

## Introduction

De nombreux procédés plasmas produisent ou utilisent des poudres : 3 familles peuvent être définies :

- les plasmas froids poudreux,
- les plasmas de projection thermiques,
- l'ablation laser.

Bien que ces 3 familles de procédé soient très éloignées (du point de vue physique), les poudres immergées dans le plasma, selon les conditions expérimentales, vont être le lieu de réactions chimiques assez similaires. 3 exemples permettent d'illustrer ces propos.

### *Plasmas froids poussiéreux*

Bien que le phénomène soit connu depuis longtemps [1-3], la formation de poudres dans des plasmas de laboratoire reste un sujet d'importance. En effet, ces particules longtemps considérées, par exemple en microélectronique, comme une source de contamination des couches minces déposées ou gravées par procédés plasma [4-6] ouvrent vers de nouvelles applications remarquables [7, 8] : l'inclusion de particules de taille nanométrique ou micrométrique dans des couches minces – couches nanocomposites [9, 10] – a un grand potentiel en microélectronique [11, 12], pour le photovoltaïque [13, 14] ou en biotechnologie [15-17]. La plupart des études sur la formation de poudres en plasmas froids sont menées dans des décharges RF capacitives à basse pression [2, 18-21], les conditions expérimentales étant favorables aux mécanismes de formation de poudres [22, 23]. La Figure 1 montre le rôle de la gaine dans le confinement électrostatique des poudres : en confinant les espèces dans la décharge, on favorise les réactions chimiques et donc la croissance de poudres.

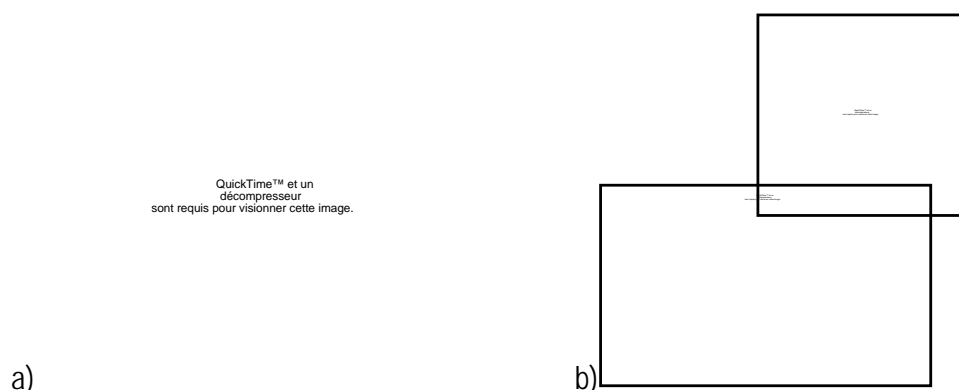


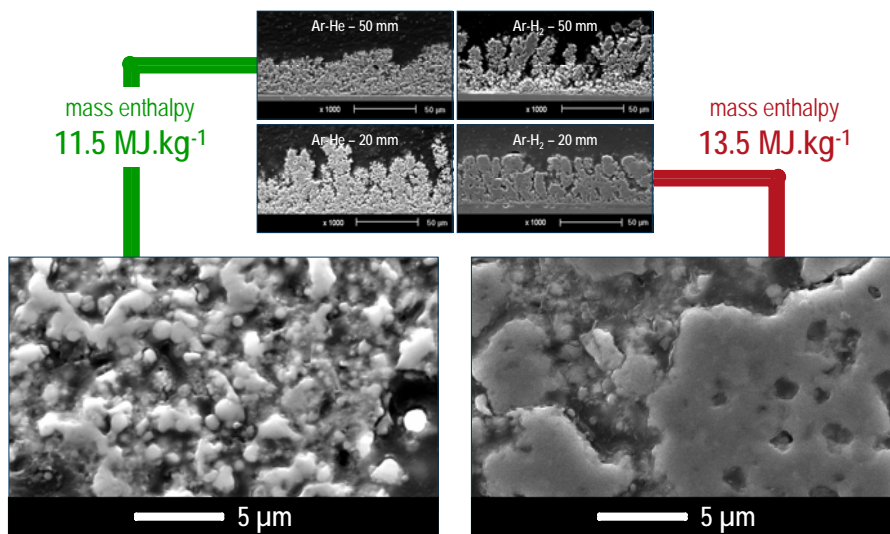
Figure 1 : a) Nuage de poussières formées dans un plasma RF capacitif [24] et b) microscopie électronique de poudres formées dans un plasma froid poussiéreux de  $\text{SiH}_4$  [25].

