à pression atmosphérique, à savoir la disparition de leur caractère filamentaire au profit d'un développement diffus et volumique, laissent penser à la genèse de processus jusqu'alors ignorés ou sous-estimés.

Il devient ainsi important non seulement de décrire et de comprendre la physique qui gouverne ce type de décharge mais également d'estimer toutes ses potentialités pour des applications à la pression atmosphérique (environnemental : traitement d'air pollué). Dans ce but, un nouveau réacteur pointe-plan a été développé au sein de l'équipe. Ce dernier consiste en l'application d'une tension pouvant varier de 50 à 90 kV sur des durées inférieures à 10 ns avec une fréquence de répétition de quelques Hz, sur une pointe dont le rayon de courbure (10 à 250  $\mu\text{m}$ ) et la nature du matériau (tungstène, cuivre ou molybdène) peuvent être modifiés.

Une première étude a été entreprise afin de décrire la propagation et la dynamique de la décharge par imagerie. Par la suite, nous avons effectué des mesures de température (rotationnelle et vibrationnelle) en utilisant le second système positif de l'azote (C-B). Ces premières expériences ont été réalisées dans l'air sec.

Nous avons ensuite étudié la réponse de la décharge à l'ajout de vapeur d'eau puis d'acétone en faible concentration ( $\sim 1\%$ ). Pour ce faire, nous avons réalisé des expériences de PLIF (Planar Laser Induced Fluorescence) afin de déterminer (spatialement et temporellement) la cinétique de destruction de l'acétone et de formation du radical OH, espèce fortement réactive dont l'étude peut permettre une meilleure compréhension de la cinétique de dégradation des espèces polluantes.

A long terme, la compréhension des processus physico-chimiques intervenant dans ces décharges permettra le développement et l'optimisation de réacteurs innovants et à forte efficacité énergétique.

**Post-doc**

**Mots clés : Décharge pointe-plan, PLIF, OES**



# Excitation, Recombinaison et Dissociation des Cations Moléculaires dans les Plasmas Froids: Mécanismes et Vitesses de Réaction

J. Zs. Mezei<sup>1,2,3,4</sup>, F. Colboc<sup>2</sup>, S. Niyonzima<sup>5</sup>, M. D. Epée Epée<sup>6</sup>, D. A. Little<sup>7</sup>, B. Pérès<sup>8</sup>, V. Morel<sup>8</sup>, N. Pop<sup>9</sup>, K. Chakrabarti<sup>10</sup>, O. Motapon<sup>6</sup>, A. Bultel<sup>8</sup>, G. Lombardi<sup>1</sup>, K. Hassouni<sup>1</sup>, J. Tennyson<sup>7</sup>, I. F. Schneider<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, CNRS, Univ. Paris 13, France

<sup>2</sup> Laboratoire Ondes et Milieux Complexes, CNRS, Université du Havre, France

<sup>3</sup> Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, ENS Cachan et Univ. Paris-Sud, Orsay, France

<sup>4</sup> Institute of Nuclear Research of the Hungarian Academy of Sciences, Debrecen, Hungary

<sup>5</sup> Département de Physique, Université du Burundi, Bujumbura, Burundi

<sup>6</sup> Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Douala, Cameroon

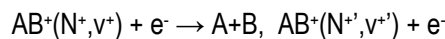
<sup>7</sup> Department of Physics and Astronomy, University College London, United Kingdom

<sup>8</sup> Complexe de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochimie (CORIA) CNRS, Université de Rouen, France

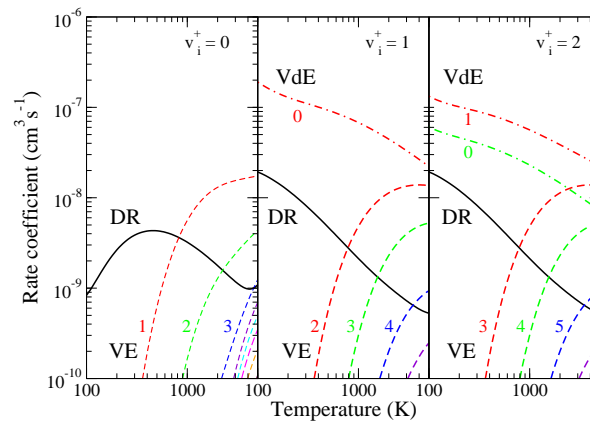
<sup>9</sup> Dept. of Physical Foundation of Engineering, Politehnica University Timișoara, Romania

