

Université de Montréal

Caractérisation d'un procédé de dépôt de couches minces basé sur l'injection d'un aérosol dans un plasma à basse pression.

Par

Claire Simonnet

Physique option Plasma-cheminement international

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Maître en Physique

31 août 2022

© Claire Simonnet, 2022

Université de Montréal

Faculté des arts et des sciences, Département de physique

Caractérisation d'un procédé de dépôt de couches minces basé sur l'injection d'un aérosol dans un plasma à basse pression.

Présenté par

Claire Simonnet

A été évalué(e) par un jury composé des personnes suivantes

Ahmad Hamdan

Président-rapporteur

Luc Stafford

Directeur de recherche

Richard Clergereaux

Codirecteur

Agnès Granier

Membre du jury

Résumé

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma hors équilibre thermodynamique est largement étudié pour la synthèse de couches minces fonctionnelles. Pour certaines applications, la multifonctionnalité est un prérequis, ce qui peut être réalisé à l'aide d'un certain nombre de méthodes, dont le dépôt par plasma de couches minces nanocomposites. En utilisant un réacteur-injecteur, des précurseurs liquides avec ou sans nanoobjets peuvent être injectés dans la décharge sous la forme d'aérosols en régime pulsé, ce qui donne lieu à des plasmas transitoires avec des propriétés fondamentales qui dépendent du temps. L'impact de l'injection de pulses d'argon dans un plasma RF d'argon à basse pression a récemment été étudié par spectroscopie d'émission optique. La présente étude s'inscrit comme une suite à ce travail et vise à caractériser le procédé en présence de pulses de pentane pour le dépôt de couches minces hydrocarbonées, d'une part, et de pulses de pentane et de nanoparticules d'oxyde de zinc pour le dépôt de couches minces hydrocarbonées avec des nanoinclusions d'oxyde métallique, d'autre part.

Dans la première partie, les résultats montrent que l'augmentation de la quantité d'aérosol injectée dans le plasma RF d'argon, obtenue en augmentant soit la fréquence des impulsions, soit la quantité de liquide injectée pendant une impulsion, influence différemment les variations transitoires de la pression d'opération et de la tension d'auto-polarisation sur le substrat pendant chaque impulsion. Dans la gamme des conditions expérimentales étudiées, la vitesse de dépôt des revêtements C_xH_y augmente avec la quantité de précurseur injecté. Cependant, en corrélant ces données avec les caractéristiques de l'aérosol obtenue par diffusion de la lumière, il s'avère que la taille des gouttelettes joue un rôle important dans la cinétique du dépôt et dans l'évolution des propriétés des couches déposées. Dans la seconde partie, les données montrent que des couches minces formées de nanoparticules de ZnO imbriquées dans une matrice C_xH_y peuvent être formées en remplaçant le pentane par une solution colloïdale. Dans ces conditions, la vitesse de dépôt et la quantité de nanoparticules injectées dans la couche peuvent être contrôlée en ajustant la fréquence des impulsions et la quantité de précurseur injectée pendant une impulsion.

Mots-clefs : Dépôt de couches minces, plasma RF capacitif, aérosols, nanocomposites.

Abstract

Plasma-enhanced chemical vapor deposition in non-equilibrium plasmas is widely studied for the synthesis of functional thin films. For some applications, multifunctionality is a prerequisite, which can be achieved using several methods, including plasma deposition of nanocomposite thin films. Using a reactor-injector, liquid precursors with or without nanoobjects can be injected into the discharge as pulsed aerosols, giving rise to transient plasmas with time-dependent fundamental properties. The impact of injecting argon pulses into a low-pressure RF argon plasma has recently been studied by optical emission spectroscopy. The present study is a follow-up to this work and aims to characterize the process in the presence of pentane pulses for the deposition of thin hydrocarbon layers, on the one hand, and pentane pulses and zinc oxide nanoparticles for the deposition of thin hydrocarbon layers with metal oxide nano-inclusions, on the other hand.

In the first part, the results show that increasing the amount of aerosol injected into the RF argon plasma, obtained by increasing either the pulse frequency or the amount of liquid injected during a pulse, influences differently the temporal variations of the operating pressure and self-bias voltage on the substrate during each pulse. In the range of experimental conditions studied, the deposition rate of C_xH_y coatings increases with the amount of precursor injected. However, by correlating these data with the characteristics of the aerosol obtained by light scattering, it turns out that the size of the droplets plays an important role on the thin-film deposition kinetics and on the evolution of the properties of the plasma-deposited layers. In the second part, the data show that thin films formed of ZnO nanoparticles embedded in a C_xH_y matrix can be formed by replacing pentane with a colloidal solution. Under these conditions, the deposition rate and the quantity of nanoparticles injected into the layer can be controlled by adjusting the frequency of the pulses and the quantity of precursor injected during a pulse.

Keywords: Thin-film deposition, Capacitive RF plasmas, Aerosols, Nanocomposites.

Table des matières

Résumé	5
Abstract	7
Table des matières	9
Liste des tableaux	11
Liste des Figures.....	12
Liste des sigles et abréviations	14
Remerciements	15
Introduction	17
Chapitre 1 – Principes généraux et revue de littérature	20
1) Dépôt chimique en vapeur chimique (CVD).....	20
a) Survol du procédé CVD.....	20
b) Exemple de dépôts de couches minces par CVD.....	21
2) Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PE-CVD).....	22
a) Survol du PE-CVD	22
b) Exemples de couches minces déposées par PE-CVD.....	24
c) Influence de la nature du précurseur sur le PE-CVD.....	26
3) Les plasmas pour la synthèse de nanocomposites	27
a) Injection de nanoparticules dans les plasmas.....	27
b) Injection d'aérosols dans les plasmas pour le PE-CVD.....	31
d) Exemple de couches minces synthétisées par PE-CVD assisté par des aérosols	35
Conclusion.....	36
Chapitre 2 – Matériels et méthodes.....	38

1) Montages	38
a) Réacteur à plasma RF capacitif.....	38
b) Système DLI pour l'injection de l'aérosol.....	39
c) Montage caméra rapide.....	41
2) Caractérisation des propriétés des couches minces	44
a) Analyse du procédé in-situ.....	44
b) Analyses ex-situ	46
Chapitre 3 – Pulsed-aerosol-assisted low pressure plasma deposition of hydrocarbon material coating.....	47
1) Introduction	47
2) Pulsed-aerosol-assisted low pressure plasma deposition of hydrocarbon coating	48
Chapitre 4 – Aerosol-Assisted plasma deposition of nanocomposite thin films.....	68
1) Introduction	68
2) Aerosol-Assisted plasma deposition of nanocomposite thin films.....	69
Conclusion et perspectives	79
Références bibliographiques	85

Liste des tableaux

Tableau 1 Condition d'injection d'aérosol d'argon/pentane. 45

Liste des Figures

Figure 1. Schéma d'un nanocomposite avec des renforts de type nanotube et nanoparticule dans une matrice.	18
Figure 2. Schéma d'un réacteur CVD [36].	20
Figure 3. Images MEB de dépôt de nanocomposites de carbone après 10 minutes de traitement (à gauche) et 40 minutes de traitement (à droite) en utilisant a) l'éthylène ou b) le pyrène pour le CVD à 900°C [40].	21
Figure 4. Schéma d'un réacteur PE-CVD radiofréquence capacitif. [36].	23
Figure 5. a) Évolution de la vitesse de dépôt \bullet sur une surface polarisée et b) Évolution de l'indice de réfraction \diamond et de la densité de la couche minces \blacklozenge en fonction de la tension d'autopolarisation [51].	24
Figure 6. Vitesse de dépôt du film DLC en fonction de la puissance RF [52].	25
Figure 7. a) Effet de la nature du précurseur sur la vitesse de croissance des films a:CH en fonction de la tension d'auto-polarisation. b) Vitesse de dépôt de a:CH (Δ) et du flux de particules incidents sur la surface (\bullet) en fonction de l'énergie d'ionisation des molécules de précurseurs d'hydrocarbures. [54].	27
Figure 8. a) Schéma de pulvérisation d'une cible solide couplé au PE-CVD [55] et b) Schéma de plusieurs mécanismes associés en phase gaz pour le dépôt assisté par plasma [55].	28
Figure 9. Évolution de la taille et de la densité de particules dans une décharge de silane en fonction du temps après l'allumage de la décharge [67].	29
Figure 10. Évolution temporelle de a) la densité électronique, et b) de la température électronique à $T = 400$ K [63].	30
Figure 11. Schéma d'un montage pour nébuliser un liquide en aérosol, a) le nébuliseur, b) le bullage et en c) le DLI [69].	31
Figure 12. Schéma des phénomènes physiques se produisant à la surface des gouttes durant son évaporation dans un plasma à basse pression [71].	33
Figure 13. Le temps d'évaporation de gouttelettes d'hexane de 50 μm de diamètre en fonction de la densité du plasma [72].	34
Figure 14. Photographie d'une surface solide après évaporation de gouttes d'éthanol contenant des nanoparticules de TiO_2 [73].	34
Figure 15. a) Exemple d'auto-assemblage après nébulisation d'une solution colloïdale, b) Schéma du processus de nébulisation expliquant l'auto-assemblage [75].	35
Figure 16. Image typique HAADF-STEM des nanocomposites de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [76].	36
Figure 17. Schéma du réacteur à plasma RF capacitif du Laplace.	38
Figure 18. a) Schéma du dispositif d'injection d'aérosol DLI, b) image du réacteur injecteur Atokit de KEMSTREAM.	40
Figure 19. Structure de la molécule de a) pentane et de b) dicyclohexyl de zinc $\text{Zn}(\text{Cy})_2$	41
Figure 20. a) Schéma du montage d'imagerie rapide, b) photo du montage expérimentale en lumière bleue.	42
Figure 21 Principales étapes de l'analyse des films de la formation d'un aérosol a) images brutes, b) soustraction du bruit de fond et c) résultat du traitement d'image.	43

<i>Figure 22 Variation de l'intensité de la lumière diffusée a) le long de l'axe perpendiculaire au flux et b) au cours du temps pour le cas de l'aérosol de référence formé dans la condition ($t_{liq} = 5 \text{ ms} / f = 1 \text{ Hz}$).</i>	44
<i>Figure 23 Exemple de spectres obtenus lors de l'injection d'aérosol d'argon et d'argon/pentane.</i>	45
<i>Figure 24 a) Régression linéaire de la courbe expérimentale de $\tan(\Psi)$ obtenues par éllipsométrie, b) indice de réfraction des couches déposées avec $t_{liq} = 5 \text{ ms}$ et $f = 1 \text{ Hz}$ en argon/pentane.</i>	46
<i>Figure 25 Schéma du montage expérimental du plasma d'onde de surface couplé au réacteur injecteur.</i>	80
<i>Figure 26. Évolution des raies de l'argon à 763 nm et 826 nm et pour plusieurs t_{liq} différents. a) Une injection d'aérosol Ar/Ar et b) une injection d'aérosol Ar/pentane.</i>	82
<i>Figure 27 Évolution de l'intensité des raies à 826 nm en rouge et 763 nm en noir en fonction du temps en ms pour un a) $t_{liq} = 2 \text{ ms}$, b) $t_{liq} = 5 \text{ ms}$ et c) $t_{liq} = 50 \text{ ms}$.</i>	83

Liste des sigles et abréviations

a:CH : Carbone Amorphe Hydrogéné

AFM : Atomic force Microscope

AP-CVD : Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition

AP-DBD : Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge

CNRS : Centre National de Recherche Scientifique

CVD : Chemical Vapor Deposition

DLC : Diamond Like Carbon

DLI : Direct Liquid Injector

DLRI : Direct Liquid Reactor Injector

FESEM : Field Emission Scanning Electron Microscopy

FTIR : Fourier Transform IR spectroscopy

GLC : Graphite Like Carbon

HAADF-STEM : High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy

LAPLACE : Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie

LP-CVD : Low Pressure Chemical Vapor Deposition

OES : Optic Emission Spectroscopy

PE-CVD : Plasma Enhanced Vapor Deposition

RF : Radiofréquence

SEM : Scanning electron microscopy

TEM : Transmission Electron Spectroscopy

Remerciements

Merci à Luc STAFFORD et Richard CLERGEREAUX de m'avoir accompagnée durant ce projet enrichissant. Leur soutien, leurs conseils et leur patience m'ont permis d'achever mon master en bi-diplomation dans un cadre exceptionnel.

Je remercie tous ceux qui m'ont accompagnée au laboratoire et dans mon immersion à Montréal. Laura et Charles, vous m'avez offert un accueil et surtout une amitié qui ne s'arrête pas aux frontières je l'espère, merci infiniment pour tout. Je remercie également Julie et Gilles, qui nous ont fait découvrir le Québec et le grand cœur des Québécois. Merci à Élène et Laure avec qui j'ai partagé des moments incroyables dans toutes les circonstances.

Amaia et Camille, encore une fois mes plus sincères remerciements se tournent vers vous. Je suis tellement reconnaissante que vous m'avez accompagnée au quotidien dans ce défi. Vous avez rendu tout ça possible en étant là, sachez-le. Je suis fière d'avoir partagé cette aventure avec vous, merci.

Introduction

Les domaines d'applications des procédés par plasma sont multiples. Bien implantés dans l'industrie de la microélectronique pour ses utilisations en gravure [1] ou pour le dépôt de couches minces fonctionnelles [2], les plasmas voient leurs secteurs d'applications s'élargir d'année en année. À chaque application, la source à plasma ou le procédé assisté par plasma est spécifique. Par exemple, dans l'agroalimentaire, il est utilisé pour modifier les propriétés physiques et chimiques de certains polymères tel que le dépôt de films minces munis de perméabilités à l'oxygène finement contrôlées [3]. Dans le secteur de l'automobile ou de l'aéronautique, certaines pièces sont aussi traitées par plasma, notamment pour augmenter l'adhésion des peintures ou encore pour améliorer leur résistance à l'usure ou à l'abrasion [4].

Pour toutes ces applications, les sources à plasma sont spécifiques, mais également les espèces réactives utilisées pour les traitements par plasma. Dans plusieurs cas, on a recours à des précurseurs organosiliciés pour déposer des films de types oxydes de silicium [5]. Couramment utilisés en microélectronique et en optique, ces films peuvent être synthétisés par des méthodes de CVD (Chemical Vapor Deposition) [6] ou PE-CVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) [7]. Pour des applications tribologiques, on peut également recourir à des précurseurs hydrocarbonés comme le méthane pour déposer des couches minces constituées de carbone et d'hydrogène [8] [9]. Ces films font l'objet d'études systématiques depuis les années 1970 [10], [11] afin d'ajuster leurs propriétés selon l'application technologique envisagée. Sous le nom de carbone amorphe hydrogéné (a :CH) sont regroupés des matériaux allant de « polymer-like » [12], [13] (matériaux très hydrogénés, mous et transparents) à « diamond-like » ou DLC [14], [15] (matériaux très carbonés, durs et inertes), ou encore GLC pour « graphite-like » [10], [16]. Les propriétés électriques, optiques, mécaniques, etc. de ces matériaux dépendent étroitement des conditions de dépôt [17]. En effet, ceci permet non seulement d'ajuster la cinétique de fragmentation des précurseurs dans le plasma [18], mais aussi de contrôler l'ensemble des processus mis en jeu à l'interface plasma-substrat. Par exemple, dans un procédé de dépôt de couches DLC dans un plasma RF de méthane à basse pression [19], des espèces réactives formées par collisions inélastiques entre le précurseur et les électrons du plasma vont réagir à la surface du

substrat (adsorption, désorption des produits de réaction volatils). De plus, le bombardement du substrat par les ions accélérés dans la gaine ionique joue aussi un rôle majeur [20].

Par ailleurs, de nombreuses recherches ont pour objectif de charger les films minces avec des nanoobjets, par exemple des nanoparticules [21]. Cette stratégie permet d'obtenir des couches multifonctionnelles permettant de répondre à plusieurs besoins d'une application technologique donnée en un seul et unique système [22]. On obtient donc un matériau multiphasique, nommé nanocomposite, composé d'une matrice (couche mince) et d'un renfort nanométrique tel présenté sur la Figure 1. Par exemple, l'inclusion de catalyseurs dans des couches résistantes permet de développer de nouvelles stratégies pour la chimie ou de modifier la conductivité de couches à propriétés mécaniques avancées [23]. Le matériau est ainsi constitué d'une matrice avec une phase de renfort nanométrique avec des propriétés résultantes de différences structurales et chimiques. Les matrices peuvent être polymériques, métalliques ou céramiques tandis que les nanostructures peuvent être des nanoparticules, des nanofils, des nanotubes, etc. Les propriétés macroscopiques des nanocomposites sont différentes de celles des matériaux composites habituelles en raison d'un rapport surface/volume élevé du renfort intégré.

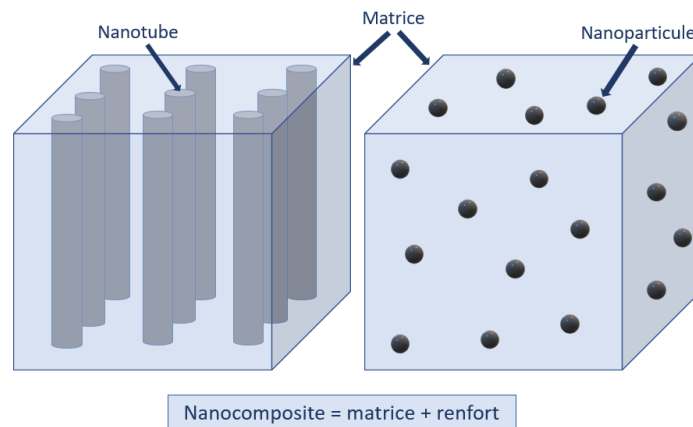


Figure 1. Schéma d'un nanocomposite avec des renforts de type nanotube et nanoparticule dans une matrice.

Au fil des années, plusieurs méthodes physiques et chimiques ont été proposées pour la synthèse de couches minces nanocomposites. Ceci inclut les procédés physiques basés sur l'implantation ionique [24][25] et le PVD (Plasma Vapor Deposition) [10][26], mais aussi les procédés physico-chimiques basés sur le CVD ou le PE-CVD [27][28][29].

La nouvelle voie pour le dépôt de couches minces (multi)fonctionnelles que nous souhaitons étudier dans ce travail de maîtrise consiste à manipuler un réacteur-injecteur couplé à un plasma RF d'argon à basse pression destiné au PE-CVD [30]. Dans ce système, des précurseurs liquides avec ou sans nanoobjets peuvent être injectés dans la décharge sous la forme d'un aérosol en régime pulsé. Un aérosol est un ensemble de fines particules, solides ou liquides, d'une substance chimique ou d'un mélange de substances, en suspension dans un milieu gazeux [31]. De toute évidence, le recours à une injection pulsée d'aérosol avec ou sans nanoobjets donne lieu à des plasmas transitoires et multiphasiques (combinaison de plasma, de gaz, de liquide et de solide) avec des propriétés fondamentales qui dépendent fortement du temps. Dans des travaux précédents, l'impact de l'injection de pulses d'argon dans un plasma RF d'argon à basse pression a été examiné [32]. En ayant recours à des mesures de spectroscopie d'émission optique du plasma d'argon couplées aux prédictions de modèles collisionnels-radiatifs, les auteurs ont pu investiguer les comportements temporels de la température et de la densité des électrons du plasma. La présente étude s'inscrit comme une suite à ce travail et vise à caractériser le procédé par plasma en présence de pulses de pentane pour le dépôt de couches minces hydrocarbonées, d'une part, et de pulses de pentane et de nanoparticules d'oxyde de zinc pour le dépôt de couches minces hydrocarbonées avec des nanoinclusions d'oxyde métallique, d'autre part.

Dans **un premier chapitre**, un état de l'art portant sur les procédés CVD/PE-CVD pour la synthèse de couches minces (multi)fonctionnelles sera présenté. Puis, une seconde section sera consacrée aux plasmas poussiéreux (avec des particules) et brumeux (avec des gouttelettes) pour la PE-CVD de couches minces nanocomposites. Les montages expérimentaux tels que le réacteur à plasma RF et les outils de caractérisation du plasma et des films seront décrits dans **le second chapitre**. Dans **le troisième chapitre**, un article sur le dépôt de revêtements DLC dans ces nouvelles conditions opératoires est présenté. Puis, **le quatrième chapitre** inclut un compte-rendu de conférence sur le dépôt par plasma assisté par des aérosols pulsés pour la synthèse de films minces nanocomposites. Pour **clôre ce mémoire**, des mesures préliminaires de spectroscopie d'émission optique ont été réalisées sur un plasma avec injection pulsée d'aérosol. Enfin, nous allons conclure et présenter quelques perspectives s'inscrivant dans la suite de ce travail. Ce projet s'inscrit dans le cadre d'une bi-diplomation entre le laboratoire LAPLACE de l'Université Paul Sabatier à Toulouse et le Département de Physique de l'Université de Montréal.

Chapitre 1 – Principes généraux et revue de littérature

L'intérêt de développer des matériaux multifonctionnels est grandissant. Donner aux films minces des propriétés multiples en un seul et unique système est un grand avantage [33]. Dans le cas de nanocomposites, ils peuvent être synthétisés par plusieurs types de procédés. Dans ce premier chapitre, quelques exemples basés sur la CVD et la PECVD sont d'abord exposés. En lien avec les objectifs spécifiques de ce travail, l'accent est mis sur les matériaux a :CH. Puis, des exemples de méthodes d'injection des nanoobjets pour la synthèse par plasma de couches minces nanocomposites sont présentés. Ceci conduit à la description des nouveaux procédés basés sur le couplage des aérosols et des plasmas faisant l'objet de ces travaux de recherche.

1) Dépôt chimique en vapeur chimique (CVD)

a) Survol du procédé CVD

La technologie de dépôt par CVD est utilisée depuis le XX^{ème} siècle [34]. Cette technique permet de déposer des couches minces solides sur un substrat chauffé et/ou de produire des poudres de haute qualité [35]. Le principe réside sur l'écoulement d'un ou plusieurs précurseurs gazeux dans une chambre contenant des substrats chauffés. Les précurseurs sont décomposés en espèces radicalaires par augmentation des collisions entre les espèces à haute température. Par diffusion, ces espèces peuvent atteindre le substrat où s'effectue le dépôt. Une vue schématique de la configuration d'un réacteur CVD est présentée sur la Figure 2.

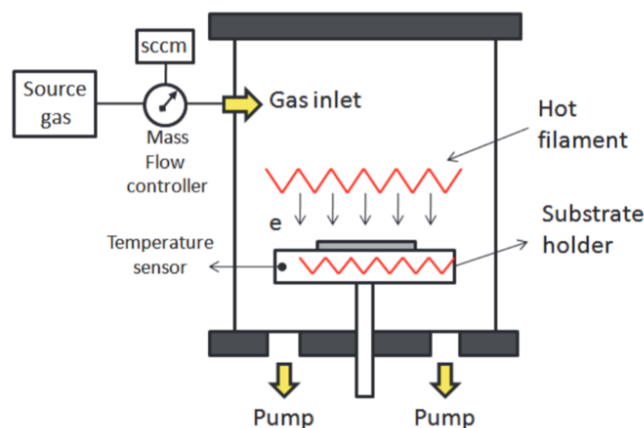


Figure 2. Schéma d'un réacteur CVD [36].

Une chambre de réaction, où les gaz réactifs sont injectés pour se décomposer, est reliée à une source de gaz. Des régulateurs de débit sont installés pour contrôler l'entrée et la proportion de précurseurs de gaz introduits dans la chambre. Un système de chauffage de la phase gazeuse et du porte substrat est installé, dans ce cas, un filament porté à haute température. Des réactions se produisent proches du substrat chaud et les espèces réactives se déposent sous forme de films minces à la surface [37]. Dans ces conditions, des sous-produits de réactions chimiques ou des molécules n'ayant pas réagi restent à éliminer et à évacuer à l'aide d'un système de pompage. Dans le cas de la synthèse de couches SiC, le gaz utilisé est souvent le silane SiH_4 et des hydrocarbures comme le propane, dilués dans un gaz porteur, l'hydrogène. Il existe deux types prédominants de procédés CVD, celui à la pression atmosphérique [38] (AP-CVD) et celui à basse pression [39] (LP-CVD). Un exemple de procédé CVD est présenté dans la section suivante.

b) Exemple de dépôts de couches minces par CVD

Un exemple de dépôt par CVD est illustré sur la Figure 3, où l'objectif est de synthétiser des nanotubes et nanofibres de carbone par CVD. Le but est de synthétiser du carbone dans les pores d'une membrane modèle en alumine et d'obtenir des nanofibres ou des nanotubes de carbone graphitique. Des mesures de MEB (Microscopie Électronique à Balayage) ont été réalisées sur les substrats de la Figure 3.

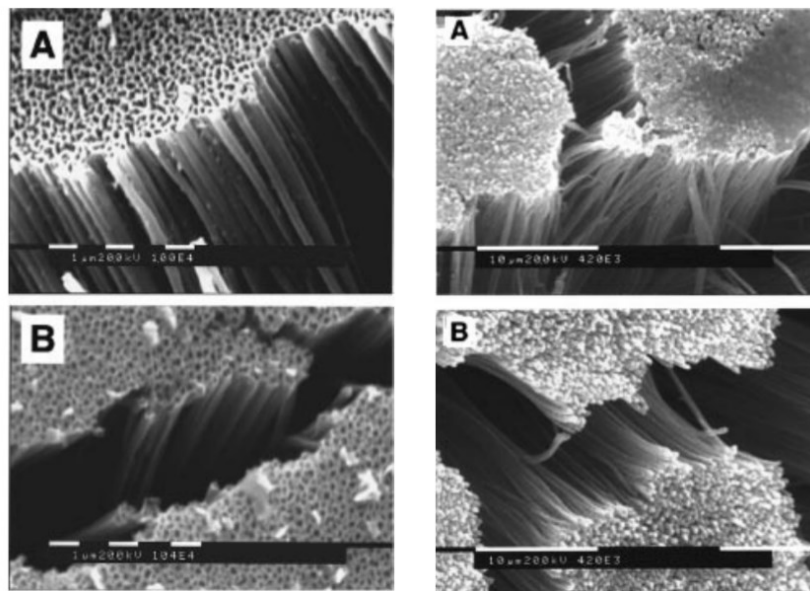


Figure 3. Images MEB de dépôt de nanocomposites de carbone après 10 minutes de traitement (à gauche) et 40 minutes de traitement (à droite) en utilisant a) l'éthylène ou b) le pyrène pour le CVD à 900°C [40].