Toutefois, les poudres peuvent être formés dans de nombreux procédés plasmas froids comme par exemple en plasmas continu [26-28], microonde [29-31], à couplage inductif [32] ou en procédés mixtes (par exemple PVD-PECVD).

### Effet de l'atmosphère gazeuse sur les procédés en projection thermique

La projection thermique fait partie des techniques de traitement de surface par voie sèche. Cette technique permet de réaliser des revêtements épais (généralement de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres) de natures très variées sur des substrats tout aussi variés. Dans ces procédés, un gaz vecteur accélère et transporte de fines particules (typiquement 5 à 100 micromètres) à travers la torche plasma jusqu'au substrat où elles s'écrasent pour réaliser un revêtement.

Le gaz vecteur a un rôle important sur le dépôt de la couche mince comme le montre la Figure 2. En effet, contrairement à la projection de poudres de **XXX** dans un mélange Ar-He qui conduit à des dépôts relativement lisses et denses selon le temps de résidence, l'utilisation d'un mélange Ar-H<sub>2</sub> conduit à un revêtement poreux. Ce phénomène s'explique par la réduction de la poudre par l'hydrogène qui modifie sa vaporisation et donc son étalement sur le substrat.



Légende et références

### Influence des contaminants atmosphériques en ablation laser

Au contact d'un faisceau laser sur une cible, de la matière va s'arracher en formant des poudres fines (nano ou micrométriques). Cette technique peut être utilisée pour faire un revêtement ou pour l'analyse physico chimique de matériaux (l'aérosol formé par l'impact laser est ici entraîné du point d'ablation vers le système d'analyse). Par exemple, cette technique est adaptée pour analyser les roches martiennes et présente de nombreux avantages pour les aciéristes, les sidérurgistes et les verriers. Elle permet l'échantillonnage direct de solides avec une bonne résolution spatiale.

Toutefois, en utilisant un laser femtoseconde, 2 populations de poudres sont observées :

- la première consiste en des microparticules composée majoritairement du matériau ablaté,
- la seconde est composée de nanoparticules liées entre elles par des composés organiques provenant de réactions chimiques avec les contaminants atmosphériques. Par exemple dans le cas de l'ablation laser de cuivre métallique, la Figure 3 montre la présence de carbone et d'oxygène en périphérie de la poudre et l'agrégation de ces 2 poudres par les composés organiques.

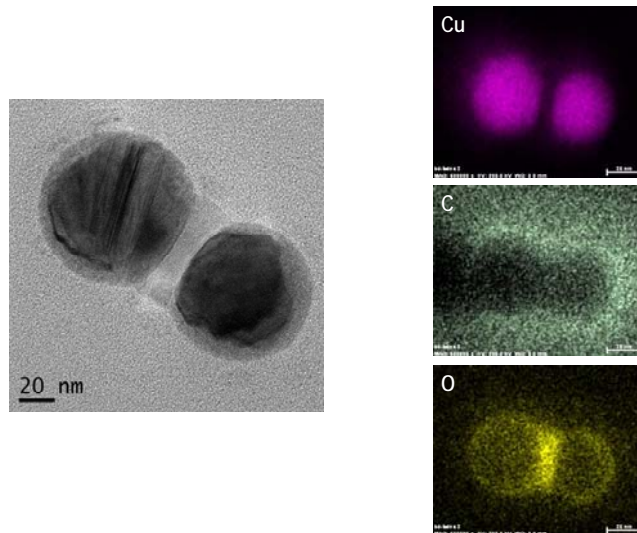


Figure 3 : Image en microscopie électronique à transmission et analyse physico-chimique par spectroscopie des rayons X de poudres synthétisées en ablation laser. D'après [33].

A partir de ces 3 exemples, il apparaît que :

- bien que les processus physiques mis en jeu soient très différents, les processus chimiques sur des poudres immergées dans des plasmas sont des phénomènes très répandus,
- ces phénomènes peuvent être « positifs » – pour la réalisation, par exemple de couches minces nanocomposites – ou « négatifs » – contamination du procédé. Il permet aussi, par exemple, de simuler des processus chimiques se produisant en astrochimie, dans les Tokamaks, dans les moteurs à combustion, etc...
- des paramètres communs peuvent être définis contrôlant les processus chimiques en phase gaz,
- les diagnostics développés et mis en œuvre peuvent être étendus dans les différentes thématiques.