<sup>10</sup> Department of Mathematics, Scottish Church College, Kolkata, India

La modélisation collisionnelle-radiative des plasmas froids nécessite des sections efficaces et des coefficients de vitesse pour les processus élémentaires majeurs, en particulier pour la recombinaison dissociative (DR) et l'excitation/déexcitation vibrationnelle VE/VdE [1] :



En utilisant la Théorie du Défaut Quantique Multivoies (MQDT), nous avons évalué ces données pour de nombreux milieux ionisés : plasma de bord - HD<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, BeH<sup>+</sup> et CH<sup>+</sup> - plasma formé à la rentrée hypersonique des navettes dans les atmosphères de Mars et du Titan respectivement - CO<sup>+</sup> [2] et N<sub>2</sub><sup>+</sup> [3] - plasma pour la technique d'implantation ionique - BF<sup>+</sup> [4] - nuages moléculaires interstellaires - H<sub>3</sub><sup>+</sup> [5] - CO<sup>+</sup> et CH<sup>+</sup>.



**Figure 1:** Coefficients de vitesse Maxwell pour DR, VE et VdE de BF<sup>+</sup> dans son état électronique fondamental, v<sub>i</sub><sup>+</sup> étant le nombre quantique vibrationnel de la cible.

## Références

- [1] I. F. Schneider, O. Dulieu, J. Robert, editeurs, Proceedings of DR2013: The 9th International Conference on Dissociative Recombination: Theory, Experiment and Applications, Paris, July 7-12, 2013, EPJ Web of Conferences 84 (2015).
- [2] J. Zs. Mezei et al, Plasma Sources Science and Technology 24, 035005 (2015).
- [3] D. A. Little et al, Phys. Rev. A 90, 052705 (2014).
- [4] J. Zs. Mezei et al, Plasma Sources Science and Technology 25, 055022 (2016).
- [5] M. D. Epée Epée et al, MNRAS 455, 276 (2015).

Année de thèse : 2007

Mots clés : collision électrons/cation, recombinaisons dissociatives, transitions ro-vibrationnelles

# Films TiO<sub>2</sub> réalisés en dynamique par PECVD à pression atmosphérique

## Optimisation du procédé pour l'obtention de couches cristallisées

*Auteurs : Amélie Perraud, Christelle Dublanche-Tixier, Christophe Chazelas, Pascal Tristant*

*Affiliation SPCTS UMR CNRS 7315, ESTER Technopole, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges, France.*

La production d'énergie renouvelable par des cellules photovoltaïques est encore un enjeu, notamment pour le développement de technologies plus efficaces et durables dans le temps. Les cellules à pigment photosensible semblent être une alternative intéressante à la technologie silicium car elles fonctionnent sur une large plage de longueurs d'onde et peuvent produire de l'énergie même sans ensoleillement direct.

Pour réaliser la cellule, un semi-conducteur de type n, tels que ZnO, SnO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub>, est déposé sur la photoanode pour permettre le transfert d'électrons de la face avant à la face arrière de la cellule. Pour ce faire, le film doit être composé de colonnes perpendiculaires au substrat, idéalement de type nanofils et cristallisées sous forme anatase. Une épaisseur minimale de 100 nm est recommandée, ainsi qu'une porosité intercolonnaire pour permettre l'imprégnation de la couche par le pigment photosensible. Lors de travaux précédents, des dépôts de TiO<sub>2</sub> déposés sur silicium par PECVD à pression atmosphérique ont été développés. Un point de fonctionnement a été défini en mode statique pour obtenir une couche mésoporeuse composée de colonnes monocristallines sous forme anatase. Un mode dynamique a ensuite été mis en place, c'est-à-dire en déplaçant le substrat de silicium face au plasma, pour recouvrir une surface de l'ordre du centimètre carré. L'influence de la vitesse de déplacement du substrat et du temps de dépôt sur la structure de la couche a été mise en évidence.

Néanmoins ces résultats, même s'ils sont encourageants, n'ont pas permis de reproduire la microstructure obtenue en statique. Par ailleurs, des essais ont été réalisés sur des substrats verre/ITO dans la perspective d'une application photovoltaïque. Pour éviter la dégradation de la couche ITO, les films ont dû être déposés dans des conditions différentes (distance torche-substrat plus élevée) et donc la microstructure obtenue n'est pas encore maîtrisée. Afin d'être capable de maîtriser cette microstructure, il apparaît donc nécessaire de comprendre l'impact de la mise en mouvement du substrat sur la construction du film tout en prenant en compte les propriétés du substrat.