Ici, les précurseurs gazeux utilisés sont l'éthylène et le pyrène. Ils sont injectés dans un réacteur à une température de 900°C. Après un de dépôt à 900°C de 10 min (à gauche sur la Figure 3), on obtient des nanotubes de carbone en utilisant l'éthylène (A sur la Figure 3) ou du pyrène (B sur la Figure 3). Ces dépôts sont ordonnés, uniformes et forment un ensemble hautement aligné. Les nanotubes ont le même diamètre que ceux des pores de la membrane. Si on augmente la durée du traitement à 40 min (à droite sur la Figure 3), on obtient des nanofibres de carbone. Contrôler la taille et la morphologie des nanostructures de carbone formées par la décomposition des précurseurs dans le réacteur CVD est un enjeu important car selon la structure du film, les propriétés macroscopiques du matériau seront différentes.

De manière générale, les films déposés par CVD sont dits conformes car l'épaisseur des parois latérales est comparable à celle en surface. Pour la réalisation de pièces complexes, cela est un atout. Une grande variété de matériaux à déposer et de grande pureté est disponible [41]. On obtient une vitesse de dépôt élevée et cela ne nécessite pas un vide limite aussi poussé qu'en PVD [42] (Plasma Vapor Deposition). Des précautions sont néanmoins à prendre concernant les caractéristiques des précurseurs gazeux [43] : idéalement, ils doivent être volatils et stables à la température ambiante. Cependant, dans la plupart des cas, ils sont toxiques, corrosifs, pyrophoriques (produits comme sous-produits des réactions) et coûteux. De plus, les films déposés par CVD sont obtenus à des températures très élevées (entre 200 et 1600 °C), ce qui limite le choix du type de substrat [44]. La PE-CVD (Plasma-Enhanced Vapor Deposition [45]) est typiquement beaucoup plus souple en permettant des dépôts à plus basses températures.

2) Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PE-CVD)

a) Survol du PE-CVD

Les procédés PE-CVD sont apparus dans les années 1970 [46]–[49] en réponse à plusieurs limitations du CVD. La forte quantité et la grande variété d'espèces qui compose le plasma (électrons, ions, radicaux, atomes et molécules neutres, atomes et molécules excitées, photons) est un atout pour les procédés de dépôt basés sur les interactions avec un précurseur. En effet, la fréquence de collisions entre le précurseur et les éléments du plasma augmente via divers processus (ionisation, excitation, dissociation), en particulier ceux impliquant les électrons dans les plasmas hors équilibre thermodynamique (milieu faiblement ionisé dans lequel la température des électrons

est largement supérieure à celles des espèces lourdes). Cela résulte en une augmentation de la densité d'espèces radicalaires dans le milieu par rapport au CVD de température similaire. Il devient donc possible d'obtenir des films minces à des températures beaucoup plus faibles qu'en CVD. Un exemple de réacteur PE-CVD est présenté sur la Figure 4.

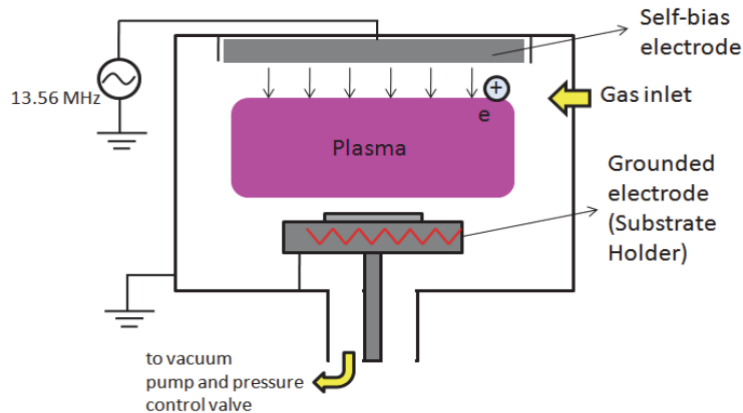


Figure 4. Schéma d'un réacteur PE-CVD radiofréquence capacitif. [36]

Bien que plusieurs réacteurs PE-CVD à la pression atmosphérique soient répertoriés dans la littérature scientifique [50], ce sont ceux à basse pression qui sont les plus documentés et les plus utilisés dans l'industrie. Dans le cas de décharges capacitives, deux électrodes métalliques (dont une est alimentée par un générateur radiofréquence de 13.56 MHz, tandis que l'autre est typiquement à la masse) sont fixées parallèlement dans un réacteur hermétique. Le substrat est fixé sur l'une des électrodes. Le réacteur à plasma est connecté à un système de pompage permettant de travailler à basse pression. L'énergie fournie au système par le champ RF permet d'allumer le plasma entre les deux électrodes. Contrairement au CVD qui repose uniquement sur un apport de chaleur pour la fragmentation du précurseur, les processus collisionnels avec le précurseur dans le PE-CVD peuvent impliquer l'ensemble des espèces du plasma, incluant les électrons, les ions, les espèces excitées et les photons.

La mobilité des électrons étant plus élevée que celle des ions, une gaine ionique est présente dans les plasmas RF aux frontières entre le plasma et les parois du réacteur et des électrodes. La chute de tension correspondante aux parois ou aux électrodes est typiquement appelée tension d'auto-polarisation (self-bias voltage). Cette gaine ionique permet d'accélérer les ions positifs vers

la surface tout en repoussant les particules négatives du plasma. Selon la valeur de la tension d'auto-polarisation sur une surface donnée, l'apport d'énergie fournie par les ions peut être significative, ce qui peut fortement influencer le dépôt [20].

b) Exemples de couches minces déposées par PE-CVD

Un exemple de données issues d'un procédé PE-CVD est présenté à la Figure 5 [51]. Dans ce cas, des films a:CH sont déposés dans un plasma RF à une pression de travail de 10^{-2} Pa avec une injection de méthane pur de 20 sscm. L'étude a été menée pour évaluer l'influence de certaines conditions opératoires sur la vitesse de dépôt et les propriétés physicochimiques des films. Les dépôts de a:CH sont enregistrés sur une surface exposée à une tension d'auto-polarisation liée à la présence du champs RF.

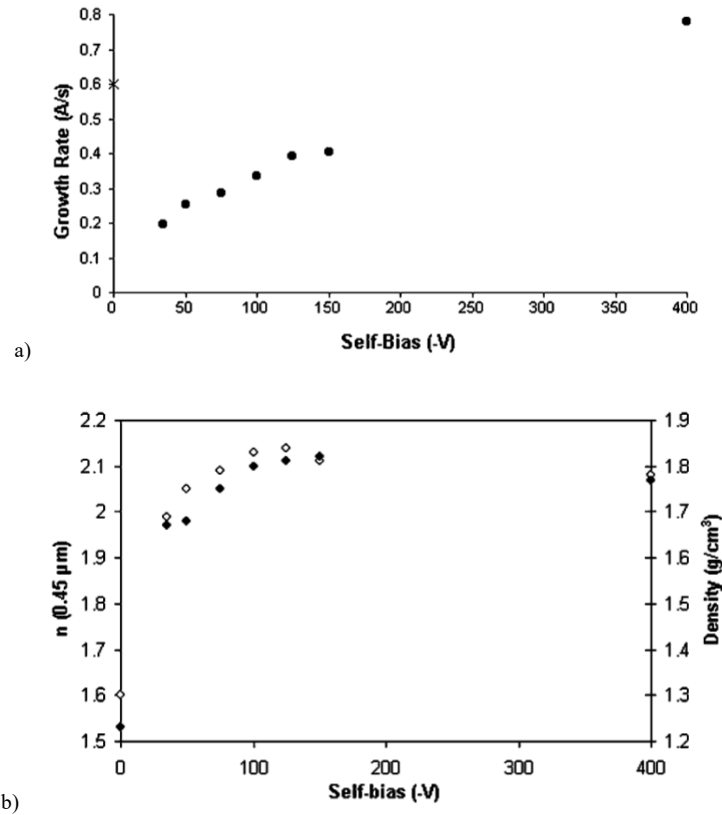


Figure 5. a) Évolution de la vitesse de dépôt \bullet sur une surface polarisée et b) Évolution de l'indice de réfraction \diamond et de la densité de la couche minces \blacklozenge en fonction de la tension d'autopolarisation [51].

En modifiant la puissance RF injectée dans le plasma Figure 5 a), et donc la tension d'auto-polarisation où est situé le substrat, la quantité d'espèces actives dans le plasma (ions, électrons,

radicaux), mais aussi l'énergie des ions positifs frappant la surface du substrat varie. Les deux phénomènes régissent le taux de croissance. En effet, dans le premier cas, une plus forte densité de particules chargées dans le plasma avec l'augmentation de la puissance RF assure une plus forte fragmentation du méthane de sorte qu'une plus forte concentration de radicaux CH_x peuvent venir se déposer sur le substrat. Dans le deuxième cas, une plus forte densité et énergie des ions CH_x^+ assure également un apport plus important de matière vers le substrat. Si on étudie l'indice de réfraction (n) des couches en fonction de la tension d'auto-polarisation, la Figure 5 b) montre une augmentation jusqu'à une valeur constante de 2.1 à partir de -100 V. Dans ces conditions, l'apport d'énergie fournie au substrat par l'irradiation ionique permet de densifier la couche. Ainsi, en PE-CVD, la cinétique de dépôt et les propriétés des films résultent des processus ayant lieu non seulement dans la phase gazeuse, mais aussi à l'interface entre le plasma et le substrat.

Plusieurs autres auteurs ont étudié l'influence de la puissance RF sur les films de a:CH. Ici, la PE-CVD est utilisée dans un mélange de gaz contenant de l'argon, du méthane et de l'hydrogène. La Figure 6 montre l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance RF injectée à une pression de travail de 1 Torr.

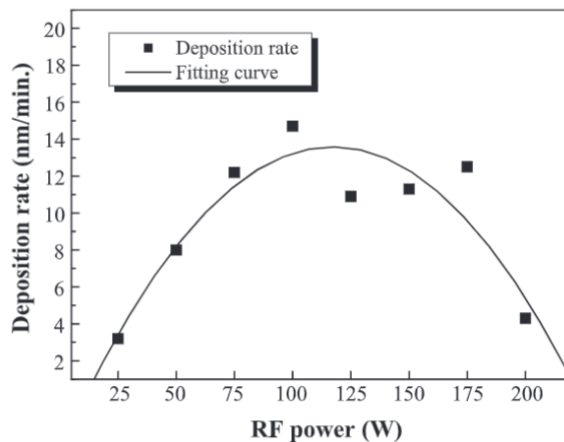


Figure 6. Vitesse de dépôt du film DLC en fonction de la puissance RF [52].

Dans ce cas, la vitesse de dépôt augmente jusqu'à une valeur maximale de $14.7 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ à une puissance de 100 W, puis décroît plus on augmente la puissance. Contrairement aux données de la Figure 5 a) [51], la vitesse de dépôt n'est donc plus une simple fonction croissante de la puissance. Dans les conditions de la Figure 6, les éléments du mélange gazeux complexifient les

analyses du dépôt. Le méthane demeure évidemment la principale source de carbone du procédé. Quant à l'argon, un gaz noble, il favorise l'ionisation du gaz précurseur. Enfin, l'hydrogène assure une source de H et H⁺ dans le plasma. Ces espèces peuvent contribuer à plusieurs niveaux, par exemple en aidant la production de radicaux et d'ions en réagissant avec le méthane. Cependant, elles peuvent aussi induire une gravure de la couche mince déposée [53]. Cette perte de matière se traduit alors comme une baisse de la vitesse de dépôt, comme le montre la Figure 6.

c) Influence de la nature du précurseur sur le PE-CVD

Les précurseurs injectés dans les plasmas RF à basse pression pour le dépôt de couches minces a :CH peuvent être de compositions chimiques multiples, de simples molécules comme le méthane jusqu'à des cycles carbonés comme le benzène. Ils peuvent aussi être sous forme de vapeur ou de liquide. L'intérêt de cette section est de démontrer que la nature du précurseur exerce une influence sur le dépôt. À la Figure 7, l'influence du type hydrocarbure sur le dépôt de films a :CH par PE-CVD est exposée. Dans une décharge RF à température ambiante, les précurseurs vont du CH₄ jusqu'au benzène. Ici, la puissance RF, qui contrôle le degré de fragmentation du précurseur et donc la croissance des films, varie de 2 à 200 W, ce qui induit des variations de la tension d'auto-polarisation (- 40 à -950 V). Sur la Figure 7 a), on compare la vitesse de dépôt en fonction de la tension d'auto-polarisation pour une injection de C₂H₂/Ar puis CH₄ seulement. La vitesse de dépôt de CH₄ est proportionnelle à l'augmentation de -V_{dc}, ce qui est comparable aux données de la Figure 5 a) [51]. On note aussi une augmentation de la vitesse de dépôt en C₂H₂/Ar par rapport à CH₄. Comme le montre la Figure 7 b), ceci est due à la plus grande masse moléculaire et la plus faible énergie d'ionisation de C₂H₂ [54]. Cependant, pour C₂H₂, comme pour les données de la Figure 6 b) [52], on remarque une valeur maximum de vitesse de dépôt à environ -300 V. Tel que discuté précédemment, ceci résulte d'une plus forte contribution du bombardement ionique qui induit une compétition entre les phénomènes de dépôt et de gravure. Sur la Figure 7 b), il est aussi intéressant de noter qu'il faut plus d'énergie pour ioniser (et donc pour fragmenter et déposer) les précurseurs comme le méthane que les précurseurs plus complexes comme le cyclohexane. Ainsi, les vitesses de dépôt sont plus élevées (850 Å.min⁻¹ avec le cyclohexane) qu'avec le précurseur de méthane (200 Å.min⁻¹) [54].

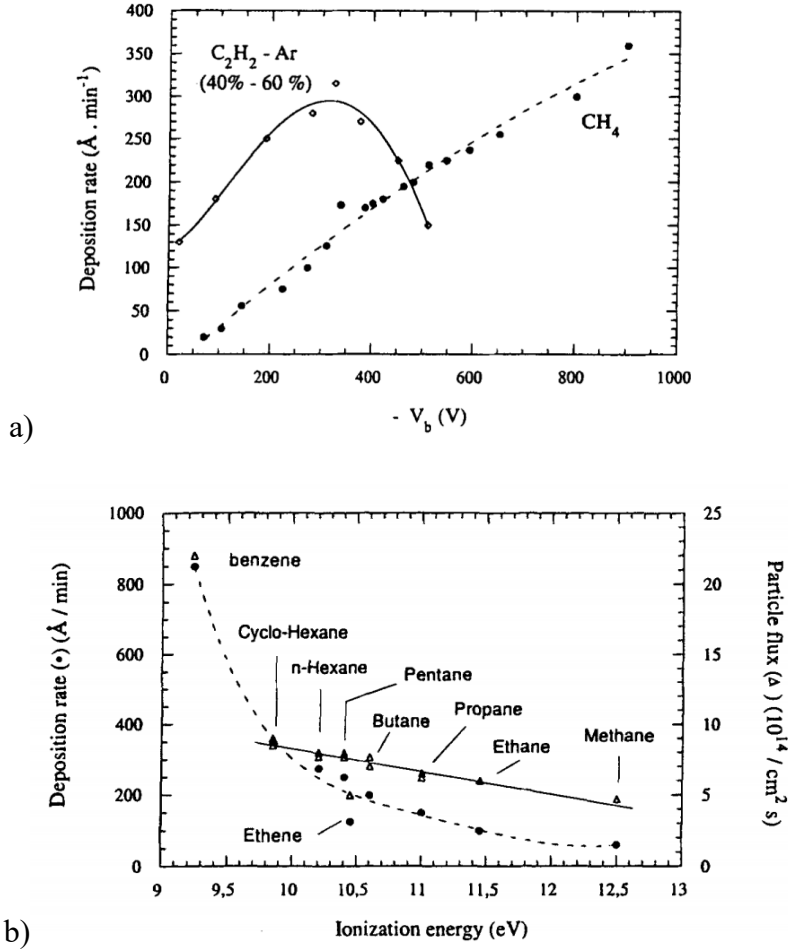


Figure 7. a) Effet de la nature du précurseur sur la vitesse de croissance des films $a:\text{CH}$ en fonction de la tension d'auto-polarisation. b) Vitesse de dépôt de $a:\text{CH}$ (Δ) et du flux de particules incidents sur la surface (\bullet) en fonction de l'énergie d'ionisation des molécules de précurseurs d'hydrocarbures. [54]

3) Les plasmas pour la synthèse de nanocomposites

a) Injection de nanoparticules dans les plasmas

Pour obtenir des couches minces nanocomposites, il faut coupler un procédé PE-CVD permettant le dépôt de la matrice avec une autre méthode permettant d'incorporer des nanoobjets dans le plasma [55]. Dans cette section, la pulvérisation d'une cible solide, l'utilisation d'une source d'agrégation et la formation de plasmas poudreux sont présentées. Dans la première configuration, la Figure 8 a) montre que le PE-CVD peut être couplé à une pulvérisation RF d'une cible dans une configuration de plaques parallèles. Dans le cas illustré, le réacteur permet de former des couches minces de nanoparticules d'argent imbriquées dans une matrice organosiliciée pour

des surfaces antibactériennes [56], [57]. L'asymétrie du réacteur et le contrôle de la tension d'auto-polarisation sur l'électrode d'argent plus petite amorcent une pulvérisation. Les atomes d'argent éjectés pourront ensuite se transporter vers le substrat où s'effectue non seulement la germination conduisant à la formation des nanoparticules, mais aussi le dépôt de la matrice par PE-CVD au moyen d'un précurseur organosilicié. Notons que l'injection d'atomes métalliques dans les plasmas RF à basse pression peut induire des changements importants de ses propriétés fondamentales, par exemple un refroidissement des électrons lié aux plus faibles valeurs d'énergie d'ionisation des métaux par rapport à celle du gaz principal (généralement de l'argon) [58]. De plus, pour éviter l'empoisonnement de la cible par le précurseur qui bloquerait l'apport d'argent au processus de dépôt sur le substrat, certains auteurs ont proposé de recourir à une injection pulsée de précurseurs [59]. Dans ces conditions, le plasma subit également des variations transitoires de ses propriétés fondamentales liées à l'injection pulsée [60].

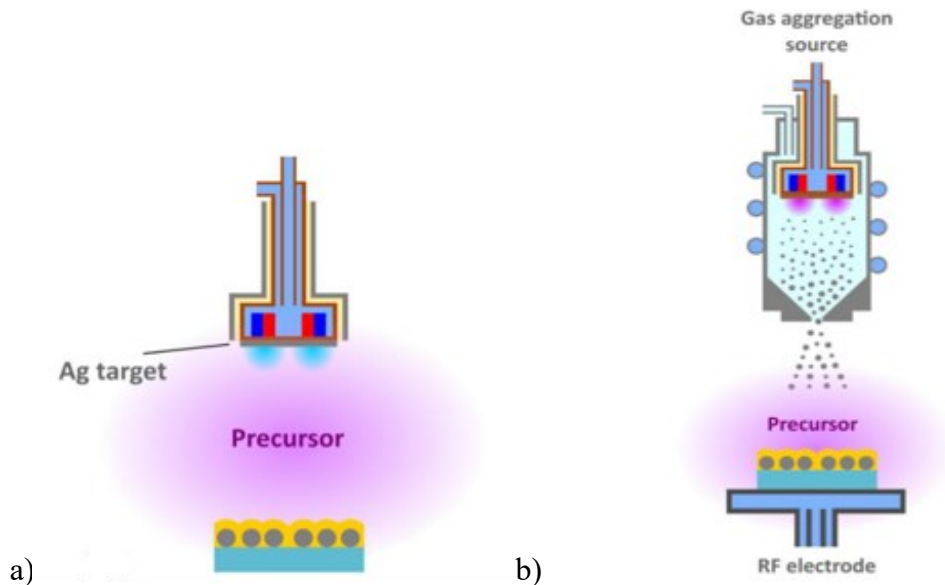


Figure 8. a) Schéma de pulvérisation d'une cible solide couplé au PE-CVD [55] et b) Schéma de plusieurs mécanismes associés en phase gaz pour le dépôt assisté par plasma [55].

Dans la seconde configuration, la Figure 8 b) montre qu'une source d'agrégation peut être insérée dans le réacteur PE-CVD. Cela permet de découpler l'apport de nanoparticules issue de la source d'agrégation avec le dépôt de la matrice par PE-CVD [61], [62]. Ici, le substrat est positionné sur l'électrode RF perpendiculairement à la direction du faisceau de nanoparticules

produit par le système d'agrégation. Notons que l'injection de nanoparticules dans un plasma RF peut induire des modifications importantes des propriétés fondamentales du plasma [63]. Ce nouveau milieu se nomme un plasma poussiéreux [64]–[66] et est présenté un peu plus loin.

Dans les deux premiers cas décrits à la Figure 8, en plus de l'apport de nanoparticules, des précurseurs comme le SiH_4 , l'hexamethyldisiloxane, l'éthylène ou le méthane sont nécessaires pour le dépôt de la matrice par PE-CVD. Cependant, si une trop grande quantité de précurseur est injectée dans le plasma, les fragments ont tendance à s'associer par collisions dans la phase gazeuse pour former des poudres. La Figure 9 illustre l'évolution de la taille et de la densité de particules dans un plasma de silane en fonction du temps après l'allumage. Ici, les particules croissent à partir de fragments de petites tailles (environ 1 Å) et peuvent atteindre quelques nanomètres de diamètre en quelques secondes. La formation de poussières est typiquement décrite par un ensemble de phases, démarrant par la nucléation, suivi par l'agglomération et l'accrétion [67].

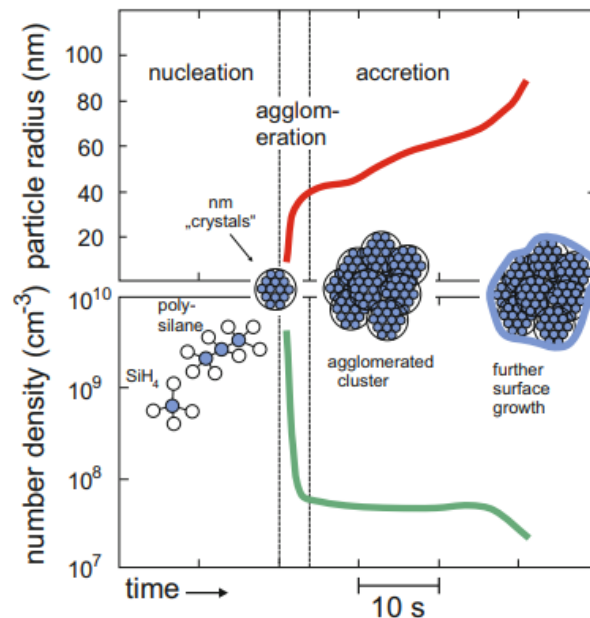


Figure 9. Évolution de la taille et de la densité de particules dans une décharge de silane en fonction du temps après l'allumage de la décharge [67].

Au départ, les poudres étaient considérées comme des contaminants dans les procédés PE-CVD ; ce n'est que beaucoup plus récemment que la communauté de recherche les a vues comme

une opportunité pour la synthèse de matériaux nanocomposites [68]. Notons toutefois que la formation de particules dans les procédés PE-CVD modifie considérablement les propriétés fondamentales du plasma. Par exemple, la Figure 10 a) montre l'évolution temporelle de la densité électronique durant la croissance de poudres dans un plasma de silane [63]. On observe une diminution drastique de la densité, puis une décroissance plus lente jusqu'à 4 sec. La densité électronique est ensuite constante jusqu'à la fin du traitement. Ces données correspondent aux différentes phases de croissance, de la nucléation jusqu'à l'agglomération et l'accrétion [67]. En particulier, c'est au cours de la nucléation que surviennent les processus d'attachement électronique qui induisent une baisse de la densité d'électrons.

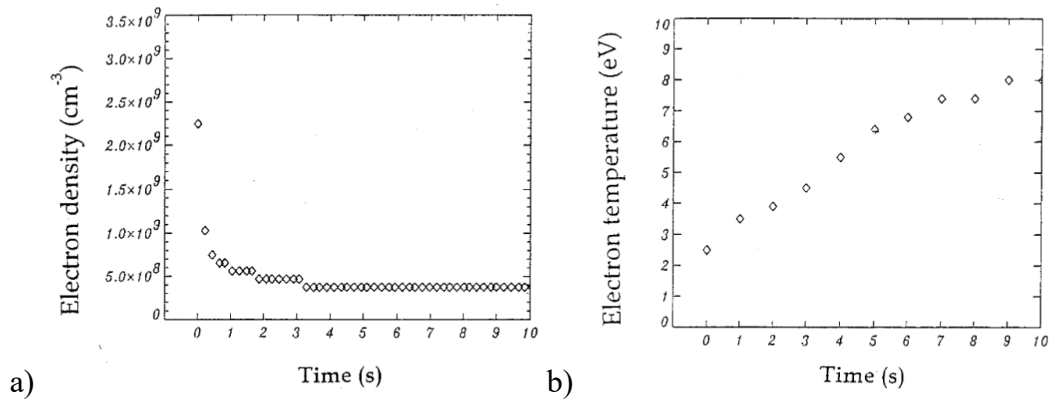


Figure 10. Évolution temporelle de a) la densité électronique, et b) de la température électronique à $T = 400\text{ K}$ [63].

L'évolution temporelle de la température des électrons est présentée sur la Figure 10 b) [63]. Avant l'apparition des particules, la température des électrons est environ la même que celle d'un plasma d'argon pur (2 – 3 eV). Cependant, lors de l'apparition des particules, la température électronique augmente jusqu'à 8 eV en 10 sec de traitement. L'augmentation de T_e est nécessaire pour compenser la perte de charge due à l'attachement des électrons [63]. Dans ce type de procédés, comme un seul précurseur est injecté dans le plasma, les poudres ont la même composition chimique que la matrice. Une solution alternative offrant une plus grande souplesse pour le dépôt de couches minces nanocomposites est le recours à des aérosols.

b) Injection d'aérosols dans les plasmas pour le PE-CVD

Un aérosol est un ensemble de fines particules, solides ou liquides, d'une substance chimique ou d'un mélange de substances, en suspension dans un milieu gazeux [31]. Pour la synthèse de couches minces nanocomposites, l'aérosol peut être issu d'une solution colloïdale, c'est-à-dire un liquide ou un mélange de liquides qui contient, en suspension, des nano-objets. Ces derniers ont une taille supérieure aux molécules du liquide (taille supramoléculaire), mais sont suffisamment petites pour que le mélange demeure homogène. Il existe de multiples façons de former des aérosols dans un contexte de couplage avec un procédé PE-CVD, mais nous nous concentrerons sur trois d'entre elles : la nébulisation, le bullage et l'injection directe de liquide (Direct-Liquid Injection, DLI). Elles sont illustrées à la Figure 11.