Ainsi, le réseau a organisé un atelier focalisé sur cette thématique. Après un état de l'art sur les procédés utilisant ou formant des poudres, différents diagnostics ont été présentés afin de mettre en place des échanges entre les différentes communautés.

#### *Programme de l'atelier*

##### ***Etat de l'art – Expériences & Applications***

- Croissance en volume en plasma froid, Johannes BERNDT, GREMI Orléans
- Chimie sur des poudres en plasma froid, Bernard DESPAX, LAPLACE Toulouse
- Processus de croissance des aérosols solides de Titan et simulation en plasma RF, Nathalie CARRASCO, LATMOS Guyancourt
- Traitement de poudres en lit fluidisé, Hubert CAQUINEAU, LAPLACE Toulouse
- Suies en combustion, Michaël REDOLFI, LIMHP Villetaneuse
- Formation de poudres à la suite de traitements lasers, Luc LAVISSE, ICB Dijon
- Procédés de Projection par plasma thermique, Ghislain MONTAVON, LERMPS Belfort
- Poudres dans les Tokamaks, Cécile ARNAS, PIIM Marseille
- Génération de nano et microparticules métalliques par irradiation laser nanoseconde, Ludovic HALLO, CELIA Bordeaux
- Hygiène et sécurité des poudres, Alain DENOIRJEAN, SPCTS, Limoges

- Du traitement plasma de particules argileuses à l'élaboration de nanocomposites, Fabienne PONCIN EPAILLARD, PCI Le Mans
- visite du laboratoire RAPSODEE : procédés sur des poudres

### ***Diagnostics***

- Caractérisation électriques des plasmas poudreux, Gaetan WATTIEAUX, GREMI Orléans
- Diagnostics optiques d'un plasma poudreux, Véronique MASSEREAU, GREMI Bourges
- Mesure des vitesses, Marie Pierre PLANCHE, LERMPS, Belfort
- Spectrométrie de masse, Eva KOVACEVIC, GREMI Orléans
- *Spectroscopie IR et Ellipsométrie*, Richard CLERGEREAUX, LAPLACE Toulouse
- Utilisation des RX, Luc LAVISSE, LTm Chalon
- Mesures de température en caméra IR, Olivier FUDYM, Rapsodee Albi
- Utilisation de la chromatographie, Alain De RYCK, Rapsodee Albi

### ***Modèles***

- *Calculs des températures*, Cécile ARNAS, PIIM Marseille
- Dynamique et Transport de poudres, Maxime MIKIKIAN, GREMI Orléans
- Modélisation de la croissance de particules de carbone dans une décharge DC, Armelle MICHAU, LIMHP Villetaneuse

Plusieurs conclusions ont été définies à la fin de l'atelier. La première concerne la rédaction de ce document de synthèse reportant les principales informations données lors de l'atelier. Celui-ci sera complété au fur et à mesure par les différents participants et intervenants. La seconde concerne la mise en place plus régulière de rencontre des acteurs étudiants la « chimie sur des poudres immergées dans des plasmas ».

## Statistiques et liste des participants.

La Figure 4 illustre la répartition thématique des participants à l'atelier. Malgré une forte composante focalisée sur les plasmas froids poussiéreux, les différentes thématiques ont été couvertes avec une participation supplémentaire de collègues travaillant dans le domaine des matériaux.

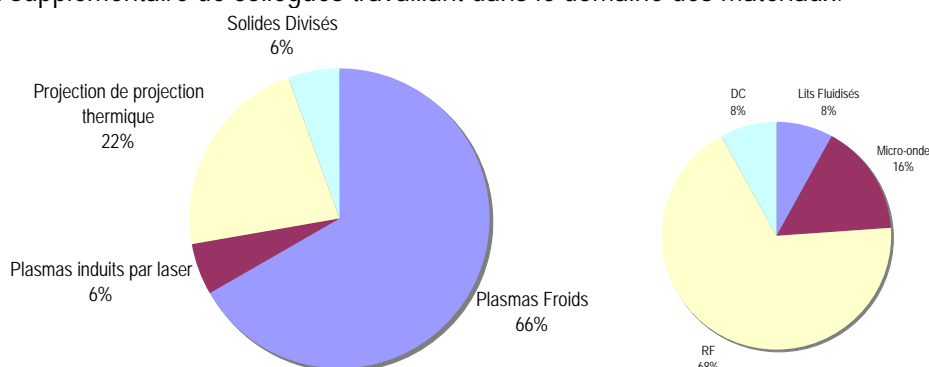


Figure 4 : Répartition thématique des participants à l'atelier et par rapport aux procédés utilisés.