# **Titre : Formation et transport de poudres en plasma basse pression magnétisé**

*Auteurs : Mathias Rojo <sup>1,2</sup>, Xavier Glad <sup>1,2</sup>, Simon Dap <sup>1</sup>, Jean-Luc Briançon<sup>3</sup> Richard Clergereaux <sup>1</sup>, Joëlle Margot <sup>2</sup>,*

<sup>1</sup> *Laboratoire Plasma Conversion d'Énergie (LAPLACE), Université Paul Sabatier (France)*

<sup>2</sup> *Département de physique, Université de Montréal (Canada)*

<sup>3</sup> *Institut Jean Lamour, Université de Lorraine (France)*

Nos travaux concernent l'étude de la formation et du transport de poussières dans un plasma microonde excité par Résonance Cyclotronique Électronique (RCE). Dans les plasmas d'acétylène, des particules sont observées à l'œil nu du fait de leur rayonnement. Celles-ci se déplacent dans le volume du plasma.

Nous avons d'abord suivi ces poussières incandescentes par imagerie rapide (20 000 images par seconde) pour déterminer leurs trajectoires, vitesses et accélérations. Étonnamment, ces particules se déplacent principalement de façons rectilignes, ce qui suggère un rôle faible du champ magnétique. Nous avons maintenant des raisons de penser que la force de trainée ionique et électrique qui seraient responsables de ce transport. D'autres mesures à l'aide d'une sonde de flux de courant, placée à des endroits stratégiques, ont permis de mettre en avant les mécanismes d'incandescence des poussières ainsi que la naissance des poussières incandescentes.

# Mise en évidence par spectroscopie Raman exaltée de l'interaction des protéines fluorescentes DsRed avec des nanoparticules d'argent enterrées dans des couches minces de silice

Marvine Soumbo<sup>1,2</sup>, Adnen Mlayah<sup>3</sup>, Alessandro Pugliara<sup>1,3</sup>, Marie-Carmen Monje<sup>2</sup>, Christine Roques<sup>2</sup>, Bernard Despax<sup>1</sup>, Caroline Bonafos<sup>3</sup>, Robert Carles<sup>3</sup>, and Kremena Makasheva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>LAPLACE, Université de Toulouse; CNRS, UPS, INPT; 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse cedex 9, France

<sup>2</sup>LGC, Université de Toulouse; CNRS, UPS, INPT; 35 chemin des maraîchers, F-31062 Toulouse cedex 9, France

<sup>3</sup>"Nano-optics and nanomaterials for optics" group-CEMES-CNRS; Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, F-31055 Toulouse cedex 4, France

Les nanoparticules d'argent (NPs d'Ag) possèdent une forte activité antimicrobienne contre des bactéries, des virus ou d'autres microorganismes. Cependant, les mécanismes d'interaction au niveau moléculaire restent très peu connus malgré l'utilisation intensive de cet effet dans des applications industrielles. Les travaux de la littérature montrent la complexité de ce phénomène et soulignent l'action conjuguée des NPs d'Ag et des ions d'argent ( $\text{Ag}^+$ ) qui augmente la toxicité d'argent via des interactions avec certains groupement fonctionnels des protéines dans les microorganismes. Les NPs d'Ag sont également bien connues comme antennes plasmoniques efficaces permettant l'exaltation des signaux vibrationnels et luminescents de molécules situées à leur voisinage. L'objectif de ce travail est d'exploiter cette ambivalence afin d'identifier et de décrire les mécanismes moléculaires à l'origine de l'adsorption des protéines sur des surfaces de substrats diélectriques contenant des NPs d'Ag. Ces substrats composites sont élaborés par deux méthodes physiques parfaitement complémentaires : (i) pulvérisation d'argent suivie d'une polymérisation plasma et (ii) implantation ionique d'argent à basse énergie. Les deux méthodes offrent la possibilité d'insérer un plan de NPs d'Ag dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  à une distance nanométrique contrôlée de la surface. Les progrès récents en biotechnologie et en biologie cellulaire montrent clairement l'intérêt d'exploiter les propriétés fonctionnelles des protéines, en particulier des protéines fluorescentes. Celles-ci peuvent être utilisées comme biocapteurs ou dans les systèmes de délivrance contrôlée de médicaments, en bioélectronique, etc. Notre choix s'est porté sur la protéine *Discosoma* rouge fluorescente (DsRed), qui est le dernier membre de la famille des protéines fluorescentes. Cette présentation montre des résultats sur l'interaction de la DsRed avec des substrats plasmoniques. L'analyse physico-chimique relève que l'adhérence de la DsRed sur une surface diélectrique ne conduit pas à la dénaturation de la protéine. Toutefois la photoluminescence de la DsRed après déshydratation est légèrement décalée vers le rouge par rapport à celle obtenue en solution. La mise en évidence d'une exaltation importante du signal Raman de la protéine (effet SERS) témoigne d'interactions moléculaires et structurales importantes sur ces substrats.