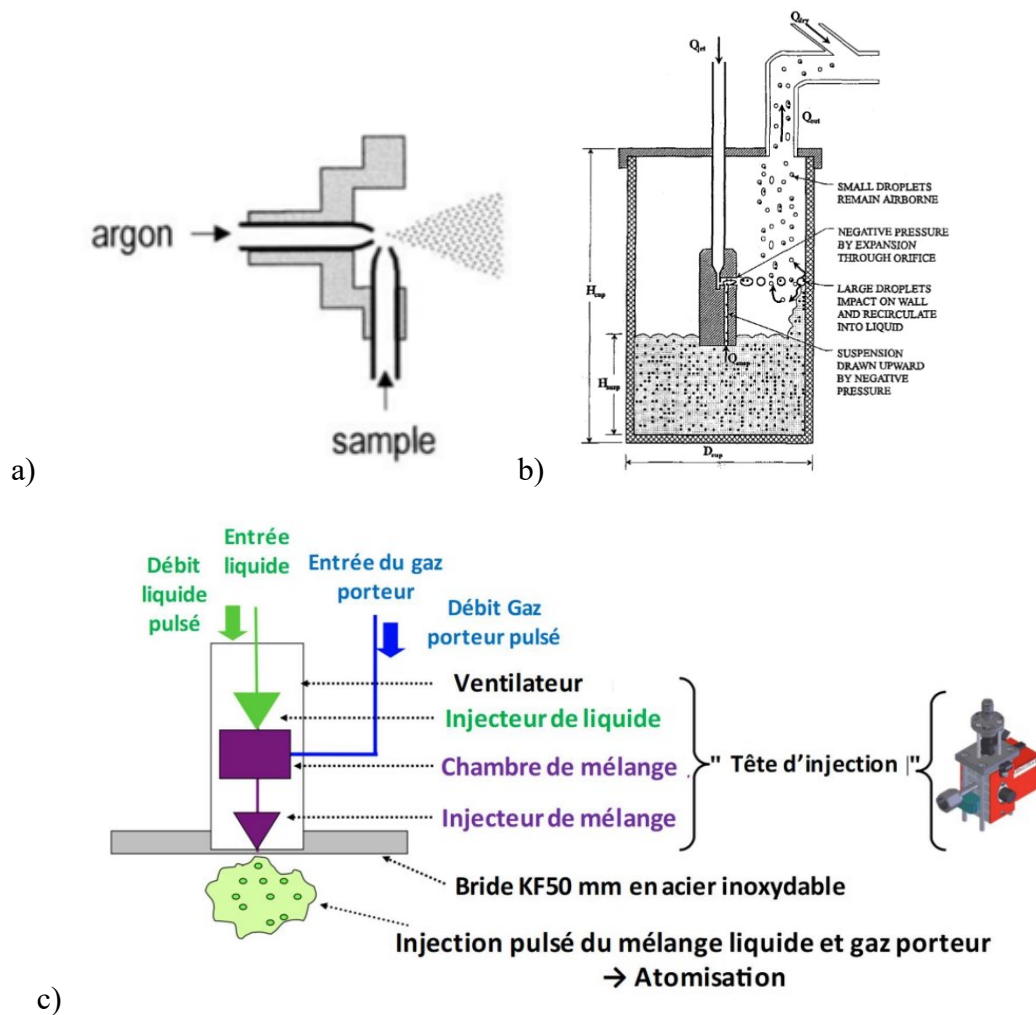


Figure 11. Schéma d'un montage pour nébuliser un liquide en aérosol, a) le nébuliseur, b) le bullage et en c) le DLI [69].

D'abord, le nébuliseur est un dispositif permettant de transformer un liquide en aérosol par le biais d'une forte injection de gaz dirigée vers une source de liquide tel présenté sur la Figure 11 a). Les caractéristiques des aérosols dépendent de la quantité d'énergie disponible et de l'efficacité du transfert d'énergie. Dans la majorité des nébuliseurs couplés à des plasmas, ils se servent de l'effet Venturi pour aspirer le liquide et le transmettre en aérosol.

Quant au bullage, il s'agit d'un système où de l'air à haute pression est poussé à travers une buse d'où il sort sous forme de jet d'air à haute vitesse comme sur l'exemple de la Figure 11 b). Le jet crée une zone de basse pression qui fait monter la suspension du liquide dans un tube et est ensuite nébulisé en gouttes. Le jet d'air entraîne le liquide sous forme de tige jusqu'à ce qu'il devienne instable et se désintègre en gouttes. Une grande distribution en taille de gouttes est observée et celles de grandes tailles atteignent les parois internes du réacteur et sont évacuées vers le réservoir de liquide. Les petites gouttes suivent le flux d'air ascendant et sont émises en tant qu'aérosol par l'orifice de sortie.

Enfin, l'injecteur directe de liquide (Direct-liquid injector, DLI) est un instrument qui permet d'injecter et d'atomiser des liquides ou des solutions liquides dans des procédés en voie sèche sous vide ou à pression atmosphérique. Sur la Figure 11 c), une tête d'injection est composée d'un injecteur liquide relié à un réservoir et d'un injecteur de gaz permettant de pousser le liquide hors du système, d'une part, et d'un ventilateur et un dissipateur thermique pour maintenir le système à température ambiante, d'autre part. Le DLI repose sur la différence de pression en amont et en aval de l'injecteur pour injecter le liquide dans le plasma sous forme d'aérosol. Cependant, contrairement aux nébuliseurs et aux méthodes basées sur le bullage, il est important de noter que le DLI fonctionne en mode pulsé. Il s'agit ici d'une caractéristique bien particulière qui introduit des variations temporelles des propriétés fondamentales du plasma [32].

Le recours aux aérosols dans les procédés PE-CVD donne lieu à des plasmas multiphasiques (combinaison de plasma, de gaz, de liquide et de solide). Un peu plus haut, nous avons décrit le comportement du plasma en présence de particules (plasma poussiéreux). En présence de gouttelettes, on parle plutôt de plasma brumeux. Introduit en 2004 par Coppins [70], le plasma brumeux consiste en un brouillard composé de fines gouttelettes injectées dans la décharge, d'où le terme « misty plasma ». De nombreuses similitudes seraient observées avec les plasmas poussiéreux présentés dans la section précédente. Cependant, un avantage des plasmas

brumeux est l'état liquide des particules qui réduit la croissance des particules dans le plasma et rend les forces de tension superficielle plus importantes. Durant le procédé, l'évaporation des gouttes joue néanmoins un rôle important. Contrairement au processus d'évaporation classique, la goutte injectée dans un plasma est assujettie à une physique plus complexe. Les principaux phénomènes d'échange de chaleur sont illustrés sur la Figure 12 : la condensation avec une goutte environnante, l'évaporation, le chauffage par irradiation ionique et électronique, la recombinaison en surface des particules chargées (ici $Ar^+ + e^- = Ar$), le chauffage et le refroidissement par rayonnement, le chauffage par les espèces neutres du plasma (ici l'argon) [71].

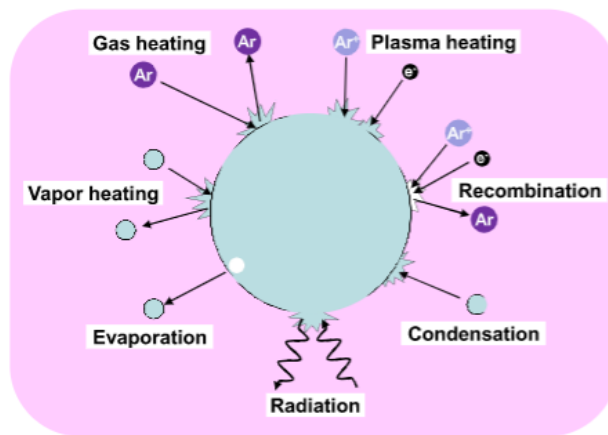


Figure 12. Schéma des phénomènes physiques se produisant à la surface des gouttes durant son évaporation dans un plasma à basse pression [71].

Sur la Figure 13 sont modélisés les temps d'évaporation de gouttes d'hexane de 25 μm de rayon en fonction des propriétés fondamentales du plasma (densité et température des particules chargées, température du gaz) [72]. Les temps d'évaporation des gouttes diminuent lorsque la densité de particules chargées du plasma augmente. L'énergie liée au processus de recombinaison ion-électron et l'énergie cinétique apportés à la surface des gouttes par les ions, les électrons et les neutres augmente la température des gouttes et donc le taux d'évaporation. Pour l'exemple présenté, les temps d'évaporation sont de l'ordre de la seconde. Les temps sont évidemment plus courts pour des gouttes de plus petites tailles et pour des liquides de plus fortes pressions de vapeur saturante. Par exemple, pour l'éthanol, des gouttes de 8 μm injectées dans un plasma s'évaporent complètement en moins de 2 msec [71].

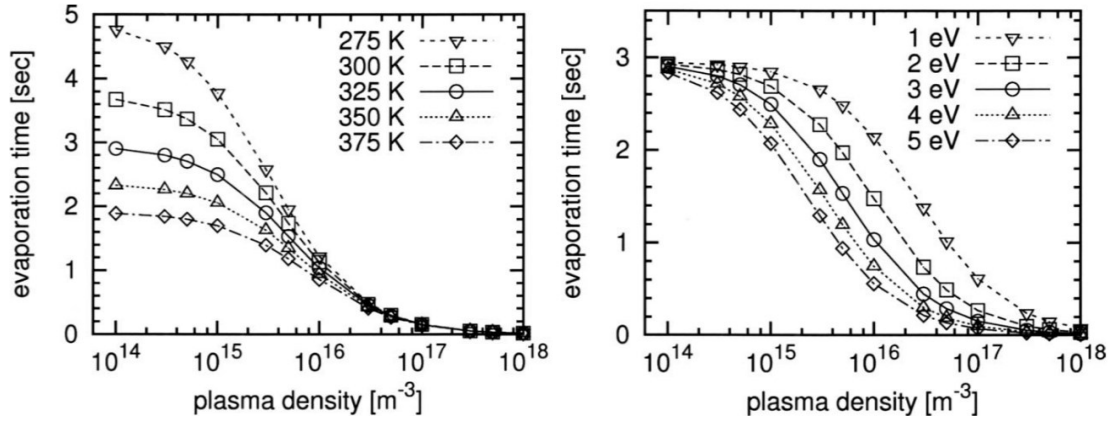


Figure 13. Le temps d'évaporation de gouttelettes d'hexane de $50 \mu\text{m}$ de diamètre en fonction de la densité du plasma [72].

Pour comprendre le comportement d'une goutte avec ou sans nanoobjets dans un réacteur à plasma et donc la nature des espèces contribuant au procédé de dépôt de couches minces (multi)fonctionnelles, il faut comparer le temps d'évaporation des gouttes à leur temps de résidence dans la décharge (lié à l'écoulement gazeux). Si le temps de résidence est inférieur au temps d'évaporation, la goutte atteindra le substrat dans sa forme liquide. Si le liquide est une solution colloïdale, il est possible d'observer un phénomène d'anneau de café (coffee ring effect) à la surface des couches déposées [73]. Un exemple est présenté à la Figure 14. Cet effet provient de l'évaporation en surface des gouttes du solvant, laissant des anneaux sphériques contenant les nanoparticules aux extrémités des anneaux [74]. De toute évidence, ce phénomène complexe peut altérer la qualité des dépôts de sorte que les cinétiques d'évaporation des gouttes en phase gazeuse et en surface doivent être finement contrôlées.

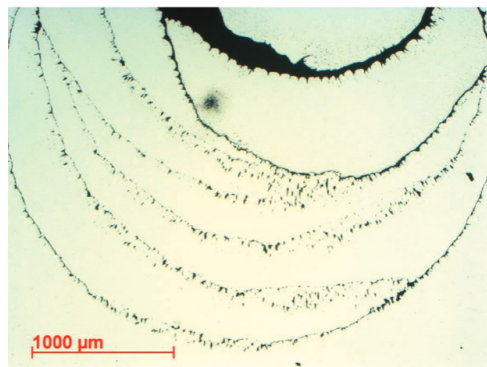


Figure 14. Photographie d'une surface solide après évaporation de gouttes d'éthanol contenant des nanoparticules de TiO_2 [73].

Si le temps de résidence est supérieur au temps d'évaporation, la situation peut aussi être problématique. À titre d'exemple, la Figure 15 a) montre une image SEM d'une particule de 320 nm de diamètre composée d'un ensemble de petits objets de 14 nm de diamètre. Ici, il s'agit de nanoparticules de TiO₂ récoltées sur une surface après nébulisation d'une solution colloïdale. On observe un phénomène dit d'auto-assemblage, c'est-à-dire un processus permettant aux nanoparticules de s'assembler durant la phase d'évaporation de la goutte. Le phénomène d'auto-assemblage est illustré à la Figure 15 b). Pendant la formation de la goutte, les nanoparticules incluses dans la goutte sont soumises au mouvement Brownien et interagissent entre elles. Si la chimie de la solution est bien contrôlée, elles demeurent distinctes et il n'y a aucune agrégation primaire [75]. Lorsque le liquide s'évapore, les particules se lient et se rapprochent de sorte que leur fraction volumique augmente. Au bout d'un moment, après la réorganisation des particules dans la goutte, les forces d'immersion capillaire favorisent l'agglomération dite secondaire [75]. Dans ce type de situation, il faut donc trouver un bon équilibre entre la densité de nanoparticules dans le liquide et la cinétique d'évaporation de la solution colloïdale.

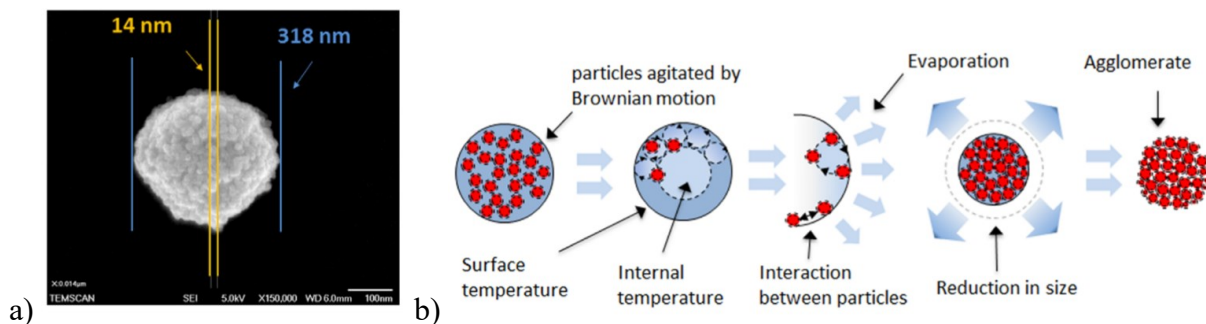


Figure 15. a) Exemple d'auto-assemblage après nébulisation d'une solution colloïdale, b) Schéma du processus de nébulisation expliquant l'auto-assemblage [75]

d) Exemple de couches minces synthétisées par PE-CVD assisté par des aérosols

Pour illustrer le potentiel des procédés PE-CVD assisté par aérosols pour la synthèse de couches minces nanocomposites, l'étude suivante présente des films minces de nanoparticules de TiO₂ imbriquées dans une matrice de SiO₂. Celles-ci sont obtenues par injection directe de liquide d'une solution colloïdale de TiO₂ dans un réacteur PE-CVD avec hexamethyldisiloxane comme précurseur pour le dépôt de la matrice de SiO₂ dans un plasma de O₂ à basse pression [76].

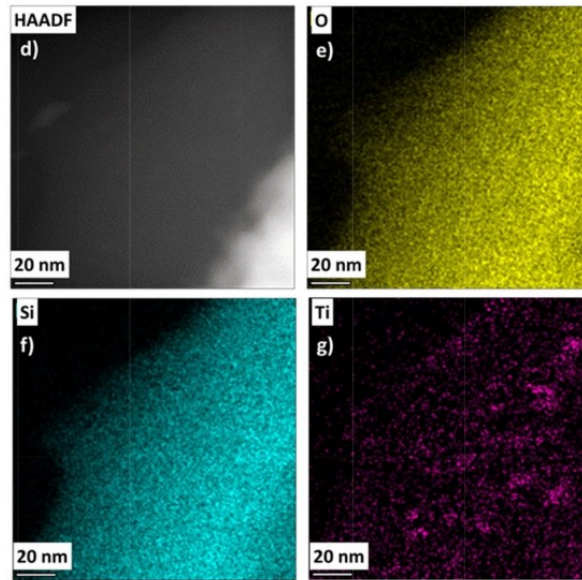


Figure 16. Image typique HAADF-STEM des nanocomposites de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [76].

Les mesures HAADF – STEM (High-Angle Angular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy) de nanocomposites de $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ de la Figure 16 montrent différentes cartographies d'éléments présents dans une zone sélective de la couche : des atomes de O en (e), de Si en (f), et de Ti en (g). La fraction de nanoparticules dans la matrice de SiO_2 est élevée, elle est comprise entre 12 et 19 % de TiO_2 . Grâce à l'injection liquide, l'incorporation d'une fraction volumique de nanoparticules élevée, la prévention de l'agglomération des nanoparticules et la dispersion homogène dans la matrice sont possibles.

Les travaux de thèse de doctorat de Guillaume Carnide [30], utilisant un dispositif d'injection d'aérosol dans un procédé PE-CVD, ont également permis d'obtenir des couches minces contenant des nanoparticules d'oxyde de zinc de haute qualité dans une matrice DLC. Un réacteur-injecteur permet de produire des aérosols formés de nanoparticules d'oxydes de zinc dans du pentane. Ce système est utilisé dans notre étude et sera présenté dans le Chapitre 2.

Conclusion

En somme, les procédés basés sur la PE-CVD, en particulier ceux impliquant un couplage avec des aérosols, présentent un vif intérêt pour la synthèse de couches minces nanocomposites. Selon les propriétés micro et macroscopiques désirées, il faut néanmoins contrôler finement le

procédé, de l'injection de l'aérosol jusqu'aux propriétés fondamentales du plasma et aux interactions plasma-substrat. Comme le montre la Figure 17, il faut que la répartition des nanoparticules dans la matrice soit homogène et que la quantité de nanoparticules présentes dans la matrice soit celle désirée. La Figure 17 c) montre un dépôt médiocre avec seulement quelques petits agglomérats de particules réparties de façon inhomogène dans la couche. L'image de la Figure 17 a) montre aussi un dépôt dans lequel les particules sont mal réparties avec une distribution en taille très large. Quant au dépôt sur la Figure 17 d), il montre une forte agglomération des particules dans la matrice. Enfin, dans la case en vert, Figure 17 b), un dépôt répondant aux critères précédents est présenté. On observe un dépôt de particules de ZnO utilisant du pentane comme précurseur pour la matrice. Ici, on observe des nanoparticules de taille $6 \pm 3 \text{ nm}$ non agrégées, dispersées de manière homogène dans une matrice amorphe de carbone hydrogéné.

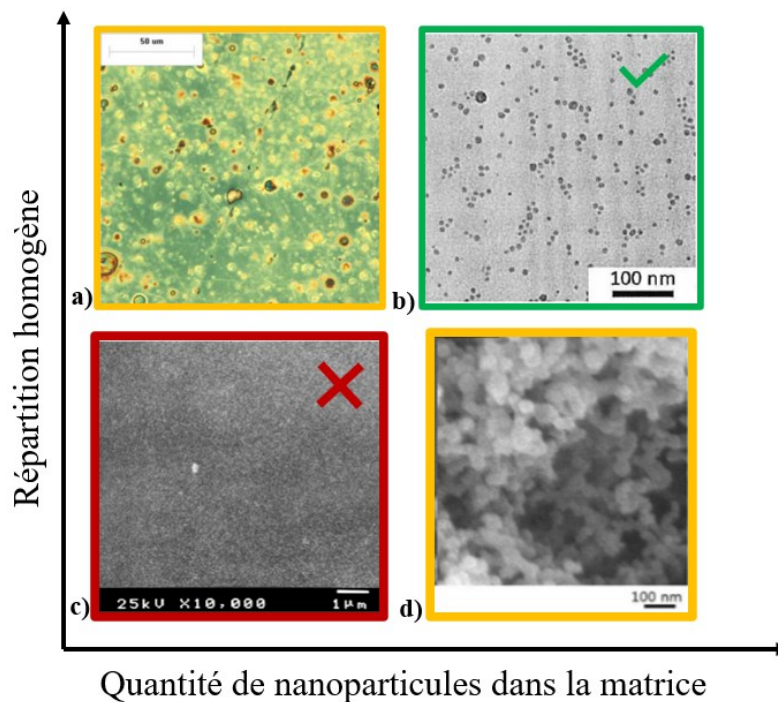


Figure 17. Schéma de la répartition homogène du dépôt en fonction de la quantité de nanoparticules dans la matrice pour plusieurs exemples de dépôt [30], [72], [77], [78].

Chapitre 2 – Matériels et méthodes

1) Montages

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre de la maîtrise en physique - option plasma cheminement international, entre l'Université de Montréal et l'Université Paul Sabatier à Toulouse. Dans ce contexte de maîtrise bi-diplômante, les travaux ont été réalisés en France dans les laboratoires du LAPLACE (unité mixte de recherche entre le CNRS et l'Université Paul Sabatier) et dans les laboratoires du Département de Physique de l'Université de Montréal.

a) Réacteur à plasma RF capacitif

Le plasma est amorcé dans une enceinte en acier inoxydable de 300 mm de diamètre schématisée sur la Figure 18.

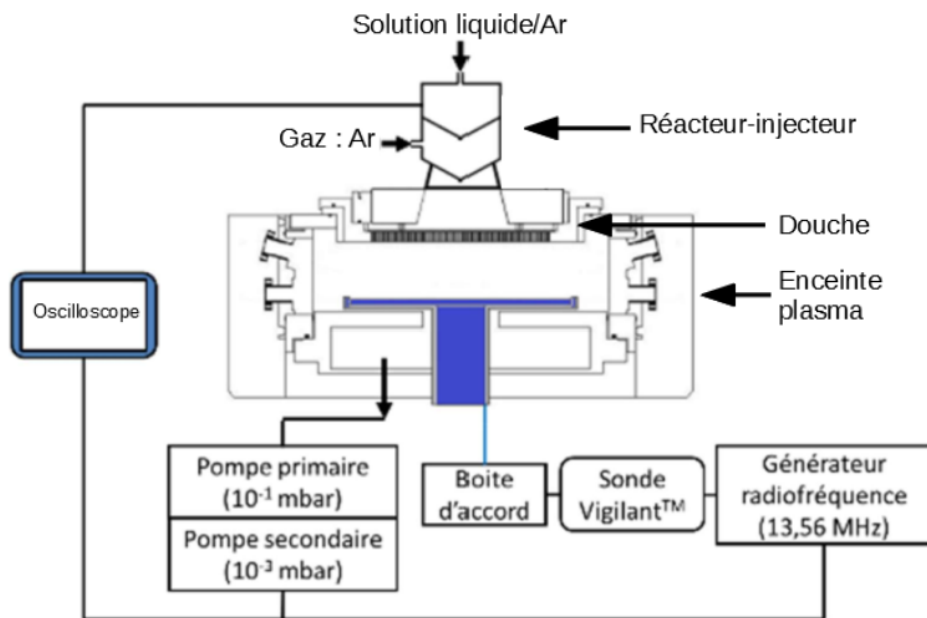


Figure 17. Schéma du réacteur à plasma RF capacitif du Laplace.

Le dispositif expérimental est constitué :

- d'un système de pompage ALCATEL primaire et d'une pompe secondaire ROOTS permettant d'obtenir un vide limite de 10⁻³ mbar. Plusieurs vannes situées en-dessous du réacteur permettent de faire varier la pression dans l'enceinte.

- d'un système d'injection de gaz s'effectuant par le biais d'une douche sur laquelle est connecté l'injecteur formant l'aérosol. Cette douche permet d'alimenter de façon homogène du fluide dans toute la cavité. L'injection du précurseur liquide est pulsée : elle sera définie par le temps d'ouverture de la vanne de liquide (t_{liq}) et la fréquence d'ouverture (f) de l'injecteur. Le gaz porteur permettant de produire et de maintenir la décharge est de l'argon.
- d'une douche connectée à la masse est placée à 6 cm d'une électrode polarisée. Le plasma à couplage capacitif est produit par un générateur RF à 13.56 MHz couplé à une boîte d'accord. Les capacités de la boîte d'accord assurent la variation d'impédance et sécurisent le générateur en minimisant la puissance réfléchie et maximisant la puissance injectée. Une puissance fixe de 100 W est injectée pour tous les traitements. Le corps de l'enceinte et la douche constituent la seconde électrode reliée à la masse formant ainsi un système à deux électrodes fortement asymétriques. Ceci conduit à la formation d'une tension d'auto-polarisation sur l'électrode du bas, dépendante des conditions opératoires, qui est à l'origine de l'accélération des ions positifs vers la plus petite électrode.
- d'un oscilloscope permettant d'enregistrer la tension d'auto-polarisation et la pression dans l'enceinte en fonction du temps.

b) Système DLI pour l'injection de l'aérosol

L'aérosol est produit par un système DLI Atokit commercialisé par la société Kemstream. Celui-ci permet d'alimenter en précurseur(s) [79] et en solutions colloïdales [80] le réacteur PE-CVD en mode pulsé. Le DLI se présente comme sur la Figure 19 a) : il est composé de deux chambres, de deux entrées une de liquide et une de gaz, et de deux vannes de transfert. Une première vanne permettant de transférer la partie liquide dans la seconde chambre appelée chambre de mélange. Une seconde vanne propulse la solution à l'aide d'un gaz dans le procédé en aval. Dans cette étude, l'entrée de l'injecteur-liquide est reliée à un Fischer porteur contenant le précurseur liquide sous argon à 1.5 bar au-dessus de la pression atmosphérique. Concernant l'injecteur-gaz, une bouteille d'argon est connectée à une pression de 1 bar. Le flux atomise le liquide en aérosols. La photo de la Figure 19 b) est le réacteur injecteur utilisé. La ligne de liquide est située en haut et la ligne de gaz à droite de la photo.

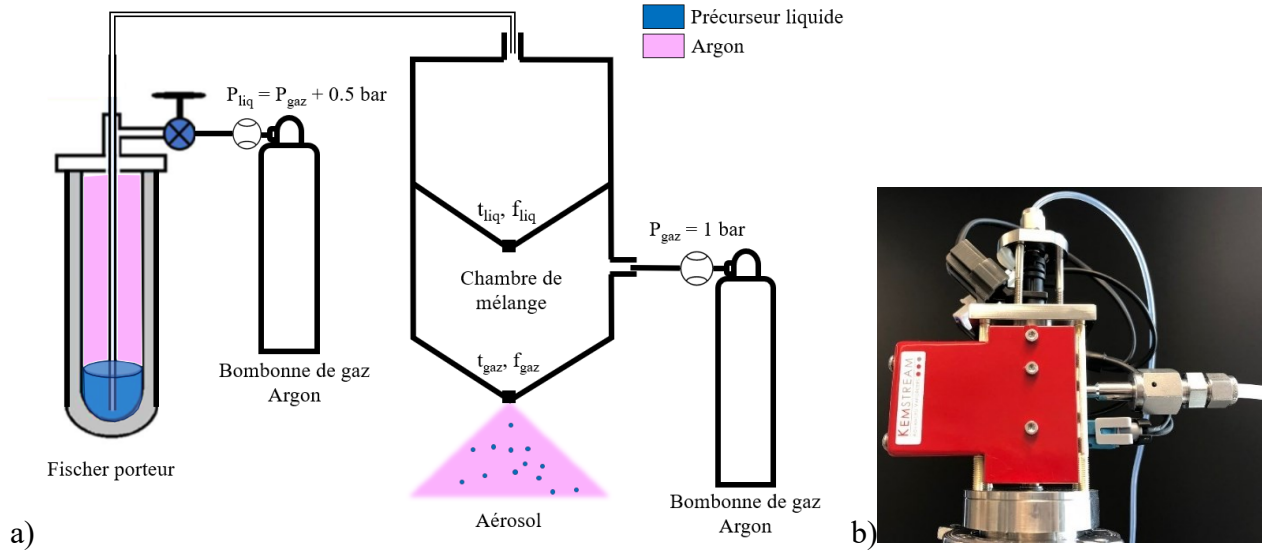


Figure 18. a) Schéma du dispositif d'injection d'aérosol DLI, b) image du réacteur injecteur Atokit de KEMSTREAM.