ARNAS Cécile	PIIM, Marseille	Cecile.Arnas@univ-provence.fr
BERNDT Johannes	GREMI, Orléans	Johannes.Berndt@univ-orleans.fr
BROUSSE PEREIRA Elodie	SPCTS, Limoges	elodie.brousse@unilim.fr
CAQUINEAU Hubert	LAPLACE, Toulouse	hubert.caquineau@laplace.univ-tlse.fr
CARRASCO Nathalie	LATMOS, Guyancourt	Nathalie.Carrasco@latmos.ipsl.fr
CERNOGORA Guy	LATMOS, Guyancourt	Guy.Cernogora@latmos.ipsl.fr
CHIBOUB Ibrahim	GREMI, Orléans	Ibrahim.Chiboub@univ-orleans.fr
CLERGEREAUX Richard	LAPLACE, Toulouse	richard.clergereaux@laplace.univ-tlse.fr
COLINA DELACQUA Lijia	LIMHP, Villetaneuse	COLINA@limhp.univ-paris13.fr
DAP Simon	IJL, Vandoeuvre les Nancy	simon.dap@ijl.nancy-universite.fr
DE RYCK Alain	Rapsodee, Albi	deryck@mines-albi.fr
DENOIRJEAN Alain	SPCTS, Limoges	alain.denoirjean@unilim.fr
DESPAX Bernard	LAPLACE, Toulouse	bernard.despax@laplace.univ-tlse.fr
DRENIK Aleksander	LAPLACE, Toulouse	aleksander.drenik@laplace.univ-tlse.fr
FUDYM Olivier	Rapsodee, Albi	fudym@mines-albi.fr
GERAUD Isabelle	GREMI, Bourges	Isabelle.Geraud@univ-orleans.fr
GOUTIER Fabrice	SPCTS, Limoges	fabrice.goutier@unilim.fr
HALLO Ludovic	CELIA, Talence	hallo@celia.u-bordeaux1.fr
JOGUET David	LERMPS, Belfort	david.joquet@utbm.fr
KOVACEVIC Eva	GREMI, Orléans	Eva.Kovacevic@univ-orleans.fr
LAVISSE Luc	ICB, Dijon	luc.lavisse@u-bourgogne.fr
MASSEREAU GUILBAUD Véronique	GREMI, Bourges	Veronique.Massereau@univ-orleans.fr
MEYER Laurent	GREMI, Orléans	Meyer.Laurent@univ-orleans.fr
MICHAU Armelle	LIMHP, Villetaneuse	michau@limhp.univ-paris13.fr
MIKIKIAN Maxime	GREMI, Orléans	maxime.mikikian@univ-orleans.fr
MONTAVON Ghislain	LERMPS, Belfort	ghislain.montavon@utbm.fr
PLAIN André	GREMI, Bourges	Andre.Plain@univ-orleans.fr
PLANCHE Marie Pierre	LERMPS, Belfort	marie-pierre.planche@utbm.fr
PONCIN EPAILLARD Fabienne	PCI, Le Mans	Fabienne.Poncin-Epaillard@univ-lemans.fr
REDOLFI Michaël	LIMHP, Villetaneuse	REDOLFI@limhp.univ-paris13.fr
SAIDANI Ghassen	IPR, Rennes	ghassen.saidani@univ-rennes1.fr
SLIM Aref	LAPLACE, Toulouse	aref.slim@laplace.univ-tlse.fr
WATTIEUX Gaëtan	GREMI, Orléans	Gaetan.Wattieux@univ-orleans.fr
YURYEV Pavel	LAPLACE, Toulouse	pavel.yuryev@laplace.univ-tlse.fr
ZHANG Nannan	LERMPS, Belfort	nannan.zhang@utbm.fr
ZHU Lin	LERMPS, Belfort	lin.zhu@utbm.fr