# Modélisation et caractérisation d'un atténuateur à gaz de rayons X de haute puissance.

*Álvaro Martín Ortega<sup>1</sup>, Ana Lacoste<sup>2</sup>, Stéphane Béchu<sup>2</sup>, Alexandre Bès<sup>2</sup>, Tiberiu Minea<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup> AAM Group, ISDD, ESRF*

*71 Rue de Martyrs, 38043 Grenoble Cedex 9, France*

*<sup>2</sup>LPSC, groupe Plasmas-Matériaux-Nanostructures*

*51 Rue de Martyrs, Grenoble, France*

*TMP-DS, LPGP*

*Bat. 210, rue Becquerel, Université Paris-Sud, Orsay*

La haute puissance délivrée par les synchrotrons modernes et les lasers à électrons libres requiert l'utilisation des atténuateurs afin de réduire la charge thermique reçue par les éléments optiques des lignes de lumière. Les atténuateurs à gaz sont une alternative à ceux à état solide en raison de leurs avantages majeurs qui consistent en un réglage continu de la puissance absorbée et un refroidissement réduit. Par contre, le chauffage et l'ionisation du gaz au long du faisceau de rayons X modifient localement la densité du gaz, faisant difficile une prédiction de l'absorption totale de puissance par l'atténuateur. Un modèle hybride, associant la simulation Monte Carlo au modèle fluide, est proposé et appliqué à un atténuateur prototype installé à l'ESRF qui utilise l'argon ou le krypton (à une pression de 50 à 400 mbar) comme gaz atténuateur pour un faisceau de puissance allant jusqu'à 500 W. La simulation Monte Carlo est utilisée pour déterminer l'absorption des rayons X ainsi que le ralentissement des électrons et couvre donc un domaine en énergie de 1-10 keV (photons X) à 0,1-10 eV (électrons thermalisés). En considérant la cinétique de réactions et le transport de différentes espèces, le modèle fluide permet de déterminer les deux paramètres d'intérêt, à savoir la température et la densité du gaz. Au passage des photons X dans le gaz, la simulation prédit l'obtention d'un plasma de faible température électronique (<1 eV) confiné autour du faisceau de rayons X. Pour valider ces résultats numériques, deux techniques de spectroscopie (émission - OES et absorption par laser accordable - TLAS) ont été utilisées dans deux prototypes d'atténuateurs différents, et ce, parallèlement à une technique de mesure d'absorption du rayonnement par le gaz. Les deux techniques optiques ont montré des profils de la densité des états excités concentrés autour du parcours du faisceau, en accord avec les résultats du modèle. La température du gaz déterminée à partir des mesures TLAS a été trouvée plus basse que celle obtenue par la technique d'absorption des rayons X. Le bruit des mesures, ainsi que la méconnaissance de la température et de la densité d'électrons (qui impactent le traitement de données TLAS), sont deux possibles raisons pour expliquer cette différence. L'absorption des rayons X a été également trouvée de 10 à 20% plus élevée que celle déduite par l'absorption des rayons X. L'interférométrie micro-onde utilisée pour la détermination de la densité électronique n'a pas conduit à des résultats fiables à cause de la diffraction des ondes dans le plasma. Par ailleurs, les oscillations des signaux de transmission et de la phase observées, indiqueraient la présence de quelques turbulences. Celles-ci ne sont pas prises en compte par le modèle fluide et elles pourraient expliquer la différence observée au niveau de la puissance absorbée.

**Année de thèse : 2016**

**Mots clés: Monte Carlo, Modèle fluide, Emission, Absorption, Rayons X, interférométrie microondes**

# **Nouveaux procédés verts et bas coût pour la réalisation d'un oxyde transparent conducteur ZnO dopé vanadium**

Romain MAGNAN <sup>1,2</sup>, Kahina MEDJOUN <sup>1,2</sup>, Laura GAUDY <sup>1,2</sup>, Kamal DJESSAS <sup>1,2</sup>,  
Françoise MASSINES <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES)-CNRS, Tecnosud , Rambla de la thermodynamique, 66100 Perpignan, France

<sup>2</sup> Université de Perpignan Via Domitia (UPVD), 52 avenue Paul Alduy, 68860, Perpignan Cedex9, France

Contact e-mail :

[djessas@univ-perp.fr](mailto:djessas@univ-perp.fr)