Il est possible de faire varier trois paramètres du DLI qui jouent un rôle crucial sur le type d'aérosol produit :

- les temps d'ouverture des injecteurs (t_{liq} et t_{gaz}) qui contrôlent directement la quantité de liquide injectée par pulse,
- la fréquence d'ouverture des injecteurs (f_{liq} et f_{gaz})
- la différence de pression entre l'entrée de l'injecteur (P_{liq}) et la pression en aval dans le réacteur à plasma.

Dans cette étude, les paramètres du DLI qui seront modifiés sont le t_{liq} et la fréquence $f = f_{liq} = f_{gaz}$. Sur le schéma de la Figure 20 sont présentés les temps caractéristiques du DLI pour une période de pulse, on note une durée de 2 ms entre la fin de l'injection de liquide et le début de l'ouverture de la vanne de gaz, et un $t_{gaz} = 10 \text{ ms}$ pour tous les aérosols produits.

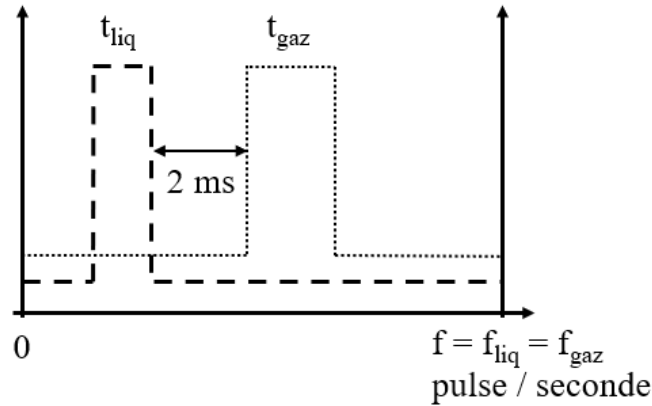


Figure 20. Schéma d'une période d'injection d'aérosol et ses paramètres d'injections.

L'aérosol sera produit à partir de pentane et de dilution de précurseur organométallique de zinc dans du pentane. Après une étude préliminaire sur l'aérosol produit en pentane (Figure 21 a)) pur, le dicyclohexyl de zinc $[Zn(Cy)_2]$ (Figure 21 b)) permettra d'étudier l'influence de la quantité de précurseur organométallique sur le procédé.

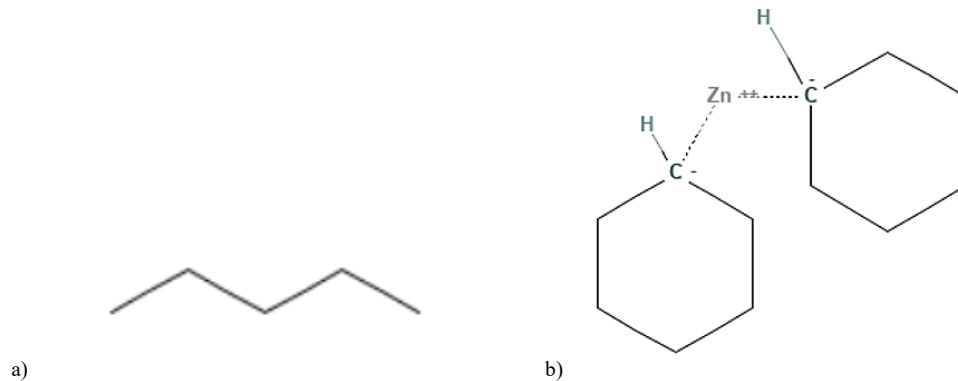


Figure 19. Structure de la molécule de a) pentane et de b) dicyclohexyl de zinc $Zn(Cy)_2$

Des précautions sont à prendre en compte concernant ces deux liquides. Le pentane est une espèce très volatile et corrosive. Le $Zn(Cy)_2$ est volatil, toxique et réactif à l'air. Pour cela, il a fallu protéger les liquides de l'évaporation et maintenir sous argon les précurseurs de zinc utilisés avant de les introduire dans le Fischer porteur.

c) Montage caméra rapide

Les aérosols sont caractérisés en fonction des conditions d'injections du DLI par analyse de films réalisés par imagerie rapide à l'aide d'une caméra photonique FASTCAM APX RS.

L'appareil fournit des images d'une résolution de plusieurs mégapixels à des taux d'images allant jusqu'à 3000 images par seconde pour une résolution de 1024 x 1024 pixels. Une lentille 50 mm f/1.2 Nikkor de la marque Nikon est fixée sur l'objectif de la caméra pour observer plus précisément l'aérosol en sortie de l'injecteur. Pour éclairer le dispositif expérimental filmé par la caméra, une lampe à LED commutable en longueur d'onde WheelLED de la marque Mightex est utilisée. Ce type d'éclairage permet de faire varier la longueur d'onde et l'intensité de la lumière émise afin d'observer l'aérosol dans un cylindre en verre de 40 mm de diamètre en sortie de l'injecteur, comme observé sur la Figure 22.

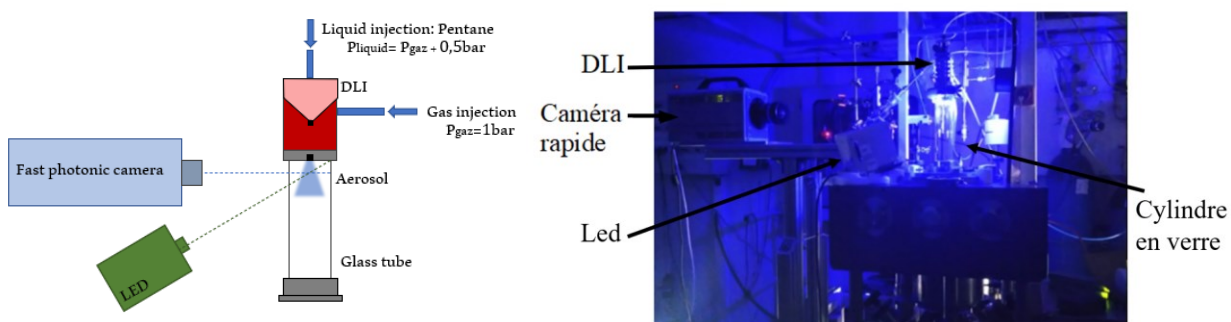


Figure 20. a) Schéma du montage d'imagerie rapide, b) photo du montage expérimentale en lumière bleue.

Les images sont ensuite enregistrées et traitées par le code MAT-LAB. La première étape consistait à étudier le procédé assisté par aérosol uniquement avec le solvant organique. En effet, cette étape permet de caractériser l'aérosol et le procédé global puis de choisir le protocole de dépôt utilisé en présence de précurseurs organométalliques. Un cas de référence ($t_{liq} = 5 \text{ ms} / f = 1 \text{ Hz}$) est analysé en détail. Celui-ci permet de définir les caractéristiques du procédé puis de choisir les conditions d'injection. Pour obtenir ces caractéristiques, des campagnes d'imagerie rapide ont été réalisées. La Figure 23 a) présente l'exemple d'image de la lumière diffusée par un aérosol formé dans la condition de référence ($t_{liq} = 5 \text{ ms} / f = 1 \text{ Hz}$).

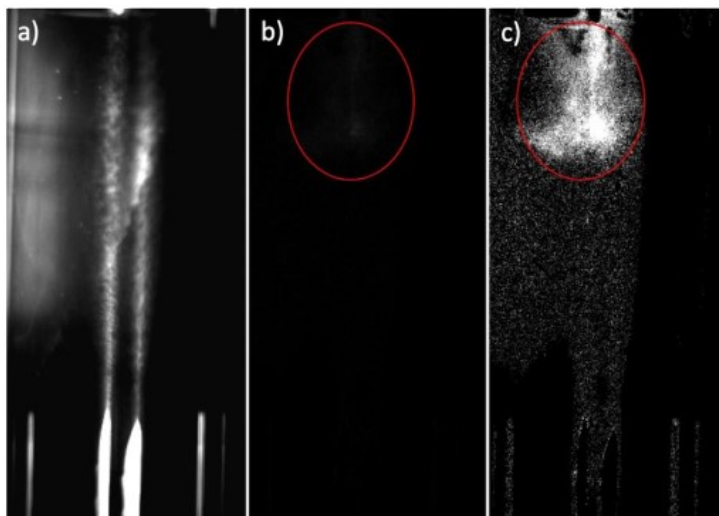


Figure 21 Principales étapes de l'analyse des films de la formation d'un aérosol a) images brutes, b) soustraction du bruit de fond et c) résultat du traitement d'image.

Ces images sont analysées par l'algorithme Gemini développé par Thomas Verdier lors de son stage au LAPLACE. La première étape de cet algorithme consiste à soustraire le bruit de fond Figure 23 b) puis ajuster le contraste Figure 23 c). La seconde étape consiste à déterminer les caractéristiques principales de l'aérosol, à savoir, la forme de l'aérosol en reportant l'intensité de la lumière diffusée le long de l'axe perpendiculaire à l'injection (Figure 24 a)) ou la vitesse d'injection en reportant l'intensité de la lumière diffusée au cours du temps (Figure 24 b)). Dans la condition de référence, la distribution spatiale de l'intensité de la lumière diffusée est de forme gaussienne, c'est à dire que l'aérosol est formé de gouttes distribuées de façon homogène dans le tube de mesure sous la forme d'un brouillard dense de gouttes de liquide.

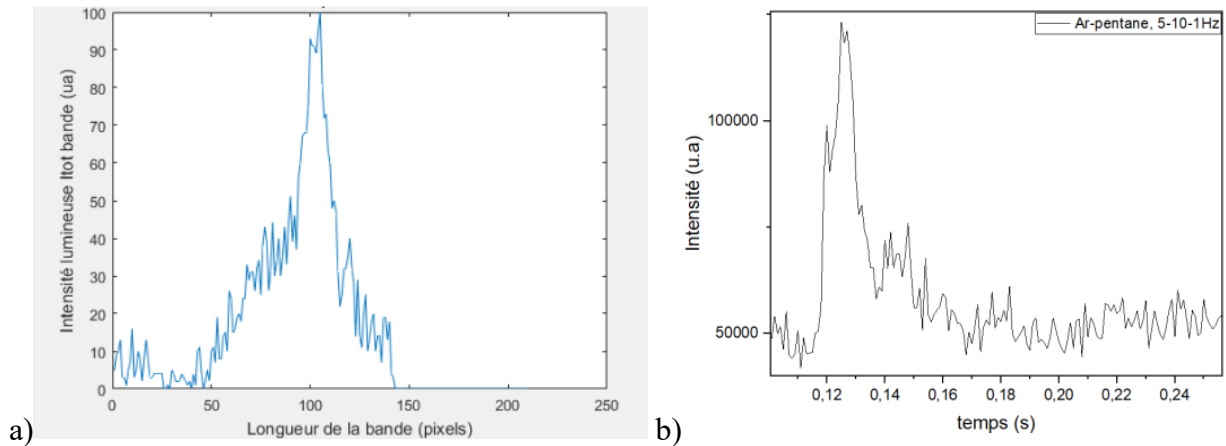


Figure 22 Variation de l'intensité de la lumière diffusée a) le long de l'axe perpendiculaire au flux et b) au cours du temps pour le cas de l'aérosol de référence formé dans la condition ($t_{liq} = 5 \text{ ms} / f = 1 \text{ Hz}$).

2) Caractérisation des propriétés des couches minces

a) Analyse du procédé in-situ

Outre la mesure des paramètres du procédé (pression du gaz, tension d'auto-polarisation), l'analyse du plasma durant le procédé de dépôt est assurée par spectroscopie d'émission optique (OES). Cette technique, basée sur la capture de la lumière émise par le plasma, permet de le caractériser. En effet, cette lumière provient de la désexcitation radiative des espèces excitées. Les longueurs d'ondes des photons émis par les espèces du plasma lors de leur transition d'un état excité à un état de plus basse énergie sont spécifiques et uniques. Par conséquent, elles peuvent être utilisées par la suite pour étudier le plasma (densité et température électronique). La lumière émise par le système plasma est collectée par un spectromètre VS140 sur une gamme spectrale allant de 350 à 825 nm en longueur d'onde. Les fentes d'entrée et de sortie peuvent être ajustées pour obtenir un bon compromis entre l'intensité lumineuse du signal et la résolution spectrale. L'acquisition des spectres est suivie par le logiciel Linear. Un exemple de spectres obtenus est présenté sur la Figure 25. Concernant l'analyse des spectres obtenus, l'intensité maximale du pic des raies à 750 et 811 nm est étudiée pour chaque condition en fonction de la fréquence des pulses et du temps t_{liq} . On observe déjà sur le spectre présenté comme exemple une différence d'intensité entre l'injection d'argon et d'argon/pentane.

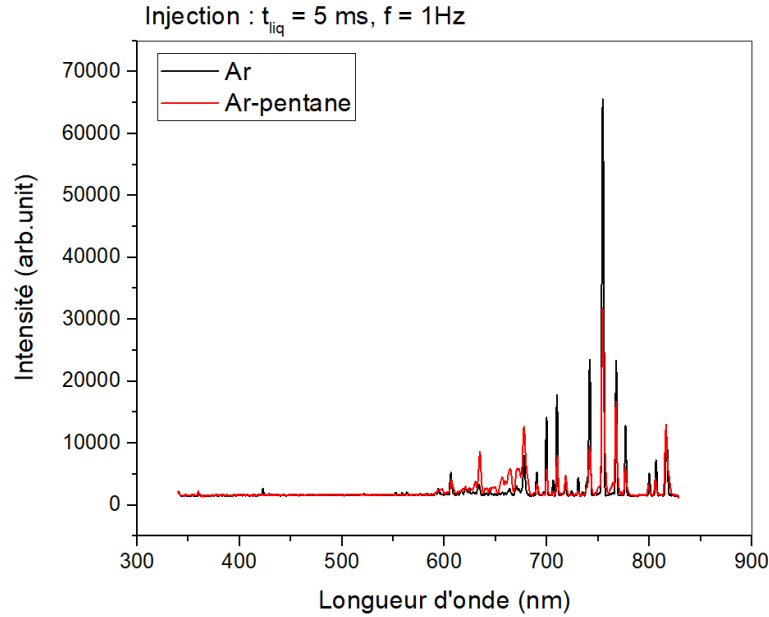


Figure 23 Exemple de spectres obtenus lors de l'injection d'aérosol d'argon et d'argon/pentane.

Le tableau suivant rassemble les conditions d'injection d'aérosol sélectionnées pour les campagnes de dépôt de couches minces réalisées dans le Chapitre 3. On retrouve les paramètres d'injection comme le t_{liq} , le t_{gaz} fixé à 10 ms et la fréquence d'injection f . L'idée était de travailler avec plusieurs types d'aérosols, avec une quantité de liquide injectée par pulse variable, et une fréquence d'injection allant de 0,1 à 5 Hz.

Tableau 1 Condition d'injection d'aérosol d'argon/pentane.

Condition (t_{liq}-t_{gaz}-f)	t_{liq} (ms)	t_{gaz} (ms)	frequency (Hz)
2-10-1	2	10	1
5-10-0.1	5	10	0.1
5-10-0.5	5	10	0.5
5-10-1	5	10	1
5-10-5	5	10	5
10-10-1	10	10	10
50-10-1	50	10	50

b) Analyses ex-situ

Enfin, pour caractériser les couches déposées, différentes méthodes sont mises en œuvre. L'épaisseur des couches est mesurée par un profilomètre mécanique. Ici, une pointe est maintenue au contact de l'échantillon par une force quantifiable. L'appareil permet un balayage de l'échantillon à une vitesse donnée et détecte les aspérités par les modifications de l'équilibre des forces du départ. Il nous renseigne sur la valeur de l'épaisseur des couches qui nous permet de calculer la vitesse de dépôt en fonction de la durée du traitement.

L'indice de réfraction des couches est mesuré avec un ellipsomètre en spectrométrie. La Figure 26 a) montre la régression de la courbe expérimentale de $\tan(\Psi)$ obtenue par ellipsométrie avec un modèle de régression type Forouhi Bloomer. La Figure 26 b) illustre l'évolution de l'indice de réfraction de la couche déposée dans la condition $t_{liq} = 5$ ms et $f = 1$ Hz en argon/pentane. Pour l'analyse des couches qui sera présenté dans ce travail, c'est la longueur d'onde à 632.8 nm qui est sélectionnée pour tous les dépôts.

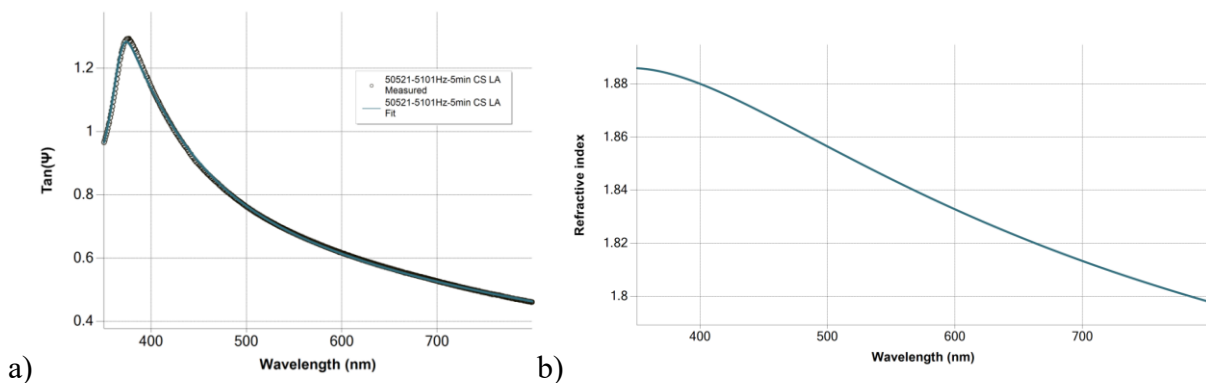


Figure 24 a) Régression linéaire de la courbe expérimentale de $\tan(\Psi)$ obtenues par ellipsométrie, b) indice de réfraction des couches déposées avec $t_{liq} = 5$ ms et $f = 1$ Hz en argon/pentane.

Chapitre 3 – Pulsed-aerosol-assisted low pressure plasma deposition of hydrocarbon material coating

1) Introduction

Dans ce chapitre, l'étude du dépôt d'un revêtement hydrocarboné par plasma basse pression couplé à l'injection pulsée d'un aérosol de pentane est présentée sous la forme d'un article en révision pour une publication.

Un système d'injection directe de liquide (DLI) est utilisé pour produire des aérosols de pentane dans de l'argon. Sept conditions d'injection par le DLI sont étudiées, voir Tableau 1. L'idée est de décrire le procédé de dépôt et, en particulier, de caractériser l'efficacité du dépôt via l'étude du bilan de matière en couplant des mesures d'imagerie rapide de l'aérosol, des mesures des paramètres du plasma (pression et tension d'auto-polarisation) et des caractérisations des couches minces obtenues (par ellipsométrie spectroscopique).

La fréquence d'injection et le temps d'ouverture de la vanne liquide jouent un rôle sur l'évolution du plasma et sur la formation des couches minces hydrocarbonées. En particulier, l'injection pulsée de l'aérosol induit des changements de pression et, en présence de la décharge, de la tension d'auto-polarisation. La dynamique du plasma évolue donc au cours du temps. Néanmoins, bien que le débit de liquide injecté évolue avec ces paramètres, la vitesse de dépôt n'est pas affectée. Ceci implique interactions plasma/gouttes et plasma/surfaces sont explorées.

Les co-auteurs ont participé à l'analyse des résultats, à la rédaction et à la révision de l'article.

2) Pulsed-aerosol-assisted low pressure plasma deposition of hydrocarbon coating

Under review for publication.

C. Simonnet^{1,2}, G. Carnide^{1,3}, D. Parmar^{1,3}, V. Poszgay¹, T. Verdier¹, M.L. Kahn³, L. Stafford², R. Clergereaux¹

1. Laplace - Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France

2. UdeM - Université de Montréal, Département de Physique, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada

3. LCC – Laboratoire de Chimie de Coordination CNRS, 205 route de Narbonne 31077 Toulouse Cedex 4, France

Abstract –

Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD) is widely used to produce thin films from gaseous or vapour formed by volatile precursors in liquids. Coupling the PE-CVD system with an aerosol enables to manipulate every component independently on their thermodynamic properties. Here, it consists in injecting aerosol into the discharge in pulsed mode, resulting in a time-dependent plasma. This study examines the effects of injector parameters, namely the pulse frequency (f) and the liquid injection time (t_{liq}), both controlling the quantity of liquid injected during the whole, on the characteristics of a low-pressure capacitive RF discharge. The aerosol pulsed injection induces a pressure drop in the plasma chamber, while it decreases the self-bias voltage. Though the pulsed injection is balanced by the pumping (i.e. $f < 5$ Hz), the frequency does not affect the pressure variations and, consequently, the thin film deposition. Hence, increasing the injection frequency is reducing the process balance matter defined as the volume ratio of the deposited film to the injected liquid rate. In contrast, the liquid injection time is modifying the droplet size and, consequently, has a significant effect on the plasma behavior and the hydrocarbon coating deposition. Overall, the results indicate that the process is not limited by the quantity of liquid injected but by the energy injected in the discharge.

Keywords: Low-Pressure RF Plasma, Pulse direct liquid injection, Aerosol, PE-CVD, Plasma deposition, Diamond-like carbon

Introduction

Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD) is used to prepare various allotropes of hydrocarbon thin films, including polymer-like or amorphous [1], [2] diamond-like [3], [4], and graphite-like carbon coatings [5], [6] in a controlled manner depending on the process conditions such as pressure, electron temperature, plasma density, and radical density [10]. For example, Diamond-like coatings, i.e. highly resistant thin films commonly used to protect functional surfaces against wear, friction, and other tribological phenomena [11], are frequently reported in low-pressure RF plasmas with high ion bombardment.

However, the balance of matter is generally low. Indeed, assuming that the coating is uniform on the whole electrode surface, S_e , one can evaluate a conversion yield as the ratio of volume deposition rate, considering the deposition rate, v_d , to gas flow rate, Q , $\eta = \frac{v_d \times S_e}{Q}$. For example, for PE-CVD in CH_4 , the deposition rate is typically less than $40 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ with gas flow rates, Q , in the order of a few tens of sccm [12]-[14]. These conditions lead to a conversion yield in the range of 10^{-4} – $10^{-1}\%$ [15], [16]. The deposition rate may be improved by changing the precursor. For instance, studies conducted with methane (CH_4), ethane (C_2H_6), propane (C_3H_8), and butane (C_4H_{10}) show that the thin-film deposition rate increases quasi proportionally to the number of carbon atoms [19], [20]. Indeed, when the molecular weight of the precursor is increased, the ionization rate decreases, thereby increasing the rate of deposition [17], [18].

However, precursors with more than four carbon atoms (e.g. pentane, cyclohexane, benzene, etc.) are liquid at room temperature [21], [22] and cannot be directly applied in PE-CVD processes. A specialized injection system is needed to vaporize these precursors [23] or to directly inject them in the form of aerosols [24], i.e. of micrometric liquid droplets suspended in a gaseous medium. Conventionally, aerosols are produced by nebulization [25], [26] or by bubbling [25], [27]. These two methods provide a continuous flow of aerosol in the plasmagene phase, which results in the creation of a so-called misty plasmas [28]. By analogy with dusty plasmas, these plasmas are

characterized by different mechanisms. Upon collision, electrons can attach to the liquid particles, resulting in the generation of negatively charged droplets [29]. This introduces additional electron losses that affect the electron density, n_e , as well as the electron temperature, T_e , since the consumption of low-energy electrons modifies the electron energy distribution function [29], [30]. In addition, liquid droplets can evaporate in the plasma phase, thereby increasing the chamber pressure and resulting in a larger density of neutral particles, n_n . This modifies the properties of the plasma, including the ionization rate i.e. the density of ions and the dissociation rate i.e. the density of radicals that can recombine on the surface as well as the self-bias voltage that controls ion bombardment.

Alternative means of aerosol injection into the plasma deals with pulsed Direct Liquid Injection (DLI) [31]. Although the pulsed injection of gases temporarily affects the working pressure, the stationary state of the plasma is restored between pulses, and the plasma (electron density and temperature) can return to equilibrium. Moreover, it can modify the plasma deposition process. For example, this optimizes the ionization rate and increases the deposition rate [33]. At low pressure, the restored equilibrium also participates in the ion bombardment deposition process [46].

Since the plasma process parameters vary significantly in pulsed injection mode, it is important to assess the effects of injection parameters on the characteristics of the deposited material. This study investigates the deposition of hydrocarbon thin films from pentane aerosols using PE-VCD. The liquid is injected into the plasma chamber as an aerosol using a pulsed DLI system. The effects of injection frequency and liquid injection time, both controlling the amount of liquid injected, are characterized in-situ by measuring the time variations of in-situ process parameters such as chamber pressure and bias voltage and ex-situ on the thickness of the deposited film obtained by spectroscopic ellipsometry. The obtained results demonstrate that the properties of hydrocarbon thin films deposited by PE-CVD may be controlled by varying the aerosol morphology (size and number of liquid droplets in the aerosol), which in turn depends on the injection parameters.

Material and methods

PE-CVD was performed using the experimental setup illustrated in Figure 1. This setup consists of a stainless-steel capacitively coupled plasma reactor and a couple of 300-mm-diameter

electrodes. To ensure a homogeneous distribution of the injected gas in the plasma chamber, a shower electrode is placed at 6 cm above the bottom electrode. Along with the chamber walls, the shower electrode constitutes the ground electrode while the bottom one is connected to a radio frequency Cesar generator from Dressler (13.56 MHz) coupled to a matching box – the setpoint being set to 100 W. As a result, the system may be described as a highly asymmetric two-electrodes system with self-bias voltage on the lower electrode.