## Références

- [1] G.S. Selwyn, J.E. Heidenreich, K.L. Haller, *Applied Physics Letters* 57 (1990) 1876.
- [2] A. Bouchoule, A. Plain, L. Boufendi, J.P. Blondeau, C. Laure, *Journal of Applied Physics* 70/4 (1991) 1991.
- [3] A. Bouchoule, *Dusty Plasmas: Physics, Chemistry and Technological Impacts in Plasma Processing*, New York, 1999.
- [4] G.S. Selwyn, J. Singh, R.S. Bennet, *Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films)* 7 (1989) 2758.
- [5] A. Bouchoule, *Physics World* 47 (1993).
- [6] J. Perrin, J. Schmitt, C. Hollenstein, A.A. Howling, L. Sansonnens, *Plasma Physics and Controlled Fusion* 42/12B (2000) 353.
- [7] A. Garscaaden, *Pure Applied Chemistry* 66 (1994) 1319.
- [8] P. Roca i Cabarrocas, P. Gay, A. Hadjadj, *Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films)* 14 (1996) 655.
- [9] K. Ostrikov, *Review of Modern Physics* 77 (2005) 2005.
- [10] J.K. Nelson, Y. Hu, *Journal of Physics D (Applied Physics)* 38 (2005) 213.
- [11] M. Bedjaoui, B. Despax, M. Caumont, C. Bonafos, *Materials Science and Engineering B* 124-125 (2005) 508.
- [12] H. Vach, Q. Brulin, *Physical Review Letters* 95/16 (2005) 165502.
- [13] R. Butté, S. Vignoli, M. Meaudre, R. Meaudre, O. Marty, L. Saviot, P. Roca i Cabarrocas, *Journal of Non-Crystalline Solids* 266-269 (2000) 263.
- [14] P. Oelhafen, A. Schuler, *Solar Energy* 79/2 (2005).
- [15] H. Mugumura, Y. Shibayama, Y. Matsui, *Biosensors* (2008).
- [16] R. Hauert, J. Patscheider, L. Knoblauch, M. Diserens, *Advanced Materials* 11/2.
- [17] R. Hauert, *Diamond and Related Materials* 12/3-7 (2003) 583.
- [18] A.A. Fridman, L. Boufendi, T. Hbid, B.V. Potapkin, A. Bouchoule, *Journal of Applied Physics* 79/3 (1996) 1303.
- [19] J. Berndt, E. Kovacevic, I. Stefanovic, O. Stepanovic, S.H. Hong, L. Boufendi, J. Winter, *Contribution on Plasma Physics* 49/3 (2009) 107.
- [20] C. Deschenaux, A. Affolter, D. Magni, C. Hollenstein, P. Fayet, *Journal of Physics D (Applied Physics)* 32/15 (1999) 1876.
- [21] J. Perrin, C. Hollenstein, in: A. Bouchoule (Ed.), *Dusty Plasmas: Physics, Chemistry and Technological Impacts in Plasma Processing*, John Wiley & Sons Ltd, 1999.
- [22] F. Shoji, Z. Feng, A. Kono, T. Nagai, *Applied Physics Letters* 89 (2006) 171504.
- [23] G.Y. Chen, V. Stolojan, S.R.P. Silva, H. Herman, S. Haq, *Carbon* 43/4 (2005) 704.
- [24] M. Mikikian, L. Couédel, M. Cavarroc, Y. Tessier, L. Boufendi, *European Physical Journal, Applied Physics* 49/1 (2010) 13106.
- [25] A. Bouchoule, L. Boufendi, *Plasma Sources, Science and Technology* 2/3 (1993) 204.
- [26] C. Arnas, C. Dominique, P. Roubin, C. Martin, C. Laffon, P. Parent, C. Brosset, B. Pegourie, *Journal of Nuclear Materials* 337-339 (2005) 69.
- [27] C. Arnas, A. Mouberti, K. Hassouni, A. Michaud, F. Benedic, G. Lombardi, X. Bonnini, in: AIP (Ed.), AIP, AIP, Ponto Delgada, Azores, Portugal, 2008, p. 33.
- [28] X. Bonnini, G. Lombardi, K. Hassouni, A. Michaud, F. Benedic, C. Arnas, *Journal of Nuclear Materials* 363-365 (2007) 1190.
- [29] F. Benedic, N. Aggadi, C. Arnas, C. Dominique, X. Duten, F. Silva, K. Hassouni, D.M. Gruen, *Diamond and Related Materials* 15/4-8 (2006) 908.
- [30] N. Aggadi, C. Arnas, F. Benedic, C. Dominique, X. Duten, F. Silva, K. Hassouni, D.M. Gruen, *Diamond and Related Materials* 15/4-8 (2006) 908.
- [31] M. Calafat, D. Escaich, R. Clergereaux, P. Raynaud, Y. Segui, *Applied Physics Letters* 91/18 (2007) 181502.
- [32] Z. Shen, T. Kim, U. Kortshagen, P.H. McMurry, S.A. Campbell, *Journal of Applied Physics* 94/4 (2003) 2277.
- [33] F.X. D'Abzac, A.M. Seydoux-Guillaume, F. Poitrasson, R. Freydier, L. Datas, *Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland*, 2009.