[françoise.massines@promes.cnrs.fr](mailto:françoise.massines@promes.cnrs.fr)

Les Oxydes Transparents Conducteurs (OTC) sont des matériaux qui possèdent une diversité d'applications dans le domaine optoélectronique, notamment dans le photovoltaïque en raison du bon compromis entre ses propriétés optiques et électriques. Le dopage de cet oxyde avec le vanadium (V) et à des faibles teneurs notamment à 1% permet l'optimisation de ses propriétés optoélectroniques. L'objectif de ce travail vise à réaliser à bas coût et sur de grandes surfaces des électrodes transparentes conductrices. Ces OTC sont obtenus à partir d'un procédé plasma à basse pression (PVD) en utilisant une cible de pulvérisation à base du composé nanostructuré  $Zn_{0,99}V_{0,01}O$  synthétisé préalablement par procédé sol gel.

Le premier objectif de ce travail consiste à rendre la synthèse de ces nanoparticules plus écologique en remplaçant le solvant polluant par un autre solvant moins onéreux et plus respectueux de l'environnement. Pour cela, une optimisation de la synthèse des ces nanoparticules à été effectuée en testant les différents types de solvants. Les nanoparticules obtenues ont été utilisées comme cibles de pulvérisation afin de déposer des couches minces nanostructurées de  $Zn_{0,99}V_{0,01}O$  sur des substrats rigides et flexibles à l'aide technique PVD à basse pression: la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron.

Des analyses structurales, morphologiques et compositionnelles de nanoparticules et des couches minces obtenues ont été effectuées respectivement par les techniques de diffractions des rayons X (DRX), l'énergie dispersive spectroscopique (EDS), la microscopie électronique à balayage (MEB). Des caractérisations optoélectroniques des couches minces ont été réalisées par spectrométrie (UV- Vis- PIR) et la méthode de quatre pointes. À partir des résultats de ces analyses et on considérant les critères d'un OTC, nous pouvons déduire que les conditions d'élaboration optimales pour la réalisation de dépôts  $Zn_{0,99}V_{0,01}O$  sont obtenus à une faible puissance de pulvérisation (60 W) et de la température de substrats ambiante et une cible de pulvérisation synthétisé à partir des solvants non toxiques.

Le second objectif de ces travaux vise à remplacer le procédé de pulvérisation à basse pression par l'utilisation d'un procédé basé sur une décharge à barrière diélectrique (DBD) fonctionnant à la pression atmosphérique. Les premiers résultats montrent qu'il est possible de pulvériser les nanoparticules à l'aide d'un plasma composé d'un mélange Penning Ar/NH<sub>3</sub> alimenté par une double fréquence RF-BF.

**Année de thèse : première**

**Mots clés : ZnO :V, OTC, Sol-gel, PVD plasma basse pression, DBD à pression atmosphérique, Propriétés physico-chimiques.**

# Synthèse et croissance d'objets bidimensionnels par décharges électriques dans l'azote liquide

*Hiba Kabbara, Cédric Noël, Jaafar Ghanbaja, Thierry Belmonte*

*Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS, Université de Lorraine  
Parc de Saurupt, 54011, Nancy, France.*

La synthèse de nanoparticules (NPs) par des décharges spark nanosecondes dans les liquides diélectriques est un moyen efficace pour synthétiser différentes nanostructures avec un rendement élevé et à faible coût. Ces NPs peuvent être utilisées pour diverses applications. Citons par exemple le photovoltaïque, la catalyse, les matériaux pour la fabrication des capteurs, etc. À l'aide d'un générateur d'impulsions nanosecondes de haute tension (10 kV – 200 ns), des décharges ont été créées entre deux électrodes en configuration pointe-pointe et immergées dans de l'azote liquide pour élaborer des NPs en suspension. Différents systèmes ont été étudiés, en utilisant des matériaux purs, des composites ou des alliages, conduisant à des résultats originaux. Concernant la caractérisation des objets formés, des analyses en microscopie électronique à balayage et en transmission ont été effectuées. Sachant d'une part que le plomb a une structure cristallographique cubique à faces centrées et que le zinc a une structure hexagonale, et que d'autre part, les deux fondent à des températures relativement faibles (327,5 °C pour Pb et 419,58°C pour Zn), il est difficile de comprendre comment ces objets bidimensionnels possédant des géométries originales ont été obtenus. Les mécanismes de croissance de ces objets par plasma restent donc à clarifier.

**Année de thèse : 3ème**

**Mots clés : nanoparticules, objets bidimensionnels, plasma, azote liquide**