The plasma chamber is pumped using a primary ADP pump that reduces the pressure to 10^{-1} mbar and a secondary ROOTS pump down to a vacuum pressure of 10^{-3} mbar (maximum pumping rate = $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). The pressure is measured all along the process using an ALCATEL ACC1009 relative gauge show.

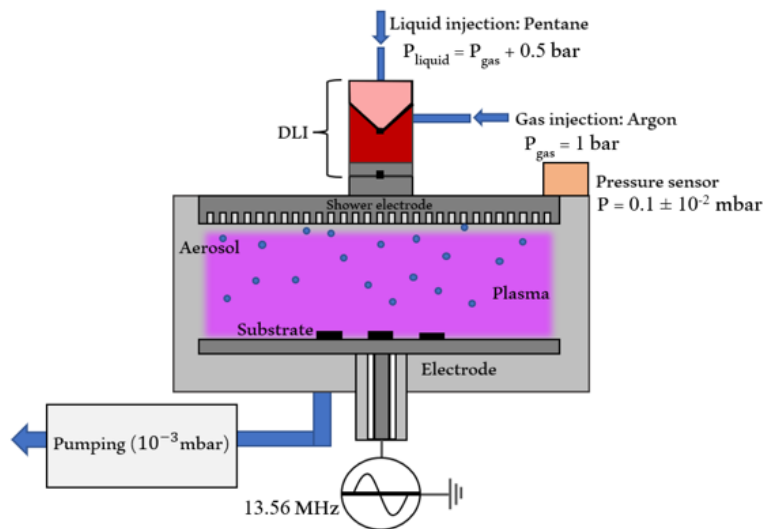


Figure 1. Experimental setup: DLI coupled to a low-pressure plasma reactor powered by a capacitive RF generator.

The Direct Liquid Injector (DLI) system used to produce aerosols purchased from Kemstream is connected on the shower electrode. This system is a two-stage injecting device frequently used in thermal Chemical Vapor or Atomic Layer Deposition applications to supply precursor(s) [32]. The DLI inlet sprays liquid aerosols from a pressurized reservoir containing pentane ($P_{\text{liq}} = 1.5 \text{ bar}$ above atmospheric pressure; reservoir pressurized with argon – Alphagaz 1) into the mixing chamber ($P_{\text{gas}} = 1 \text{ bar}$ above atmospheric pressure; reservoir pressurized with argon – Alphagaz 1) through a liquid valve. The liquid entering the mixing chamber is broken down into droplets, the aerosol being controlled by the liquid injection opening time, t_{liq} , and frequency, f_{liq} . A second valve controls the injection of the liquid/gas mixture from the mixing chamber into the downstream

process by adjusting the exhaust injector opening time, t_{gas} , and frequency, f_{gas} . Considering that the quantity of liquid injected and the type of aerosol produced depend to a great extent on DLI parameters, the effects of liquid injection opening time and frequency were assessed. In this study, t_{liq} was varied between 1 and 50 ms, and t_{gas} was fixed at 10 ms. The two valves were operated at the same opening frequency ($f_{\text{liq}} = f_{\text{gas}} = f$), which was varied in the range of 0.1–5 Hz. The standard condition of injection is defined as $t_{\text{liq}} = 5$ ms and $f = 1$ Hz. The liquid injection rate, Q_{liq} , is determined by measuring the time for a full injection of 5 mL of pentane. Considering the injection frequency, one can define the liquid injection rate per pulse as $q_{\text{liq}} = Q_{\text{liq}} / f$.

To characterize the aerosols sprayed into the low-pressure reactor, quartz tube preceding the shower electrode, the intensity of the blue LED light back-scattered by liquid droplets in these aerosols was recorded using a FASTCAM APX RS photonic camera.

Finally, the deposited films on three 1 cm^2 intrinsic silicon substrates placed in the plasma chamber are characterized by spectroscopic ellipsometry. The thin film thicknesses as well as the optical indexes are obtained by comparing the experimental $\tan \Psi$, $\cos \Delta$ with the simulated ones considering the hydrocarbon thin film as a single layer characterized by a Forouhi Bloomer dispersion law sandwiched between the silicon substrate (with its native oxide of 2.7 nm) and void [35], [36].

Results

1. Kinetics of the plasma-assisted deposition process

a) Deposition kinetics and material balance

Figure 2a depicts the evolution of the mean thickness as a function of deposition time under standard conditions ($t_{\text{liq}} = 5$ ms, $t_{\text{gas}} = 10$ ms, and $f = 1$ Hz). Between 1 and 15 min, the thickness of the deposited layer increases quasi linearly with time, the deposition rate defined as the slope of the line in Figure 2a being of $v_d = 12.8 \pm 2.3 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. In this condition, the liquid injection rate $Q_{\text{liq}} = 0.7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Hence, considering that the coating is homogeneous and constant on the whole electrode surface of 300 mm in diameter, one can obtain a conversion yield, $\eta = 1.3 \pm 0.1 \text{ \%vol}$.

Considering the literature, the material balance of the PE-CVD process coupled with aerosol under standard conditions is an upper value of PE-CVD.

To optimize the conversion yield, the deposition rate or the liquid injection rate are evaluated with the liquid injection time and frequency. As shown in Figures 2b and 2c, Q_{liq} (in $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) increases linearly with f (for $t_{liq} = 5$ ms) and t_{liq} (for $f = 1$ Hz) values. Of note, the liquid injection rate per pulse, q_{liq} (in mL per pulse) only varies with t_{liq} .

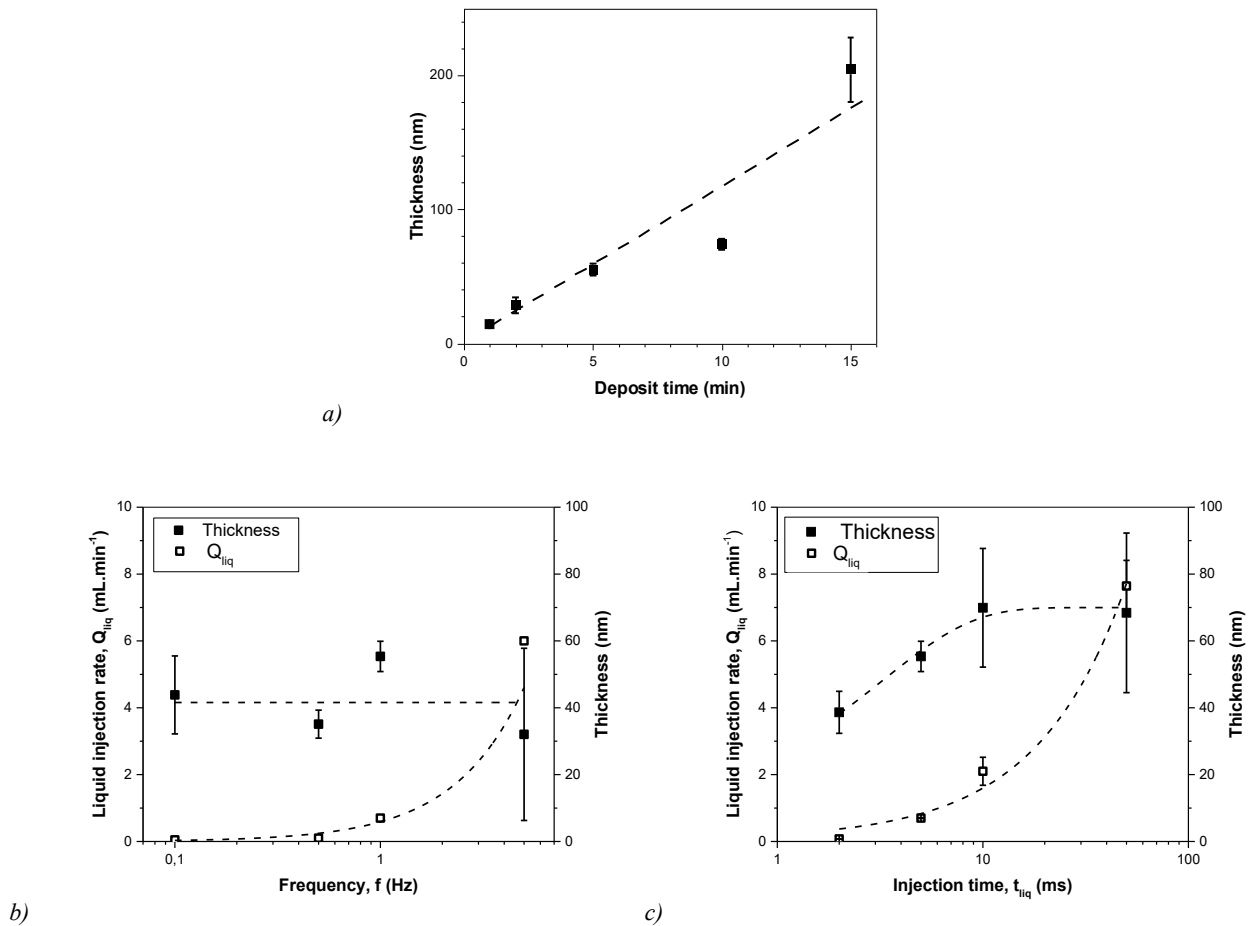


Figure 2. Evolution of film thicknesses as a function of a) deposition time ($t_{liq} = 5$ ms and $f = 1$ Hz), b) injection frequency ($t_{liq} = 5$ ms and deposition time = 5 min), and c) injection time ($f = 1$ Hz and deposition time = 5 min) .

The film thickness variations as a function of f and t_{liq} (deposition time = 5 min) are reported in Figures 2b and 2c, respectively. In the range of 0.1–5 Hz, the average layer thickness does not significantly vary with the frequency (Figure 2b) though greater inhomogeneity is observed at high frequency, as evidenced by the relatively large error bar corresponding to the variation of thickness

values at 5 Hz. Considering that the composition of the layers is similar, these results suggest that increasing the injection frequency reduces the pentane conversion yield.

In contrast, the layer thickness first increases with increasing t_{liq} - beyond 10 ms, the average thickness remains constant with a higher inhomogeneity of for high frequencies. Hence, it indicates that in contrast with the frequency, the liquid injection time must increase the conversion yield, up to $t_{liq} > 10$ ms.

To further investigate the balance of matter, the refractive indexes (n) of the deposited hydrocarbon thin films were determined. The evolutions of n at 632.8 nm as a function of f and t_{liq} are presented in Figure 3.

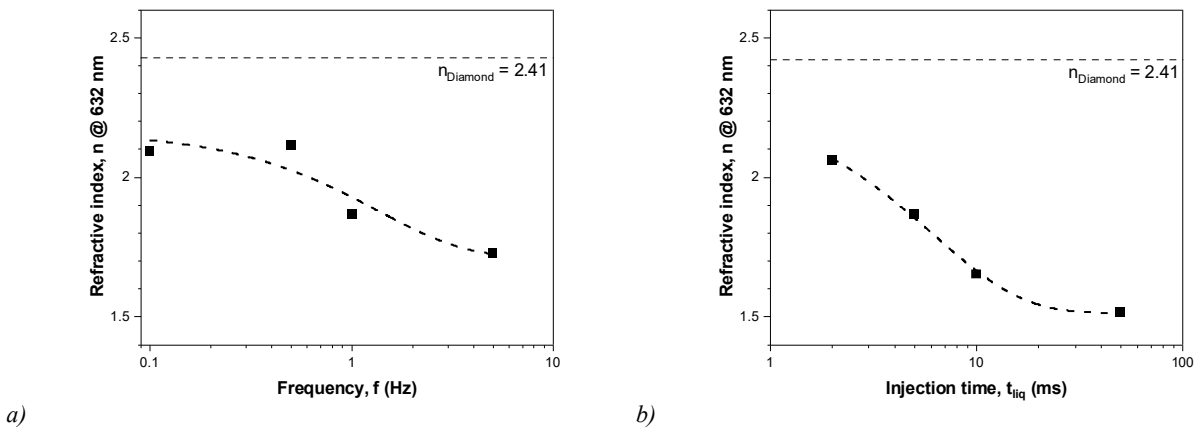


Figure 3. Variation of the film's refractive index at 632 nm as a function of a) injection frequency ($t_{liq} = 5$ ms) and b) injection time ($f = 1$ Hz).

The plasma deposited thin films are porous. Indeed, considering the effective medium approximation, the refractive index, n , for every coating, is found lower than diamond one, $n_{diamond} = 2.41$ [37, 38]. Of note, the refractive index suggests that the coatings are diamond-like, hydrogenated amorphous carbon being generally found with a refractive index lower than 1.7 [46].

In addition, n is strongly dependent on f and t_{liq} . As previously discussed, the variation in n can be attributed to the film density that varies depending on the injection conditions. Moreover, the results suggest that when frequency and/or injection time are increased, the deposited material becomes more porous [39]-[42]. Hence, the balance of matter must be corrected by the film density. This part will be discussed in the last part of the article. To further investigate the aerosol-assisted process, the following parts deal with temporal analyses.

b) Temporal evolution of the pulsed-aerosol-assisted process

The temporal evolution profiles of different process characteristics acquired at the standard condition ($t_{\text{liq}} = 5$ ms, $t_{\text{gas}} = 10$ ms, and $f = 1$ Hz) were determined by coupling fast imaging of the aerosol (Figure 4a) and in-situ measurements (Figure 4b, the red and black curves are reported to highlight the gas and the liquid injection profiles, respectively).

As shown in Figure 4b, fast imaging technique enables the characterization of the injected aerosols: the back scattered light intensity highlight the presence of liquid droplets even at low pressure, i.e. that pentane is not fully vaporized when injected. The aerosol is observed for 0.04 s after the pulse injection corresponding to an average droplet velocity of $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Considering that droplets are directly sprayed in the interelectrode space of 6 cm, the droplet residence time is at least of 10 ms, i.e. really larger than the charging time. Hence, the aerosol-assisted process investigated in this study is a misty plasma.

The time evolution of the scattered light intensity was quantified for one pulse and reported in Figure 4b. It defines a maximal value, I_s , that, according to Mie scattering, is related to the size and number of droplets in the aerosol.

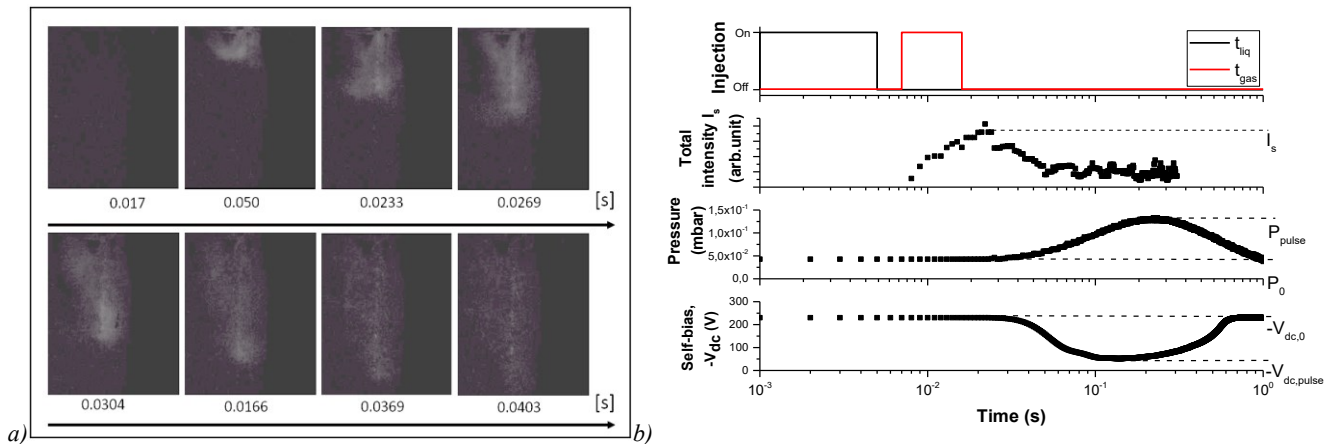


Figure 4. a) Fast imaging of an argon-pentane aerosol pulse at low pressure. b) Time evolutions of the scattered light intensity, the pressure, and the self-bias voltage in agreement with the injection parameters in the standard condition.

During an aerosol pulse, the pressure in the chamber increases significantly over a relatively short period of time until it reaches a maximum P_{pulse} . Beyond this maximum, the pressure decreases gradually to the base pressure P_0 . These pressures are, in the standard condition, of ~ 0.13 mbar and of 0.04 mbar, respectively. In addition, as previously reported with pulsed injection of argon [34],

the pressure profile is delayed by approximately 0.2 s, compared to the scattered light intensity. Such delay is attributed to the shower configuration of the electrode, which induces charge losses upon the entry of aerosols into the chamber. Considering that the pressure increases by three-fold during the pulse, the frequency of collision between electrons, the density of droplets and then the electron attachment rate increase significantly, thereby altering the electron density and the electron temperature [34]. Consequently, the transfer of power cannot be optimized during the pulse, increasing the power reflected towards the generator. But as the latter is set below 8 W by automatic adjustment of the matching box, it reduces the injected plasma power. Consequently, the self-bias voltage on the polarized electrode varies with time. As shown in Figure 4b, it decreases rapidly after injection to a minimum value $-V_{dc,pulse}$, which is much lower than the value recorded at equilibrium $-V_{dc,0}$. In the standard condition, these biases are -42 V and -232 V, respectively.

I_s , P_{pulse} , P_0 , $-V_{dc,pulse}$, and $-V_{dc,0}$ are determined for the different injection conditions, to emphasize the effects of the injection parameters f and t_{liq} in agreement with the liquid injection rate per pulse q_{liq} and the deposition rate v_d , as discussed in the following section.

2. Influence of injection parameters on the plasma and aerosols

a) Effect of injection frequency f

For one pulse, I_s is independent of the injection frequency as illustrated in Figure 5a, which suggests that the number and size of liquid droplets in the aerosol per pulse do not change upon changing the frequency. Indeed, for a given t_{liq} , q_{liq} remains constant. However, as shown in Figure 5b, the base and maximal pressures in the plasma chamber, P_0 and P_{pulse} , both increase with the injection frequency. The pressure in the reactor relies on the balance between pulsed injection and continuous pumping flow. This balance is altered upon increasing the number of pulses per unit time, even though the pumping flow and aerosols formed during a pulse remain unchanged. In addition, the difference $\Delta P = P_{pulse} - P_0$ decreases at high f , for example for $f > 1$ Hz. In this condition, it is not possible to return to a low initial pressure due to the incomplete pumping evacuation of the injected aerosols during the short time between pulses. Consequently, the working pressure increases at higher frequencies.

Consequently, as shown in Figure 5c, the sel-bias voltage, $-V_{dc,0}$, decreases as expected with higher working pressure. Finally, $-V_{dc,pulse}$ increases with the injection frequency due to the smothering of discharge at high pressure.

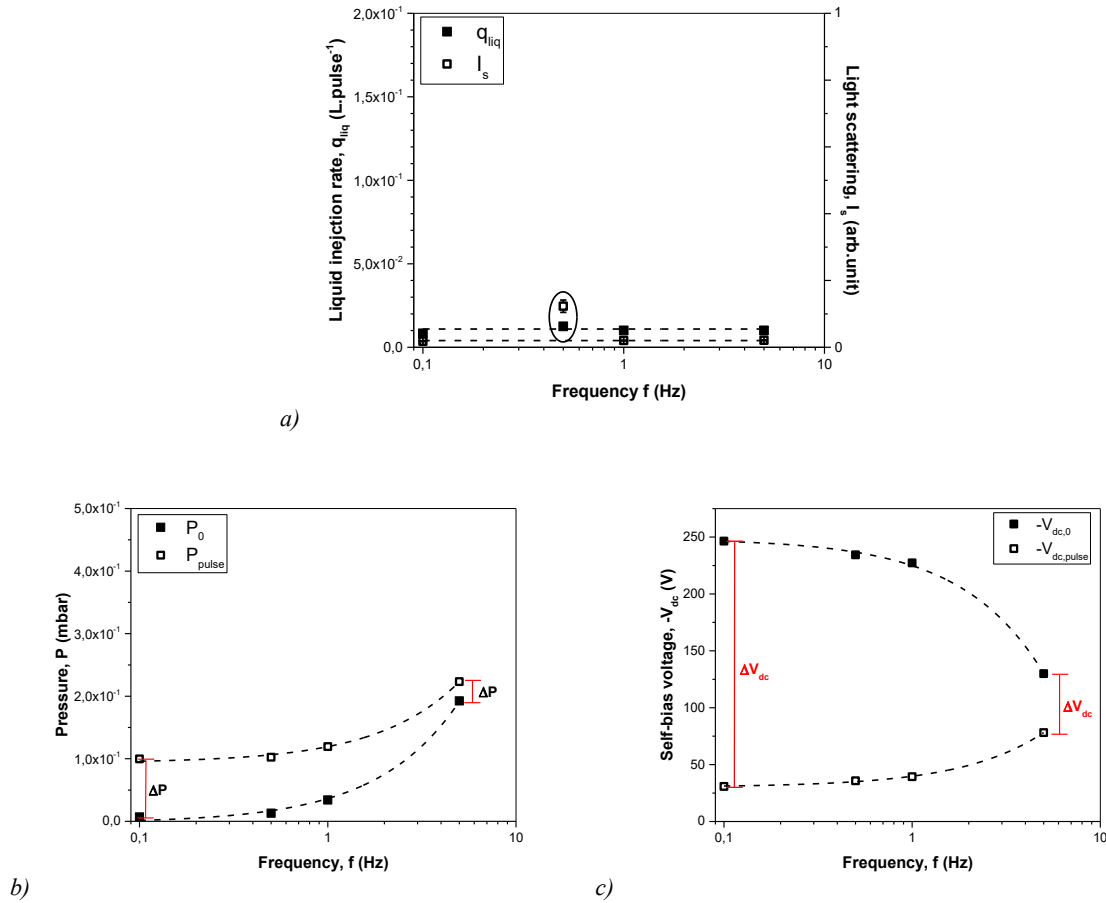


Figure 5. Effects of the injection frequency on a) the liquid injection rate (Q_{liq}) and intensity of scattered light b) the working pressure (P) and c) the self-bias voltage ($-V_{dc}$).

As a result, ion bombardment is less important at higher f . Consequently, the film porosity must increase as observed on the refractive index trend variation as a function of the injection frequency (Figure 3a). Overall, the results indicate that within the frequency range investigated herein, the mechanisms of hydrocarbon thin-film deposition in aerosol-assisted processes are dominated by plasma/surface interactions, as generally discussed for different working pressures in classical vapour phase PE-CVD processes.

b) Effect of liquid injection opening time t_{liq}

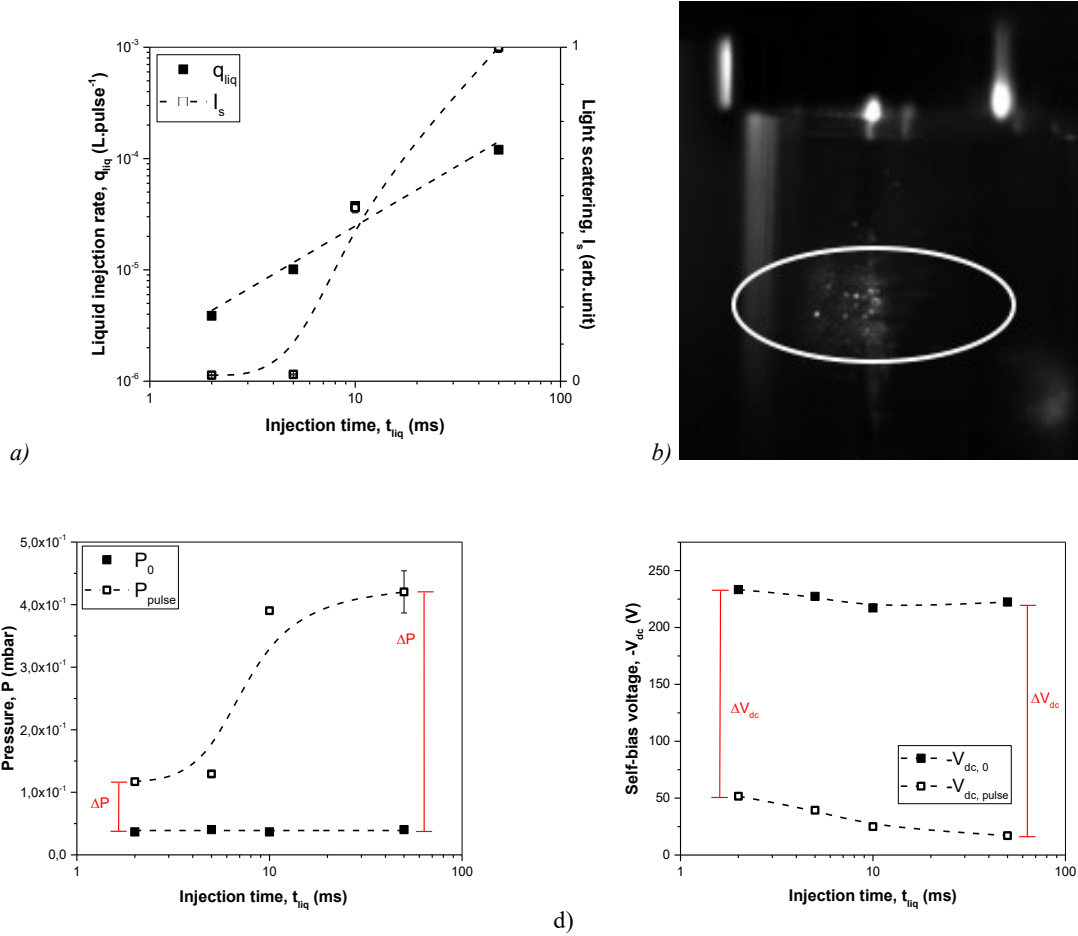


Figure 6. Effects of the injection time on a) the liquid injection rate (Q_{liq}) and intensity of scattered light (I_s , determined based on the image shown in b), c) the working pressure (P) and d) the self-bias voltage ($-V_{dc}$).

Figure 6a reports the trends of I_s and q_{liq} variation as a function of t_{liq} . Unlike the case of frequency, while q_{liq} increases linearly with t_{liq} , I_s sharply increases at $t_{liq} > 5$ ms. Considering that the detected light intensity is attributed to Mie scattering, the obtained results suggest that the shape of the aerosols injected is modified at longer t_{liq} . Indeed, in contrast with the fog observed in the standard condition as reported in Figure 4a, Figure 6b highlight the presence of droplets with hundreds of micrometers size. Hence, t_{liq} is mainly modifying the droplet size in the aerosol.

Like I_s , the profile of pressure exhibits non-linear increase as a function of t_{liq} (Figure 6c). While, in the range of 2–5 ms, both, P_0 and P_{pulse} exhibit slight variations, resulting in quite small ΔP (0.08 mbar), when t_{liq} is increased between 5 and 10 ms, the maximum pressure in the chamber P_{pulse} increases significantly, while the initial pressure P_0 remains constant. In addition, at $t_{liq} = 50$ ms,

the maximal pressure varies appreciably from one pulse to the other, as suggested by the large error bar shown in Figure 6c. This variation resulting from the higher liquid content at longer t_{liq} , is attributed to droplet evaporation in the plasma chamber. The isothermal evaporation of a single liquid droplet is described by the R-square law [43], where R and R_0 are the droplet sizes at times t and t_0 , respectively, and β is the evaporation rate constant: $R^2(t) - R_0^2 = -\beta t$

Figure 7a depicts the evolution of the droplet lifetime τ_{life} , defined as the time needed to fully evaporate the liquid in the droplet ($R(t_{life}) = 0$), as a function of the initial droplet size in the range 10 μm –1 mm [44]. The evaporation rate constant (β) of pentane is taken to be $3.1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [45]. The pressure for the drop evaporation calculations is approximately 600 hPa.

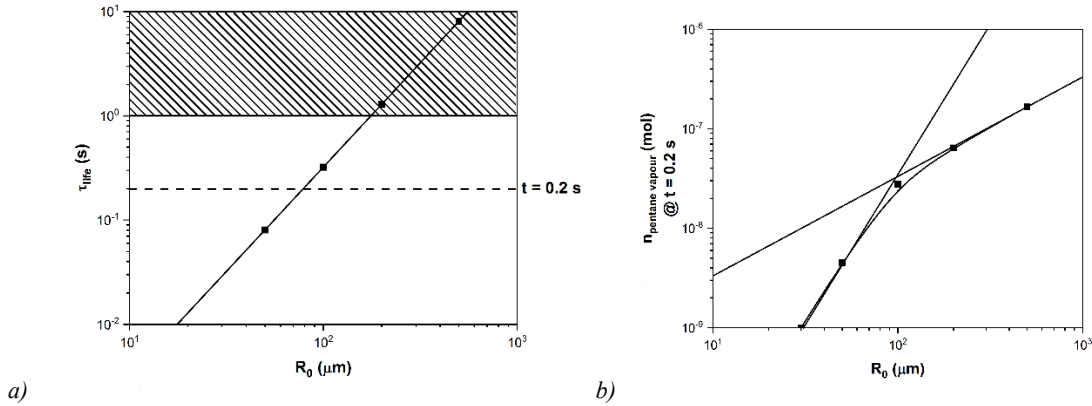


Figure 7. Variation of a) t_{life} (the dotted line and hatched area zone correspond to $t_{life} = 0.2 \text{ s}$ and $t_{life} > 1 \text{ s}$, respectively) and b) the number of moles of pentane in the vapor phase as a function of the initial radius of the drop R_0 .

The results illustrated in Figure 7a reveal that the lifetimes of large droplets are greater than the pulse duration, which confirms that these droplets may not be fully vaporized during the period of injection. This is consistent with the presence of liquid droplets in the plasma chamber for longer t_{liq} . Considering the time needed to reach maximal pressure of 0.2 s, as shown in Figure 4b, droplets with initial radii higher than 80 μm may not be fully evaporated. However, the number of pentane moles vaporized from the larger droplets still increases in the gas phase as plotted in Figure 7b.

Of note, depending on the initial droplet size, Figure 7a shows that the plasma process turns from classical vapour phase plasma for small droplets to misty-plasma for large droplet. The latter results in more plasma-droplet interactions and greater consumption of electrons. Consequently, the

mechanisms of hydrocarbon thin-film deposition in aerosol-assisted processes are dominated by plasma/droplets interactions when increasing the liquid injection time.

Note that the injected power at $t_{liq} = 50$ ms can never reach the set value of 100 W. When the pressure in the chamber varies abruptly, the generator matching box does not have enough time to reduce the reflected power (response time too long), resulting in lower power value. However, t_{liq} does not significantly affect the self-bias voltage (Figure 6.d), which is mainly controlled by Ar pulsed injection, as discussed in a previous study [34].

Discussion

To further assess the efficiency of the process investigated herein, the balance of matter is determined for the different conditions of injection. However, in agreement with the film porosity discussed on Figure 3, the volume deposition rate is corrected by the volume fraction of diamond,

$\frac{(n-1)}{(n_{diamond}-1)}$ considering the effective medium approximation.

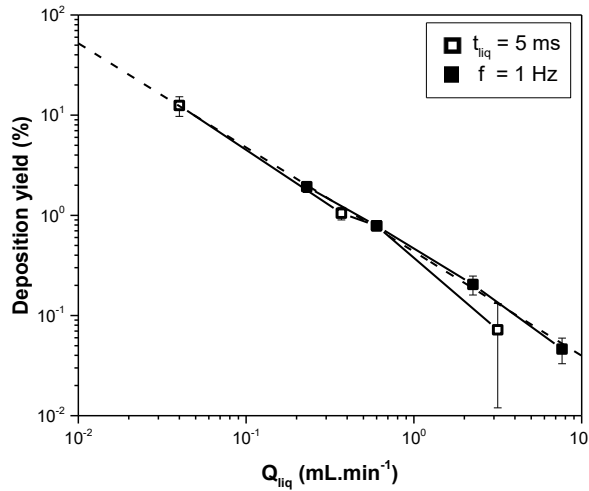


Figure 8. Variation of deposition yield as a function of liquid injection rate Q_{liq} .

As shown in Figure 8, injecting large amounts of liquid in a short period of time suppresses the deposition and decreases the efficiency obtained at 100 W. Liquid injection renders the deposition inversely proportional to Q_{liq} at any t_{liq} or f . At high f (5 Hz) and high Q_{liq} (3.16 mL.min⁻¹), the

decrease in deposition yield is more pronounced due to the difficulty in power injection through impedance matching in the presence of a large amount of aerosols. The high pressure in the plasma chamber impedes the injection of 100 W power, which suggests that the plasma phase with pentane may reach saturation, thereby limiting the deposition rate during processing.

Conclusion

In this study, we show that hydrocarbon thin films may be produced by injecting in pulsed mode pentane as an aerosol into a low-pressure RF plasma. The PE-CVD process with DLI leads to DLC-type thin films whose porosity is controlled by the injection parameters. Although the aerosols, i.e. the size and the number of liquid droplets, are not affected by the injection frequency, the operation of the discharge, particularly the working pressure, the bias voltage and, consequently, the ion bombardment are directly controlled by f . As for the amount of liquid injection time t_{liq} , it clearly has an effect on aerosol morphology. Indeed, when t_{liq} is increased, the number and size of liquid droplets in the aerosol increases. In these conditions, the thin film deposition is not dominated by plasma/surface interactions but by plasma/droplets interactions. Finally, the efficiency of the process, i.e. the amount of deposited material, is not limited by the amounts of precursor but by the energy injected in the discharge. This study provides insight into the behavior of the plasma in the presence of pulsed aerosol injection, and it shows that high quality multifunctional coatings may be deposited by controlling the DLI parameters in the PE-CVD process.

References

- [1] I. S. Bae, C. K. Jung, S. J. Cho, Y. H. Song, and J. H. Boo, "Characterization of organic polymer thin films deposited using the PECVD method," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 50, no. 6, pp. 1854–1857, 2007, doi: 10.3938/jkps.50.1854.
- [2] S. Bourbigot, M. le Bras, S. Duquesne, and M. Rochery, "Recent advances for intumescent polymers," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 289, no. 6, pp. 499–511, Jun. 25, 2004. doi: 10.1002/mame.200400007.

- [3] D. Caschera *et al.*, “Influence of PECVD parameters on the properties of diamond-like carbon films,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 12, pp. 4087–4091, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.01.197.
- [4] A. Erdemir and J. M. Martin, “Superior wear resistance of diamond and DLC coatings,” *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 22, no. 6. Elsevier Ltd, pp. 243–254, Dec. 01, 2018. doi: 10.1016/j.cossms.2018.11.003.
- [5] S. Aisenberg and R. W. Chabot, “Physics of Ion Plating and Ion Beam Deposition,” *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 10, no. 1, pp. 104–107, Jan. 1973, doi: 10.1116/1.1317915.
- [6] M. Huang, X. Zhang, P. Ke, and A. Wang, “Graphite-like carbon films by high power impulse magnetron sputtering,” *Applied Surface Science*, vol. 283, pp. 321–326, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.06.109.
- [7] H. Biederman and D. Slavínská, “Plasma polymer films and their future prospects,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 125, no. 1–3, pp. 371–376, Mar. 2000, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00578-2.
- [8] A. S. M. de Freitas, C. C. Maciel, J. S. Rodrigues, R. P. Ribeiro, A. O. Delgado-Silva, and E. C. Rangel, “Organosilicon films deposited in low-pressure plasma from hexamethyldisiloxane — A review,” *Vacuum*, vol. 194. Elsevier Ltd, Dec. 01, 2021. doi: 10.1016/j.vacuum.2021.110556.
- [9] M. Masi, C. Cavallotti, and S. Carrà, “Different approaches for methane plasmas modeling,” *Chemical Engineering Science*, vol. 53, no. 22, pp. 3875–3886, Nov. 1998, doi: 10.1016/S0009-2509(98)00197-3.
- [10] M. Noh, Y. Kwon, H. Lee, J. Cho, Y. Kim, and M. G. Kim, “Amorphous carbon-coated tin anode material for lithium secondary battery,” *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 8, pp. 1926–1929, Apr. 2005, doi: 10.1021/cm0481372.
- [11] J. Solis, H. Zhao, C. Wang, J. A. Verduzco, A. S. Bueno, and A. Neville, “Tribological performance of an H-DLC coating prepared by PECVD,” *Applied Surface Science*, vol. 383, pp. 222–232, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.04.184.

- [12] M. Salimullah, Z. Ehsan, K. Zubia, H. A. Shah, and G. Murtaza, "Possible colloid crystal formation in a magnetized and inhomogeneous semiconductor plasma," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 5, 2007, doi: 10.1063/1.2776153.
- [13] E. Tomasella, C. Meunier, and S. Mikhailov, "a-C:H thin films deposited by radio-frequency plasma: influence of gas composition on structure, optical properties and stress levels," *Surface and Coatings Technology*, vol. 141, no. 2–3, pp. 286–296, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01271-3.
- [14] A. Pastol and Y. Catherine, "Optical emission spectroscopy for diagnostic and monitoring of CH₄ plasmas used for a-C:H deposition," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 23, no. 7, pp. 799–805, Jul. 1990, doi: 10.1088/0022-3727/23/7/008.
- [15] M. Salimullah, Z. Ehsan, K. Zubia, H. A. Shah, and G. Murtaza, "Possible colloid crystal formation in a magnetized and inhomogeneous semiconductor plasma," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 5, 2007, doi: 10.1063/1.2776153.
- [16] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan, and S. W. Martin, "Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 6, pp. 3113–3157, 2000, doi: 10.1063/1.1286035.
- [17] N. Fourches and G. Turban, "Influence of hydrocarbon gasses on PECVD a-C:H film deposition," *Plasmas and Polymers*, vol. 1, no. 1, pp. 47–64, Mar. 1996, doi: 10.1007/BF02532814.
- [18] P. Favia, M. V. Stendardo, and R. d'Agostino, "Selective grafting of amine groups on polyethylene by means of NH₃-H₂ RF glow discharges," *Plasmas and Polymers*, vol. 1, no. 2, pp. 91–112, Jun. 1996, doi: 10.1007/BF02532821.
- [19] A. Bolz and M. Schaldach, "Artificial Heart Valves: Improved Blood Compatibility by PECVD a-SiC:H Coating," Raven Press, 1990. doi: 10.1111/j.1525-1594.1990.tb02967.x.
- [20] L. P. Andersson, S. Berg, H. Norström, R. Olaison, and S. Towta, "Properties and coating rates of diamond-like carbon films produced by R.F. glow discharge of hydrocarbon gases," *Thin Solid Films*, vol. 63, no. 1, pp. 155–160, Oct. 1979, doi: 10.1016/0040-6090(79)90117-2.

- [21] R. González-Luna, M. T. Rodrigo, C. Jiménez, and J. M. Martínez-Duart, “Deposition of silicon oxinitride films from hexamethyldisilazane (HMDS) by PECVD,” *Thin Solid Films*, vol. 317, no. 1–2, pp. 347–350, Apr. 1998, doi: 10.1016/S0040-6090(97)00650-0.
- [22] A. S. M. de Freitas, C. C. Maciel, J. S. Rodrigues, R. P. Ribeiro, A. O. Delgado-Silva, and E. C. Rangel, “Organosilicon films deposited in low-pressure plasma from hexamethyldisiloxane — A review,” *Vacuum*, vol. 194. Elsevier Ltd, Dec. 01, 2021. doi: 10.1016/j.vacuum.2021.110556.
- [23] F. Palumbo, C. lo Porto, F. Fracassi, and P. Favia, “Recent advancements in the use of aerosol-assisted atmospheric pressure plasma deposition,” *Coatings*, vol. 10, no. 5. MDPI AG, May 01, 2020. doi: 10.3390/COATINGS10050440.
- [24] A. Gurav, T. Kodas, T. Pluym, and Y. Xiong, “Aerosol processing of materials,” *Aerosol Science and Technology*, vol. 19, no. 4, pp. 411–452, Jan. 1993, doi: 10.1080/02786829308959650.
- [25] J. Mora, S. Maestre, V. Hernandis, and J. L. Todolí, “Liquid-sample introduction in plasma spectrometry,” *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 22, no. 3. Elsevier, pp. 123–132, Mar. 01, 2003. doi: 10.1016/S0165-9936(03)00301-7.
- [26] J. Profili, O. Levasseur, J. B. Blaisot, A. Koronai, L. Stafford, and N. Gherardi, “Nebulization of Nanocolloidal Suspensions for the Growth of Nanocomposite Coatings in Dielectric Barrier Discharges,” *Plasma Processes and Polymers*, vol. 13, no. 10, pp. 981–989, Oct. 2016, doi: 10.1002/ppap.201500223.
- [27] V. Ulevicius, K. Willeke, S. A. Grinshpun, J. Donnelly, X. Lin, and G. Mainelis, “Aerosolization of particles from a bubbling liquid: Characteristics and generator development,” *Aerosol Science and Technology*, vol. 26, no. 2, pp. 175–190, Jan. 1997, doi: 10.1080/02786829708965423.
- [28] M. Coppins, “The critical droplet size in a misty plasma In: 31st EPS Conference on Plasma Phys. London ECA Vol.28G, O-2.16,” Jun. 2004.
- [29] K. Takenaka and Y. Setsuhara, “Droplet-vaporization behavior during plasma-assisted mist chemical vapor deposition of zinc oxide films,” *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 28, no. 6, Jun. 2019, doi: 10.1088/1361-6595/ab2703.

- [30] D. Ogawa, I. Saraf, A. Sra, R. Timmons, M. Goeckner, and L. Overzet, "The direct injection of liquid droplets into low pressure plasmas," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 27, no. 2, pp. 342–351, Mar. 2009, doi: 10.1116/1.3081965.
- [31] A. Michau *et al.*, "Chromium carbide growth by direct liquid injection chemical vapor deposition in long and narrow tubes, experiments, modeling and simulation," *Coatings*, vol. 8, no. 6, Jun. 2018, doi: 10.3390/coatings8060220.
- [32] M. Vervaele *et al.*, "Development of a new direct liquid injection system for nanoparticle deposition by chemical vapor deposition using nanoparticle solutions," *Review of Scientific Instruments*, vol. 87, no. 2, Feb. 2016, doi: 10.1063/1.4940937.
- [33] G. Dingemans, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Plasma-enhanced chemical vapor deposition of aluminum oxide using ultrashort precursor injection pulses," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 9, no. 8, pp. 761–771, Aug. 2012, doi: 10.1002/ppap.201100196.
- [34] E. Tomasella, L. Thomas, M. Dubois, and C. Meunier, "Structural and mechanical properties of aC: H thin films grown by RF-PECVD," *Diamond and related materials*, vol. 13, no. 9, pp. 1618–1624, 2004, doi: 10.1016/j.diamond.2004.01.017
- [35] A. Canillas *et al.*, "Spectroscopic ellipsometric study of tetrahedral amorphous carbon films: optical properties and modelling," *Diamond and Related Materials*, vol. 10, no. 3–7, pp. 1132–1136, Mar. 2001, doi: 10.1016/S0925-9635(00)00551-3.
- [36] S. Gupta, B. R. Weiner, and G. Morell, "Spectroscopic ellipsometry studies of nanocrystalline carbon thin films deposited by HFCVD," *Diamond and Related Materials*, vol. 10, no. 11, pp. 1968–1972, Nov. 2001, doi: 10.1016/S0925-9635(01)00387-9.
- [37] J. Fontanella, R. L. Johnston, J. H. Colwell, and C. Andeen, "Temperature and pressure variation of the refractive index of diamond," *Applied Optics*, vol. 16, no. 11, p. 2949, Nov. 1977, doi: 10.1364/AO.16.002949.
- [38] J. Zhu, J. Han, X. Han, S. Meng, A. Liu, and X. He, "Optical properties of amorphous diamond films evaluated by non-destructive spectroscopic ellipsometry," *Opt Mater (Amst)*, vol. 28, no. 5, pp. 473–479, 2006, doi: 10.1016/j.optmat.2005.04.008.

- [39] M. Śmietana, M. Dudek, M. Koba, and B. Michalak, “Influence of diamond-like carbon overlay properties on refractive index sensitivity of nano-coated optical fibres,” *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 210, no. 10, pp. 2100–2105, Oct. 2013, doi: 10.1002/pssa.201300059.
- [40] F. Piazza, D. Grambole, D. Schneider, C. Casiraghi, A. C. Ferrari, and J. Robertson, “Protective diamond-like carbon coatings for future optical storage disks,” in *Diamond and Related Materials*, Mar. 2005, vol. 14, no. 3–7, pp. 994–999. doi: 10.1016/j.diamond.2004.12.028.
- [41] D. P. Dowling, K. Donnelly, M. Monclus, and M. McGuinness, “The use of refractive index as a measure of diamond-like carbon film quality,” *Diamond and Related Materials*, vol. 7, no. 2–5, pp. 432–434, Feb. 1998, doi: 10.1016/S0925-9635(97)00233-1.
- [42] K. J. Clay, S. P. Speakman, N. A. Morrison, N. Tomozeiu, W. I. Milne, and A. Kapoor, “Material properties and tribological performance of rf-PECVD deposited DLC coatings,” *Diamond and Related Materials*, vol. 7, no. 8, pp. 1100–1107, Aug. 1998, doi: 10.1016/S0925-9635(98)00159-9.
- [43] D. Jakubczyk *et al.*, “Evaporation of Micro-Droplets: the ‘Radius-Square-Law’ Revisited,” *Article in Acta Physica Polonica Series*, vol. 122, no. 4, Aug. 2012, [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/231338223>
- [44] E. Periasamy Ravindran and J. Davis, “Multicomponent evaporation of single aerosol droplets,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 85, no. 1, pp. 278–288, Jan. 1982, doi: 10.1016/0021-9797(82)90256-9.
- [45] J. 1973- Wilms, “Evaporation of multicomponent droplets,” 2005.
- [46] T. Sadek, G. Carnide, M. L. Kahn, R. Clergereaux, and L. Stafford, “Electrical and optical characterization of a capacitively-coupled RF plasma with a pulsed argon gas injection - in preparation,” 2022.

Pour compléter cet article et les résultats obtenus, il est important de rajouter que les films obtenus sont plus poreux (faible densité) ou plus polymérisés avec une quantité plus importante d'hydrogène dans les couches en présence d'aérosol contenant plus de précurseurs liquide. Cela est certainement dû au fait que le film type DLC évolue à un film polymérique quand l'énergie des ions diminue, à savoir lorsque la fréquence f ou le t_{liq} augmente.

De plus, concernant la caractérisation des couches minces déposées, le modèle éllipsométrique utilisé n'est pas le plus adapté. Le modèle Forouhi-Bloomer est spécialisé dans les matériaux semi-conducteurs pour un environnement diamant dans le vide. Cependant, les couches DLC ne sont pas considéré comme du diamant au niveau de la fonction diélectrique. Un modèle plus adéquat serait le modèle Jellison-Modine [81]. Pour compléter ces résultats, des mesures de FTIR ont été réalisées mais les couches ne nous ont pas permis d'observer une quelconque signature d'élément pour juger de la structure des films de carbone (probablement amorphe de type a :CH, CxHy...) car leur temps de vieillissement a entraîné une dégradation des couches. Pour de meilleurs résultats, les mesures FTIR et/ou RAMAN sont à effectuer directement après les dépôts.

[81]

Chapitre 4 – Aerosol-Assisted plasma deposition of nanocomposite thin films

1) Introduction

Dans cette partie, un compte-rendu de conférence (avec arbitrage par les pairs) a été présenté à la 22^{ème} conférence internationale de nanotechnologie, IEEE-Nano, en juin 2022 à Palma de Majorque. L'injection d'aérosol est utilisée pour effectuer des dépôts de couches minces par plasma. Des films nanocomposites sont formés à partir d'une injection pulsée d'une solution colloïdale dans un plasma à basse pression. L'effet des paramètres d'injection de l'aérosol sur le bilan de matière est exploré. La solution colloïdale est composée d'une solution de pentane contenant des nanoparticules d'oxydes de zinc. Comme dans le chapitre précédent, le DLI est utilisé avec le réacteur à plasma RF capacitif comme présenté au chapitre 2 et une série de dépôts par PE-CVD sont réalisés. Des mesures TEM permettent d'obtenir un aperçu de la distribution en taille des nanoparticules dans les films. Les mesures de profilométrie et de spectroscopie infrarouge donnent un aperçu des caractéristiques physico-chimiques des couches déposées. Enfin, les mesures sur l'influence du débit d'injection liquide en fonction de la fréquence d'injection ou du t_{liq} sont analysées du point de vue du bilan de matière du procédé. Ici, les contributions des auteurs sont les mêmes que celles décrites dans l'article de la section précédente.

2) Aerosol-Assisted plasma deposition of nanocomposite thin films

C. Simonnet, D. Parmar, V. Pozsgay, M. Feron, G. Carnide, M.L. Kahn, L. Stafford and R. Clergereaux

Aerosol-Assisted plasma deposition of nanocomposite thin films

Abstract— Aerosol injection is an appealing method for plasma thin film deposition. It enables to use liquids as well as dispersions independently on their characteristics. Here, nanocomposite thin films are formed by pulsed injection of a colloidal solution in low-pressure plasma. We discuss the effects of pulsed aerosol injection parameters on the balance of matter.

INTRODUCTION

Plasma enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD) enables to form a lot of different materials in thin film relevant for various applications [1,2]. The coating is obtained from precursors, generally injected as gases, that dissociate and ionize in the plasma phase.

For few decades, vapors of liquid precursors are used. It breaks down a few technological barriers. For example, the injection of organosilicon precursors resolved the problems of powdering and security purposes frequently reported in silane-based processes [3]. In addition, while salts introduce contaminating heteroatoms (chloride, fluoride, etc.), organometallic molecules enable to form various thin films based, for example, on organosilicon [4], silica [5], organotitanium [6], zirconia [7], etc.

*Research are performed in the frame of the international research network (IRN NMC) between CNRS-France and Université de Montréal-Québec.

C. Simonnet is with université de Montréal and de Toulouse – Laplace in the frame of the international master “Sciences and Technologies of Plasma”.

D. Parmar, V. Pozsgay, M. Feron and R. Clergereaux are with the Laplace, Université de Toulouse, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France. G. Carnide, M.L. Kahn are with the LCC-CNRS, 205 route de Narbonne, F-31000 Toulouse, France. L. Stafford is with the department of physics, université de Montréal, av Thérèse Lavoie Roux 1375, QC, H2V 0B3, Canada.

However, liquid precursors need to be volatile and stable. Indeed, to ensure an efficient injection and deposition process, the molecules should have a vapor pressure of several Pa at room temperature or at temperatures below its decomposition temperature [8]. Injecting precursors as vapors thus limits the range of possibilities.

An alternative deal with aerosol-assisted processes. Indeed, aerosols can be formed from liquids whatever their thermodynamic properties with an accurate flow control [9]. In addition, it is possible to inject various liquid precursors or solutions such as liquid mixtures or colloidal solutions, a key point to form nanocomposite thin films [10]. Here, we report nanocomposite thin film plasma deposition with a pulsed injection of colloidal solution as an aerosol. It aims to discuss the effects of pulsed injection parameters on the balance of matter. Indeed, while the number of nanoparticles injected in the plasma is directly controlled by the liquid flow rate, the matrix deposition does not really change with the liquid flow rate. It leads to an increase of the volume fraction of nanoparticles in the nanocomposite thin films. Injection parameters can then control the film structure and, consequently, properties.

MATERIAL AND METHODS

A. Preparation of the colloidal solution

Colloidal solutions consisted in pentane solutions with preformed zinc oxide nanoparticles (ZnO) - the average diameter of the NP is about 6 nm [11]. Inside a glovebox, ZnO nanoparticles (0.025 mol.L^{-1}) was added to 15 mL of pentane with 1 g (15 molar equivalent of ligand to the nanoparticles content) of dodecylamine (DDA) used as ligands. It was obtained by manually stirring until a homogenous solution appeared and poured in a Fisher Porter flask. The solution contains $2 \cdot 10^{18}$ nanoparticles.L⁻¹.

B. Aerosol-assisted plasma process

A lot of method can be used to inject aerosols as, for example, nebulization. However, it injects continuously droplets in the process affecting the behavior of the discharge. Here, we injected in a pulsed mode using the Direct Liquid Injection (DLI) device from Kemstream Inc. (Atokit injection-atomizer) [12].

The Fisher Porter flask containing the colloidal solution was connected to the DLI, the carrier gas being argon (Figure 1.a). The DLI device was plugged to the shower electrode of an asymmetric

radiofrequency (13.56 MHz) plasma reactor. Plasma is ignited at a working pressure of 0.4 mbar in the steady state and a power (using a Cesar Power Supply) of 100 W injected to the bottom electrode. The reflected power was minimized with less than 1% using an impedance matchbox.

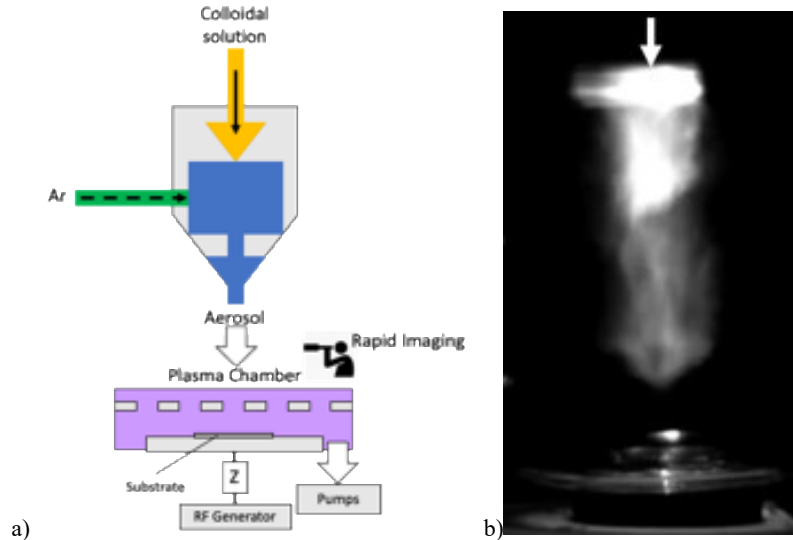


Figure 1. a) schematic of the set-up and b) image of the colloidal solution aerosol (screenshot of rapid images).

Aerosols are injected for different pulsed injection conditions defined by the liquid injector opening time, t_{liq} , the output injector opening time, t_{out} , and the pulsed injection frequency, f – they will be defined in the following by the set of parameters (t_{liq}, t_{out}, f) . Aerosols are characterized by the blue (450 nm) LED light intensity backscattered by the droplets and recorded with a high acquisition frame rate (3000 fps) camera (Photron APX RS 3000) equipped with a Nikkor lens (55 mm, 2.8) and a macro extension tube (Figure 1.b).

C. Nanocomposite thin film characterization

Silicon wafers and copper grids are positioned on the bottom electrode and used as samples for nanocomposite thin films deposition. While the silicon samples enable to measure the thickness of the films (using a profilometer), the grids are used to characterize the nanoparticles size using TEM - HRTEM (JEOL JEM1011 at 100 kV, JEOL JEM 2100F at 200kV and JEM-ARM200F at 200kV from ‘Centre de microcaractérisation Raimond Castaing’). The sizes (for more than 200 nanoparticles) were characterized on magnified TEM images by two perpendicular sizes, noted d_1 and d_2 , with ImageJ [free software: <https://imagej.nih.gov/ij/>]. They were further processed using the 2D size plot method developed by Zhao et al [13].

RESULTS

A. Aerosol-assisted plasma deposition of nanocomposite thin films

The colloidal solution is injected in the plasma in a pulsed injection mode set at ($t_{liq} = 5$ ms, $t_{out} = 10$ ms, $f = 1$ Hz). The aerosol consists in a fog of droplets as observed from the light backscattering recorded by rapid imaging (Figure 1.b). Considering Mie theory, it suggests that droplet size is in the micrometer range, i.e. that it contains up to 10^6 nanoparticles of 6 nm in diameter.

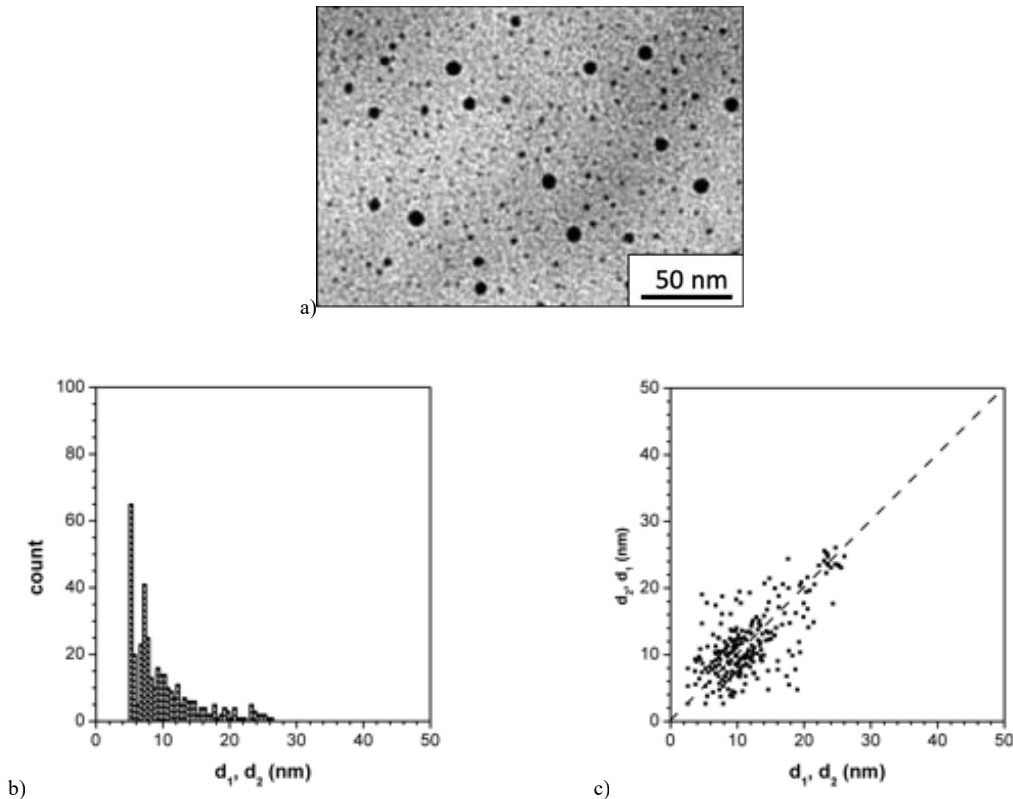


Figure 2. a) Typical TEM image of a nanocomposite thin film (TEM) deposited in the conditions ($t_{liq} = 5$ ms, $t_{out} = 10$ ms, $f = 1$ Hz). The nanoparticle size distribution and the 2D-plot are reported in b) and c), respectively.

Sprayed in the RF plasma, it enables to deposit a nanocomposite thin film. As observed on the TEM image reported in Figure 2.a, the nanoparticles are homogeneously dispersed in the matrix. Though their average size is of about 7 nm, Figure 2.b shows that the size distribution is larger. This process is generally related to nanoparticles aggregation in the droplets. The latter is in good agreement with the symmetry of the 2D-plots (Figure 2.c). Indeed, the particles are isotropic suggesting that aggregation occurs in the droplet [14].

Figure 3.a reports the time evolution of the thickness measured for different deposition times. The linear shape highlights that the process is homogeneous with a constant deposition rate at about

10 nm.min⁻¹, the matrix consisting in a hydrocarbon-based matrix as shown by the IR spectra reported in Figure 3.b.

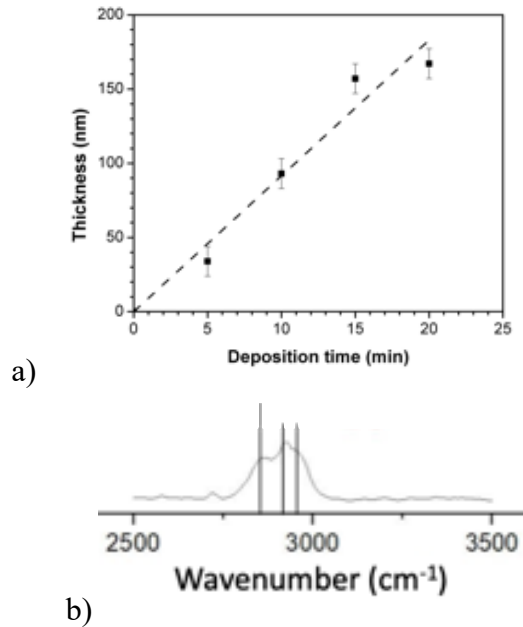


Figure 3. a) evolution of the film thickness with the deposition time. The deposition rate is found in the 10 nm.min⁻¹ range. b) FTIR spectra of the deposited film.

The signatures of the different types of hydrocarbon bonds characteristic of the DLC layers are observed, 3000 cm⁻¹ (sp²-CH), 2970 cm⁻¹ (sp³-CH₃), 2920 cm⁻¹ (sp³-CH and sp³-CH₂(asy)) then 2850 cm⁻¹ (sp³-CH₂(sym)).

Hence, pulsed injection of the colloidal solution based on ZnO nanoparticles dispersed in pentane lead to the plasma deposition of a nanocomposite thin film based on ZnO nanoparticles embedded in a hydrocarbon matrix with a volume fraction of few %vol. To tune the composition, the roles of two injection parameters, namely the injection frequency (f) and the liquid injection time (t_{liq}) on the balance of matter are studied in the following.

B. Role of the injection frequency

The liquid flow rate and, consequently, the number of injected nanoparticles are determined by measuring the time needed to spray a given volume of liquid. It is reported in Figure 4.a for different injection frequency (squares).

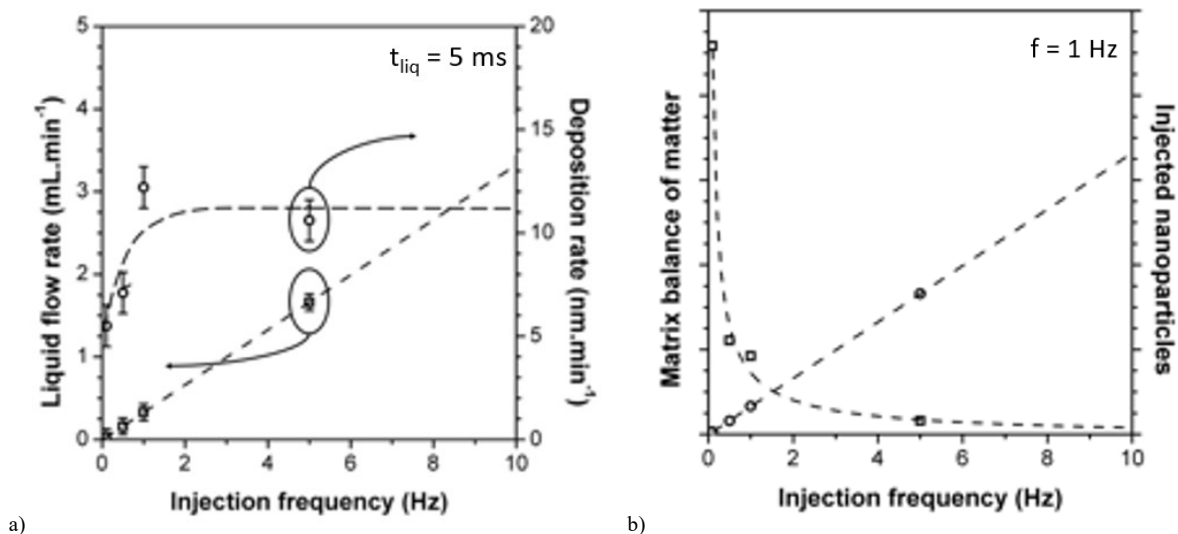


Figure 4. a) evolution of the liquid flow rate (squares) and the film deposition rate (circles) with the injection frequency. The balance of matter defined as the volume ratio of the deposited layer and of the liquid injected and the number of injected nanoparticles are reported in b).

The volume of liquid injected per pulse does not really change for the different conditions investigated. Hence, the liquid flow rate is only proportional to the injection frequency. It implies that the number of nanoparticles injected in the plasma reactor increases linearly with the injection frequency (Figure 4.b).

Using the same method as reported in Figure 3.a, the deposition rate increases with the injection frequency (circles in Figure 4.a). In agreement with the injection of a larger amount of matter, the deposition rate increase with the frequency up to a saturation. It means that the liquid flow rate does not affect the deposition rate as the number of injected nanoparticles. Such behavior can be explained on the basis of competition between (1) the formation of the matrix by adsorption of radicals leading to film growth and (2) etching/sputtering of the film leading to film depletion. In a fixed condition, it would suggest that two mechanisms compensate each other.

However, with the injection frequency, the working pressure also changes: from 0.1 to 5 Hz, the base pressure increases by a factor 10. It consequently affects the plasma behavior, especially, the self-bias voltage and, then, the ion bombardment. Hence, ions must not control the deposition process. It means that the deposition kinetics is not limited by the quantity of matter but by the energy transferred to the precursor: as the plasma phase is saturated in precursors, the collisions and then the formation and the deposition of reactive species on the substrate are then limited. Hence,

the nanoparticles volume fraction in the nanocomposite thin film can increase due to a less efficient balance of matter for the matrix deposition.

C. Role of the liquid opening time

Using the previous method, the liquid flow rate and, consequently, the number of injected nanoparticles are determined by measuring the time needed to spray a given volume of liquid. It is reported in Figure 5.a for different liquid opening times (squares).

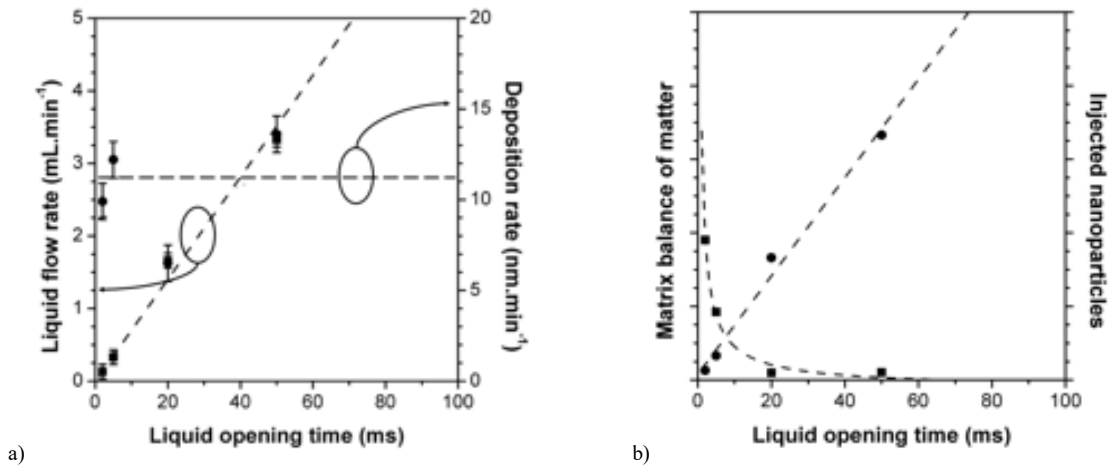


Figure 5. a) evolution of the liquid flow rate (squares) and the film deposition rate (circles) with the liquid opening time. The balance of matter defined as the volume ratio of the deposited layer and of the liquid injected and the number of injected nanoparticles are reported in b).

Here, the liquid flow rate and, consequently, the number of injected nanoparticles increase proportionally to the liquid opening times (Figure 5.). However, in contrast with the injection frequency, the deposition rate is quite independent on the quantity of liquid. This behavior is in good agreement with the previous discussion: the deposition kinetics is not limited by the quantity of matter but by the energy transferred to the precursor. Hence, the nanoparticles volume fraction in the nanocomposite thin film becomes more important by changing the opening time than with the injection frequency.

DISCUSSION

We assumed that nanocomposite thin films composition from our aerosol assisted plasma process highly depends on the injection parameters: while the deposition rate tends to a saturation value at higher times or frequency, the number of nanoparticles is expected to increase linearly with both parameters. It may be true if the droplets injected in the plasma are still similar: indeed, misty

plasmas are complex, the droplets can contribute to the plasma behavior (attachment, EEDF, etc.) and then modify the plasma process.

To emphasize the effect of injection parameters on the droplet size, the scattered light intensity (as obtained from Figure 1.b) is compared to the liquid flow rate, i.e. to the total volume of liquid injected. Considering Mie scattering, as both parameters are direct function a direct function of the number and the average volume (i.e. radius) of the droplets, they must be proportional. However, Figure 5 reports a non-linear variation suggesting that the size of the droplets increases with the liquid opening time. It thus must affect the final balance of matter.

CONCLUSION

Nanocomposite thin films are formed in a pulsed aerosol-assisted plasma process. The nanoparticles of the colloidal solution are found homogeneously dispersed in the matrix though some of them are deposited aggregated. Injection parameters such as the liquid opening time and the injection frequency are affected the global process and the final process as long as the droplet size does not increase.

References

- [1] L. Martinu and D. Poitras, "Plasma deposition of optical films and coatings: A review," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 18, no. 6, pp. 2619–2645, 2000.
- [2] B. D. Ratner, "Plasma deposition for biomedical applications: a brief review," *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, vol. 4, no. 1, pp. 3–11, 1993.
- [3] M. Loboda, J. Seifferly, C. Grove, and R. Schneider, "Safe precursor gas for broad replacement of SiH₄ in plasma processes employed in integrated circuit production," *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 447, 1996.
- [4] P. Supiot *et al.*, "Growth and modification of organosilicon films in PECVD and remote afterglow reactors," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 3, no. 2, pp. 100–109, Feb. 2006, doi: 10.1002/ppap.200500154.
- [5] A. Bousquet, V. Bursikova, A. Gouillet, A. Djouadi, L. Zajickova, and A. Granier, "Comparison of structure and mechanical properties of SiO₂-like films deposited in O₂/HMDSO

- pulsed and continuous plasmas,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 22–23, pp. 6517–6521, 2006.
- [6] Y. Gazal, C. Chazelas, C. Dublanche-Tixier, and P. Tristant, “Contribution of optical emission spectroscopy measurements to the understanding of TiO₂ growth by chemical vapor deposition using an atmospheric-pressure plasma torch,” *Journal of Applied Physics*, vol. 121, no. 12, p. 123301, 2017.
- [7] R. Cozzolino, Y. Segui, and P. Raynaud, “Characterization of ZrO_xCyHz thin films deposited by MMP–DECR reactor using Zirconium Tert-Butoxide/O₂ mixture,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, pp. S198–S203, 2011.
- [8] H. Suhr *et al.*, “Plasma CVD using organometallic compounds,” *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 50, no. C5, pp. C5-739, 1989.
- [9] F. Palumbo, C. Lo Porto, F. Fracassi, and P. Favia, “Recent advancements in the use of aerosol-assisted atmospheric pressure plasma deposition,” *Coatings*, vol. 10, no. 5, p. 440, 2020.
- [10] M. Mitronika, A. Granier, A. Goullet, and M. Richard-Plouet, “Hybrid approaches coupling sol–gel and plasma for the deposition of oxide-based nanocomposite thin films: a review,” *SN Applied Sciences*, vol. 3, no. 6, pp. 1–23, 2021.
- [11] M. Monge, M. L. Kahn, A. Maisonnat, and B. Chaudret, “Room-Temperature Organometallic Synthesis of Soluble and Crystalline ZnO Nanoparticles of Controlled Size and Shape,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, no. 43, pp. 5321–5324, 2003.
- [12] C. Vahlas, H. Guillon, F. Senocq, B. Caussat, and S. Bonnafous, “Solvent free method for intense vaporization of solid molecular and inorganic compounds,” *Gases & Instrumentation*, pp. 8–11, 2009.
- [13] Z. Zhao *et al.*, “Importance of the Correlation between Width and Length in the Shape Analysis of Nanorods: Use of a 2D Size Plot To Probe Such a Correlation,” *Chemistry – A European Journal*, vol. 22, no. 35, pp. 12424–12429, Aug. 2016, doi: 10.1002/chem.201601837.
- [14] J. Profili, O. Levasseur, J.-B. Blaisot, A. Koronai, L. Stafford, and N. Gherardi, “Nebulization of nanocolloidal suspensions for the growth of nanocomposite coatings in dielectric barrier discharges,” *Plasma Processes and Polymers*, vol. 13, no. 10, pp. 981–989, 2016.

- [15] D. Mitev, E. Radeva, D. Peshev, M. Cook, and L. Peeva, "PECVD polymerised coatings on thermo-sensitive plastic support," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, vol. 682, no. 1, p. 012014.
- [16] D. Mitev *et al.*, "PECVD modification of nano & ultrafiltration membranes for organic solvent nanofiltration," *Journal of Membrane Science*, vol. 548, pp. 540–547, 2018.
- [17] R. Clergereaux, D. Escaich, S. Martin, P. Raynaud, and F. Gaillard, "Carbon layer as a new material for optics," in *New Materials for Microphotonics*, vol. 817, J. H. Shin, M. Brongersma, C. Buchal, and F. Priolo, Eds. 2004, pp. 167–172.
- [18] R. Clergereaux, D. Escaich, I. S. de Larclause, B. Bernecker, and P. Raynaud, "Plasma deposition of carbon layer: Correlations between plasma parameters, film structure and properties," *Diamond and Related Materials*, vol. 15, no. 4–8, pp. 888–892, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.diamond.2005.10.028.

Conclusion et perspectives

Le but de ce mémoire était d'étudier l'impact de l'injection pulsée d'un aérosol sur un procédé de dépôt par PE-CVD. Tout d'abord, une campagne de mesures d'imagerie a été effectuée pour sélectionner sept conditions d'injection afin d'étudier l'influence de la fréquence d'injection et du t_{liq} sur la composition de l'aérosol. Puis, les mesures d'imagerie rapide des aérosols à basse pression ont permis d'obtenir des informations sur l'aérosol composé d'argon et de pentane, telles que : sa forme et sa propagation dans un tube. Les images prises avec la caméra rapide ont été traitées par un code Matlab. L'intensité diffusée par les gouttes de l'aérosol a été calculée et nous a informés sur la composition en taille des gouttes dans l'aérosol injecté.

Le procédé de PE-CVD couplé à un système d'injection pulsée d'aérosol a permis de synthétiser des couches minces carbonées de type DLC dans un premier temps. La mesure de la variation de la pression dans l'enceinte et de la tension d'auto-polarisation durant le procédé nous a renseigné sur le fonctionnement du plasma en présence d'un aérosol d'argon et de pentane.. En fonction de la condition sélectionnée, le plasma fractionne les molécules de l'aérosol et ainsi permet aux espèces réactives de se déposer en surface d'un substrat. Le dépôt est plus ou moins quantitatif suivant les paramètres de l'injecteur choisi. En effet, si l'on augmente la proportion de liquide par pulse, les molécules de précurseur sont moins nombreuses à être fractionnées dans le plasma. La quantité de radicaux se déposant sur la surface de l'échantillon est diminuée et le dépôt est moins efficace. À l'aide de mesures d'indice optique, un bilan de matière déposée sur la couche est calculé, laissant apparaître un meilleur dépôt pour une faible injection de liquide à basse fréquence.

Une étude similaire a été ensuite réalisée en utilisant une solution contenant des organométalliques afin de doper des couches minces en atomes métalliques. Du dicyclohexyl de zinc dilué dans du pentane a été injecté dans le procédé de dépôt PE-CVD. L'imagerie rapide de l'injection de la solution colloïdale dans le tube est encore réalisée. Des résultats de distribution en taille et de répartition dans la matrice des nanoparticules sont exploités. Dans ce contexte, la vitesse de dépôt calculée à partir de l'épaisseur des couches déposées permet d'étudier ici aussi, l'impact de la condition d'injection sur la nature du dépôt.

L'utilisation d'un spectromètre optique avec des mesures intégrées dans le temps dans cette configuration ne nous a pas permis de conclure sur l'impact de l'aérosol sur l'émission des raies du plasma RF et donc sur l'évolution temporelle de ses propriétés fondamentales. Pour la suite des travaux, en s'appuyant sur les contributions de Thibault Sadek [32] pour des pulses d'argon dans un plasma RF d'argon, il serait intéressant de pousser les analyses plus loin. Dans ce contexte, en fin de mémoire, nous avons entamé des mesures de spectroscopie d'émission optique sur un plasma micro-onde couplé à un DLI comme le montre la Figure 25.

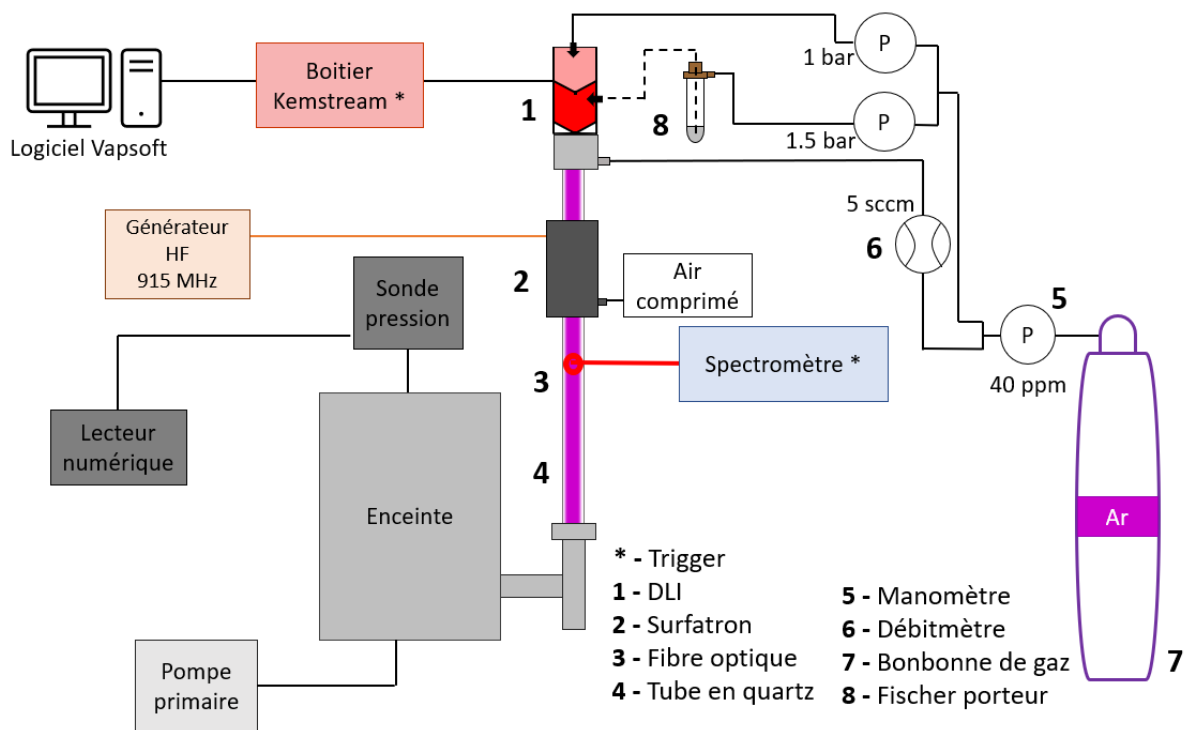


Figure 25 Schéma du montage expérimental du plasma d'onde de surface couplé au réacteur injecteur.

Ici, une enceinte en acier inoxydable est maintenue à basse pression à l'aide d'une pompe sèche type PFEIFFER Vacuum. Une sonde de pression Baratron calibrée pour 1 Torr maximum, mesure la pression dans l'enceinte et un multimètre 34401A affiche la pression en temps réel, celle-ci est d'environ 200 mTorr avant l'allumage du plasma. Un tube en quartz d'environ 50 cm de long et 30 mm de diamètre, est fixé à l'enceinte et dans lequel est allumé le plasma. Une bonbonne d'argon est reliée à un manomètre et un débitmètre permet de réguler un flux d'argon continu à 5

sccm dans le tube en quartz. Un surfatron permet de propager une onde de surface générée par un générateur HF à 915 MHz de la marque SAIREM. Une puissance de 80 W est fixée au générateur pour l'ensemble des mesures effectuées, on note une puissance moyenne réfléchie de 7 W. Le réacteur injecteur de la marque KEMSTREAM, contrôlé par le logiciel Vapsoft, est fixé à une pièce adaptatrice reliant le DLI et le tube. Cette pièce permet de minimiser les pertes de charges entre la sortie de l'injecteur de 40 mm de diamètre et le tube de 30 mm de diamètre. De plus, une pièce en plastique en forme de coupole est fixée en sortie de l'injecteur. Celle-ci permet d'optimiser ce système, de diminuer au maximum les pertes de charges liées à la géométrie de l'injecteur connecté au tube. Le DLI est alimenté en argon à 1 bar absolue avec un manomètre et alimenté en liquide par un Fischer Porter contenant la solution à injecter, le pentane. L'argon permet également de pousser le pentane dans le DLI à une pression de 1.5 bar contrôlée par un manomètre. Un spectromètre Isoplane synchronisé avec le DLI permet d'effectuer des mesures de spectroscopie d'émission optique en fonction du temps. La fibre optique est positionnée en face du plasma et à 1.5 cm au-dessous du surfatron.

Sur la Figure 26 a), on observe la variation temporelle de l'intensité des raies à 763 et 826 nm de l'argon en injectant soit Ar/Ar (pas de précurseur liquide, seulement de l'argon avec de l'argon) comme pour les travaux de Thibault Sadek [32], soit Ar/pentane (injection de liquide, de l'argon avec du pentane) comme dans ce travail. Lorsqu'on injecte Ar/Ar, l'intensité des raies augmente nettement pour atteindre un pic très rapidement en 10 ms, correspondant au $t_{\text{gaz}} = 10$ ms. L'apport d'atomes neutres d'argon augmente le nombre de collisions électrons-neutres, d'où la forte augmentation d'intensité. Après le pic d'intensité, on observe un plateau puis une diminution rapide de l'intensité jusqu'à sa valeur de départ, avant le pulse. On note une répartition de l'intensité plus élevée sur la raie à 763 nm que sur celle à 826 nm. On peut donc comprendre que la température électronique évolue fortement au cours du pulse [82]. En injection Ar/pentane, on observe une tendance différente. Tout d'abord, lors de l'injection de liquide, l'intensité diminue fortement au-dessous de la valeur de départ. Les pertes d'électrons par interactions avec les gouttes diminuent la proportion d'électrons disponibles prévus pour les interactions électrons-neutres conduisant à l'excitation des niveaux de l'argon et donc aux raies de l'argon mesurées. De plus la force de pression de l'aérosol déstabilise le plasma, sa longueur et sa forme diminuent dans le tube lors du pulse. S'en suit une augmentation progressive de l'intensité pour atteindre un pic bien inférieur à celui en injection Ar/Ar, et enfin une décroissance jusqu'à la valeur de départ. Lorsque

l'on augmente le t_{liq} , dans ces deux types d'injections on observe une diminution de l'intensité des raies. Dans le cas où le $t_{liq} = 50$ ms, en injection Ar/pentane, la décharge s'éteint et ne se rallume pas, au bout de quelques pulses seulement.

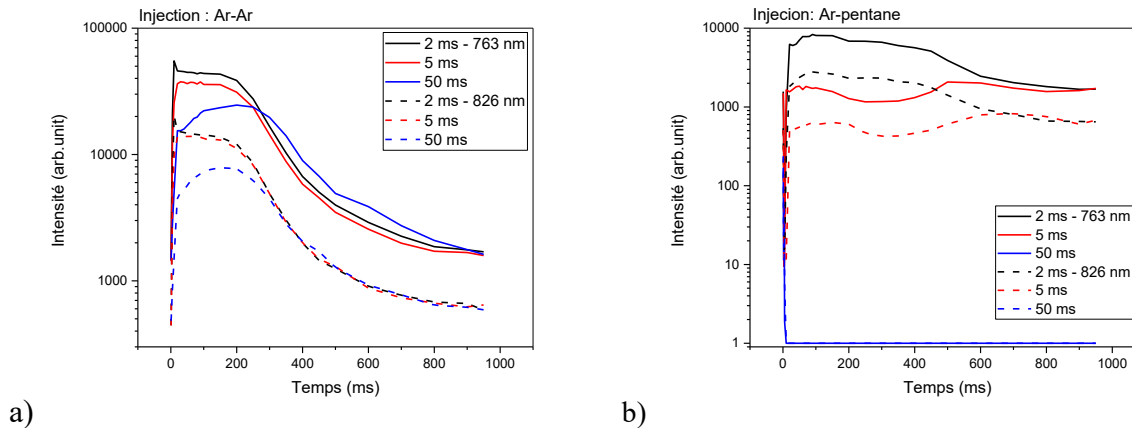
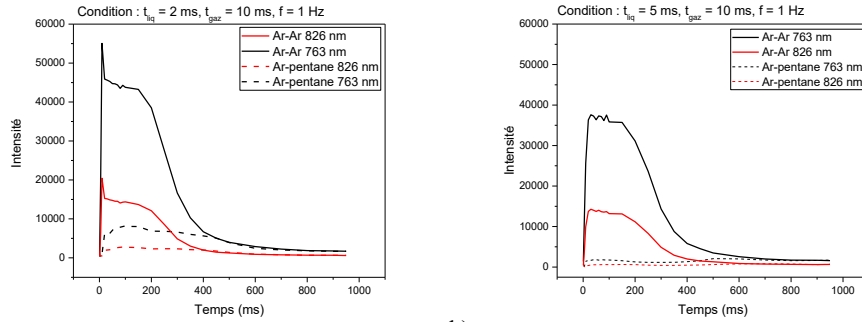


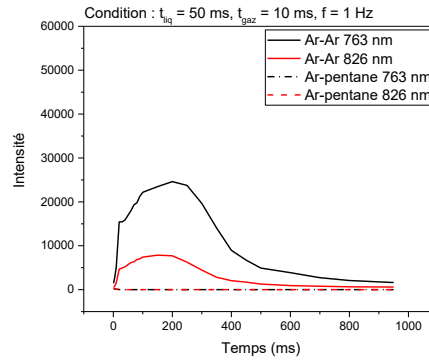
Figure 26. Évolution des raies de l'argon à 763 nm et 826 nm et pour plusieurs t_{liq} différents. a) Une injection d'aérosol Ar/Ar et b) une injection d'aérosol Ar/pentane.

Sur cette dernière Figure 29 a) et b), la variation des différentes raies montre qu'elles évoluent de la même manière durant les pulses si on compare les traits pleins et pointillés pour une même couleur. Cependant, l'intensité des raies suivant le t_{liq} est grandement différente, et observable par la représentation en semi-log des données. Le comportement des raies est différent en injection Ar/Ar et Ar/pentane, où on perd drastiquement en intensité à cause du pulse.



a)

b)



c)

Figure 27 Évolution de l'intensité des raies à 826 nm en rouge et 763 nm en noir en fonction du temps en ms pour un a) $t_{liq} = 2ms$, b) $t_{liq} = 5ms$ et c) $t_{liq} = 50ms$.

Avec des données résolues en temps dans des conditions pertinentes pour le dépôt de couches minces nanocomposites, il serait intéressant d'utiliser un modèle collisionnel-radiatif pour connaître la variation temporelle des densités et températures des électrons durant un pulse. Ce type de travaux pourrait nous permettre de faire des avancées importantes en physique des plasmas brumeux pour lesquels la littérature est peu documentée. En présence d'aérosols composés de gouttes et de nanoparticules, la situation devient évidemment encore plus complexe en combinant la physique des plasmas brumeux et poussiéreux.

Enfin, d'un point de vue des matériaux, comme les procédés basés sur les aérosols sont nouveaux, il reste beaucoup à faire pour explorer le plein potentiel de cette nouvelle technologie.

Références bibliographiques

- [1] V. M. Donnelly and A. Kornblit, "Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 31, no. 5, p. 050825, Sep. 2013, doi: 10.1116/1.4819316.
- [2] L. Martinu, O. Zabeida, and J. E. Klemberg-Sapieha, "Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Elsevier Inc., 2010, pp. 392–465. doi: 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00009-0.
- [3] Romina Charifou, "Optimisation des propriétés barrière de matériaux polymères par association avec des composés inorganiques pour des applications biomédicales : Influence des approches nanocomposites et dépôts de couches minces siliciées," 2013.
- [4] W. Polini and L. Sorrentino, "Adhesion of a protective coating on a surface of aluminium alloy treated by air cold plasma," *Int J Adhes Adhes*, vol. 27, no. 1, pp. 1–8, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2005.09.007.
- [5] Simon Gelin, "Dépôt de films d'oxyde de silicium par vaporisation sous vide : dynamique moléculaire et expériences," 2017.
- [6] W. Hoenlein *et al.*, "Carbon nanotube applications in microelectronics," *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, vol. 27, no. 4, pp. 629–634, Dec. 2004, doi: 10.1109/TCAPT.2004.838876.
- [7] R. K. Ghadai, K. Kalita, S. C. Mondal, and B. P. Swain, "PECVD process parameter optimization: towards increased hardness of diamond-like carbon thin films," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 33, no. 16, pp. 1905–1913, Dec. 2018, doi: 10.1080/10426914.2018.1512114.

- [8] D. D. Kumar, P. Kuppusami, G. S. Kaliaraj, S. S. Sana, and A. M. K. Kirubaharan, "Tribological Properties of Carbon-Based Coatings," in *Tribology and Characterization of Surface Coatings*, Wiley, 2022, pp. 115–137. doi: 10.1002/9781119818878.ch6.
- [9] H. Biederman and D. Slavínská, "Plasma polymer films and their future prospects," *Surf Coat Technol*, vol. 125, no. 1–3, pp. 371–376, Mar. 2000, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00578-2.
- [10] S. Aisenberg and R. W. Chabot, "Physics of Ion Plating and Ion Beam Deposition," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 10, no. 1, pp. 104–107, Jan. 1973, doi: 10.1116/1.1317915.
- [11] D. R. Mckenzie, "Tetrahedral bonding in amorphous carbon," 1996.
- [12] I. S. Bae, C. K. Jung, S. J. Cho, Y. H. Song, and J. H. Boo, "Characterization of organic polymer thin films deposited using the PECVD method," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 50, no. 6, pp. 1854–1857, 2007, doi: 10.3938/jkps.50.1854.
- [13] S. Bourbigot, M. le Bras, S. Duquesne, and M. Rochery, "Recent advances for intumescent polymers," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 289, no. 6, pp. 499–511, Jun. 25, 2004. doi: 10.1002/mame.200400007.
- [14] D. Caschera *et al.*, "Influence of PECVD parameters on the properties of diamond-like carbon films," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 12, pp. 4087–4091, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.01.197.
- [15] A. Erdemir and J. M. Martin, "Superior wear resistance of diamond and DLC coatings," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 22, no. 6, Elsevier Ltd, pp. 243–254, Dec. 01, 2018. doi: 10.1016/j.cossms.2018.11.003.
- [16] M. Huang, X. Zhang, P. Ke, and A. Wang, "Graphite-like carbon films by high power impulse magnetron sputtering," *Appl Surf Sci*, vol. 283, pp. 321–326, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.06.109.

- [17] J. Robertson, "Hard amorphous (diamond-like) carbons," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 21, no. 4, pp. 199–333, Jan. 1991, doi: 10.1016/0079-6786(91)90002-H.
- [18] M. Noh, Y. Kwon, H. Lee, J. Cho, Y. Kim, and M. G. Kim, "Amorphous carbon-coated tin anode material for lithium secondary battery," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 8, pp. 1926–1929, Apr. 2005, doi: 10.1021/cm0481372.
- [19] Simon Jeannot, "Développement de matériaux déposés par PECVD pour les interconnexions optiques dans les circuits intégrés par une approche 'back-end,'" 2006.
- [20] D. M. Mattox, "Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 7, no. 3, pp. 1105–1114, May 1989, doi: 10.1116/1.576238.
- [21] H. Suhr, A. Etspuler, E. Feurer, and S. Kraus, "Alloys prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD)," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 9, no. 2, pp. 217–223, Jun. 1989, doi: 10.1007/BF01054282.
- [22] M. L. Kahn, T. Cardinal, B. Bousquet, M. Monge, V. Jubera, and B. Chaudret, "Optical properties of zinc oxide nanoparticles and nanorods synthesized using an organometallic method," *ChemPhysChem*, vol. 7, no. 11, pp. 2392–2397, Nov. 2006, doi: 10.1002/cphc.200600184.
- [23] M. Stéphane Louisia, "Synthèse de catalyseurs bimétalliques supportés sur nanotubes de carbone dopés pour pile à combustible PEM," 2017.
- [24] L. Flandin, J. Y. Cavallé, G. Bidan, and Y. Brechet, "New nanocomposite materials made of an insulating matrix and conducting fillers: Processing and properties," *Polym Compos*, vol. 21, no. 2, pp. 165–174, Apr. 2000, doi: 10.1002/pc.10174.
- [25] D. v. Sviridov, "Chemical aspects of implantation of high-energy ions into polymeric materials," *Usp Khim*, vol. 71, no. 4, pp. 374–377, 2002, doi: 10.1070/rc2002v071n04abeh000710.

- [26] A. Trajkovska-Petkoska and I. Nasov, "Surface engineering of polymers: Case study: PVD coatings on polymers," *Zastita materijala*, vol. 55, no. 1, pp. 3–10, 2014, doi: 10.5937/ZasMat1401003T.
- [27] H. Suhr, A. Etspfler, E. Feurer, and S. Kraus, "Alloys Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)," 1989.
- [28] H. Suhr, "Applications and trends in plasma-enhanced organometallic chemical vapour deposition," *Surf Coat Technol*, vol. 49, no. 1–3, pp. 233–238, Dec. 1991, doi: 10.1016/0257-8972(91)90061-Z.
- [29] H. Suhr *et al.*, "PLASMA CVD USING ORGANOMETALLIC COMPOUNDS," *Journal de Physique Colloques*, vol. 50, no. C5, 1989, doi: 10.1051/jphyscol:1989589i.
- [30] G. Carnide, "Procédé de dépôt couplant un réacteur-injecteur et un plasma basse pression : vers le dépôt de couches minces multifonctionnelles pour l'aéronautique," 2019.
- [31] A. Gurav, T. Kodas, T. Pluym, and Y. Xiong, "Aerosol processing of materials," *Aerosol Science and Technology*, vol. 19, no. 4, pp. 411–452, Jan. 1993, doi: 10.1080/02786829308959650.
- [32] Thibault Sadek, "Caractérisation d'un plasma radiofréquence d'argon avec injection pulsée de gaz en vue d'une application au dépôt de couches minces nanocomposites." 2019.
- [33] P. Ragesh, V. Anand Ganesh, S. v. Nair, and A. S. Nair, "A review on 'self-cleaning and multifunctional materials,'" *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 36. Royal Society of Chemistry, pp. 14773–14797, Sep. 28, 2014. doi: 10.1039/c4ta02542c.
- [34] H. Matsumura and H. Tachibana, "Amorphous silicon produced by a new thermal chemical vapor deposition method using intermediate species SiF₂," *Appl Phys Lett*, vol. 47, no. 8, pp. 833–835, 1985, doi: 10.1063/1.96000.

- [35] Rodriguez Ruvalcaba J.R, B. Caussat, M. Hémati, and J. P. Couderc, "Extension du procédé de dépôt de silicium par CVD en lit fluidisé à des conditions opératoires peu conventionnelles: dépôts sur poudres poreuses et/ou sous pression réduite," 1998.
- [36] M. Amorim, R. Savio, H. Santiago, and M. Massi, "Recent Developments on Silicon Carbide Thin Films for Piezoresistive Sensors Applications," in *Silicon Carbide - Materials, Processing and Applications in Electronic Devices*, InTech, 2011. doi: 10.5772/20332.
- [37] H. Tan, D. Wang, and Y. Guo, "Thermal growth of graphene: A review," *Coatings*, vol. 8, no. 1. MDPI AG, Jan. 01, 2018. doi: 10.3390/coatings8010040.
- [38] C. Quiñonez, W. Vallejo, and G. Gordillo, "Structural, optical and electrochemical properties of TiO₂ thin films grown by APCVD method," *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 13. Elsevier B.V., pp. 4065–4071, Apr. 15, 2010. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.02.020.
- [39] S. Faÿ, J. Steinhauser, N. Oliveira, E. Vallat-Sauvain, and C. Ballif, "Opto-electronic properties of rough LP-CVD ZnO:B for use as TCO in thin-film silicon solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 24 SPEC. ISS., pp. 8558–8561, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2007.03.130.
- [40] G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher, and R. S. Ruoff, "Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method," *Chemistry of Materials*, vol. 10, no. 1, pp. 260–267, Jan. 1998, doi: 10.1021/cm970412f.
- [41] Jérôme Garnier, "Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method," 2009.
- [42] R. F. Bunshah and C. v. Deshpandey, "Plasma assisted physical vapor deposition processes: A review," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 3, no. 3, pp. 553–560, May 1985, doi: 10.1116/1.572993.

- [43] P. T. Dinh, "Synthèse et caractérisation de précurseurs de cuivre, or et iridium et études des dépôts de films métalliques correspondants par CVD pour des applications en microélectronique," 2007.
- [44] J. McMurran, J. Kouvetakis, and D. J. Smith, "Development of a low-temperature GaN chemical vapor deposition process based on a single molecular source H₂GaN₃," *Appl Phys Lett*, vol. 74, no. 6, pp. 883–885, Feb. 1999, doi: 10.1063/1.123398.
- [45] G. A. Battiston, R. Gerbasi, A. Gregori, M. Porchia, S. Cattarin, and G. A. Rizzi, "PECVD of amorphous TiO thin films: effect of growth 2 temperature and plasma gas composition," 2000.
- [46] Z. Chen, P. Sana, J. Salami, and A. Rohatgi, "A Novel and Effective PECVD SiO₂/SiN Antireflection Coating for Si Solar Cells," *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 40, no. 6, pp. 1161–1165, 1993, doi: 10.1109/16.214744.
- [47] A. Piccirillo and A. L. Gobbi, "Physical-Electrical Properties of Silicon Nitride Deposited by PECVD on III–V Semiconductors," *J Electrochem Soc*, vol. 137, no. 12, pp. 3910–3917, Dec. 1990, doi: 10.1149/1.2086326.
- [48] T. G. Tessier, G. M. Adema, and I. Turlik, "Polymer dielectric options for thin film packaging applications," in *Proceedings - Electronic Components and Technology Conference*, 1989, pp. 127–134. doi: 10.1109/ecc.1989.77738.
- [49] C. Oshman, Q. Li, L.-A. Liew, and al -, "A compact 20 W c.w. CO₂ laser," 1970.
- [50] F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, and N. Gherardi, "Atmospheric pressure low temperature direct plasma technology: Status and challenges for thin film deposition," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 9, no. 11–12. pp. 1041–1073, Dec. 2012. doi: 10.1002/ppap.201200029.
- [51] N. Maître, S. Camelio, A. Barranco, T. Girardeau, and E. Breille, "Physical and chemical properties of amorphous hydrogenated carbon films deposited by PECVD

- in a low self-bias range," *J Non Cryst Solids*, vol. 351, no. 10–11, pp. 877–884, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2005.01.058.
- [52] W. S. Choi, J. Heo, I. Chung, and B. Hong, "The effect of RF power on tribological properties of the diamond-like carbon films," in *Thin Solid Films*, Mar. 2005, vol. 475, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 287–290. doi: 10.1016/j.tsf.2004.07.033.
- [53] B. Shokri, M. S. Yaghmaee, and A. Sarani, "On the plasma chemistry of CH₄-H₂-Ar system relevant to diamond deposition process by plasma enhanced chemical vapor deposition," in *Plasma Processes and Polymers*, 2009, vol. 6, no. SUPPL. 1. doi: 10.1002/ppap.200931005.
- [54] N. Fourches and G. Turban, "Influence of hydrocarbon gasses on PECVD a-C:H film deposition," *Plasmas Polym*, vol. 1, no. 1, pp. 47–64, Mar. 1996, doi: 10.1007/BF02532814.
- [55] J. Kratochvíl, A. Kuzminova, and O. Kylián, "State-of-the-art, and perspectives of, silver/plasma polymer antibacterial nanocomposites," *Antibiotics*, vol. 7, no. 3. MDPI AG, Sep. 01, 2018. doi: 10.3390/antibiotics7030078.
- [56] P. Favia, M. Vulpio, R. Marino, R. D'agostino, R. Pinto Mota, and M. Catalano, "Plasma-Deposition of Ag-Containing Polyethyleneoxide-Like Coatings," 2000. doi: 10.1023/A:1009517408368.
- [57] E. Sardella, P. Favia, R. Gristina, M. Nardulli, and R. d'Agostino, "Plasma-aided micro- and nanopatterning processes for biomedical applications," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 3, no. 6–7, pp. 456–469, Aug. 2006, doi: 10.1002/ppap.200600041.
- [58] J. Hopwood and F. Qian, "Mechanisms for highly ionized magnetron sputtering," *J Appl Phys*, vol. 78, no. 2, pp. 758–765, 1995, doi: 10.1063/1.360334.
- [59] V. Garofano, L. Stafford, B. Despax, R. Clergereaux, and K. Makasheva, "Cyclic evolution of the electron temperature and density in dusty low-pressure radio frequency plasmas with pulsed injection of hexamethyldisiloxane," *Appl Phys Lett*, vol. 107, no. 18, Nov. 2015, doi: 10.1063/1.4935030.

- [60] V. Garofano, R. Bérard, X. Glad, C. Joblin, K. Makasheva, and L. Stafford, "Time-resolved analysis of the precursor fragmentation kinetics in an hybrid PVD/PECVD dusty plasma with pulsed injection of HMDSO," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 16, no. 11, Nov. 2019, doi: 10.1002/ppap.201900044.
- [61] O. Kylián *et al.*, "Magnetron sputtering of polymeric targets: From thin films to heterogeneous metal/plasma polymer nanoparticles," *Materials*, vol. 12, no. 15, Aug. 2019, doi: 10.3390/ma12152366.
- [62] T. Peter, S. Rehders, U. Schürmann, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel, "High rate deposition system for metal-cluster/SiOxCy Hz-polymer nanocomposite thin films," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 15, no. 6, Jun. 2013, doi: 10.1007/s11051-013-1710-6.
- [63] L. Boufendi, A. Bouchoule, and T. Hbid, "Electrical characterization and modeling of a dust forming plasma in a radio frequency discharge," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 14, no. 2, pp. 572–576, Mar. 1996, doi: 10.1116/1.580147.
- [64] A. Bouchoule, A. Plain, L. Boufendi, J. P. Blondeau, and C. Laure, "Particle generation and behavior in a silane-argon low-pressure discharge under continuous or pulsed radio-frequency excitation," *J Appl Phys*, vol. 70, no. 4, pp. 1991–2000, 1991, doi: 10.1063/1.349484.
- [65] J. Winter and G. Gebauer, "Dust in magnetic confinement fusion devices and its impact on plasma operation," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 266–269, pp. 228–233, Mar. 1999, doi: 10.1016/S0022-3115(98)00526-1.
- [66] L. Boufendi and A. Bouchoule, "Particle nucleation and growth in a low-pressure argon-silane discharge," 1994. doi: 10.1088/0963-0252/3/3/004.
- [67] André Melzer *et al.*, *Lecture Notes in Physics 962*.
- [68] D. Vollath and D. v Szabó, "Coated nanoparticles: A new way to improved nanocomposites," 1999.

- [69] J. Mora, S. Maestre, V. Hernandis, and J. L. Todolí, "Liquid-sample introduction in plasma spectrometry," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 22, no. 3. Elsevier, pp. 123–132, Mar. 01, 2003. doi: 10.1016/S0165-9936(03)00301-7.
- [70] M. Coppins, "The critical droplet size in a misty plasma," in *31st EPS Conference on Plasma Phys. London ECA Vol.28G, O-2.16*, Jun. 2004.
- [71] K. Takenaka and Y. Setsuhara, "Droplet-vaporization behavior during plasma-assisted mist chemical vapor deposition of zinc oxide films," *Plasma Sources Sci Technol*, vol. 28, no. 6, Jun. 2019, doi: 10.1088/1361-6595/ab2703.
- [72] D. Ogawa, I. Saraf, A. Sra, R. Timmons, M. Goeckner, and L. Overzet, "The direct injection of liquid droplets into low pressure plasmas," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 27, no. 2, pp. 342–351, Mar. 2009, doi: 10.1116/1.3081965.
- [73] J. R. Moffat, K. Sefiane, and M. E. R. Shanahan, "Effect of TiO₂ nanoparticles on contact line stick-slip behavior of volatile drops," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 26, pp. 8860–8866, Jul. 2009, doi: 10.1021/jp902062z.
- [74] D. O. Kim, M. Pack, A. Rokoni, P. Kaneelil, and Y. Sun, "The effect of particle wettability on the stick-slip motion of the contact line," *Soft Matter*, vol. 14, no. 47, pp. 9599–9608, 2018, doi: 10.1039/c8sm02129e.
- [75] J. Profili, O. Levasseur, A. Koronai, L. Stafford, and N. Gherardi, "Deposition of nanocomposite coatings on wood using cold discharges at atmospheric pressure," *Surf Coat Technol*, vol. 309, pp. 729–737, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.10.095.
- [76] M. Mitronika *et al.*, "TiO₂-SiO₂nanocomposite thin films deposited by direct liquid injection of colloidal solution in an O₂/HMDSO low-pressure plasma," *J Phys D Appl Phys*, vol. 54, no. 8, Feb. 2021, doi: 10.1088/1361-6463/abc84d.
- [77] G. Beshkov, S. Lei, V. Lazarova, N. Nedev, and S. S. Georgiev, "IR and Raman absorption spectroscopic studies of APCVD, LPCVD and PECVD thin SiN films,"

Vacuum, vol. 69, no. 1–3, pp. 301–305, Dec. 2002, doi: 10.1016/S0042-207X(02)00349-4.

- [78] Y. Yun, “Analysis of nano-cluster formation in the PECVD process,” *Journal of the Korean Society of Marine Engineering*, vol. 37, no. 2, pp. 144–148, Mar. 2013, doi: 10.5916/jkosme.2013.37.2.144.
- [79] L. G. Hubert-Pfalzgraf and H. Guillon, “Trends in precursor design for conventional and aerosol-assisted CVD of high-Tc superconductors,” *Appl Organomet Chem*, vol. 12, no. 3, pp. 221–236, Mar. 1998, doi: 10.1002/(SICI)1099-0739(199803)12:3<221::AID-AOC693>3.0.CO;2-O.
- [80] Maria Mitronika, “Dépôt de couches minces de TiO₂-SiO₂ par association plasma et sol-gel : impact du procédé de dépôt et de la composition sur les propriétés, application à l’optique intégrée,” 2020.
- [81] G. E. Jellison and F. A. Modine, “Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region,” *Appl Phys Lett*, vol. 69, no. 3, pp. 371–373, Jul. 1996, doi: 10.1063/1.118064.
- [82] T. Sadek, G. Carnide, M. L. Kahn, R. Clergereaux, and L. Stafford, “Electrical and optical characterization of a capacitively-coupled RF plasma with a pulsed argon gas injection - in preparation,” 2022.