

# Synthèses et mécanismes de croissance de nano-objets sur des surfaces par plasma atmosphérique

Thierry Belmonte et Thomas Gries

*Institut Jean Lamour, Département CP2S, Nancy-Université, UMR CNRS 7198, Parc de Saurupt, CS 14234, 54042 Nancy Cedex*  
mél: [thierry.belmonte@ijl.nancy-universite.fr](mailto:thierry.belmonte@ijl.nancy-universite.fr)

Le regain d'intérêt pour les plasmas atmosphériques et notamment des décharges à barrière diélectrique (DBD) puis le développement des micro-plasmas qui en a résulté ont conduit certains groupes de recherche à s'intéresser à la possibilité d'effectuer des traitements de surface dans des conditions de mise en œuvre permettant un transfert industriel plus aisé que sous vide. Une revue sur le sujet a été publiée en 2011 [1].

Il est très vite apparu qu'il était possible dans certaines conditions de faire croître des nano-objets sur les surfaces traitées. Les premiers nano-objets ont été élaborés en s'inspirant des méthodes adoptées pour faire croître des nanotubes de carbone sous vide.

Les traitements à pression atmosphérique présentent des caractéristiques particulières. Contrairement aux plasmas froids sous vide, les flux de diffusion laminaires sont le plus souvent négligeables comparés aux autres flux de transfert de matière. L'augmentation de la pression conduit à des plasmas filamenteux, généralement de petites dimensions.

Nous allons tâcher de présenter ici les deux principales approches adoptées pour faire croître des nano-objets. La première est basée sur l'auto-organisation des nanostructures qui composent un film mince déposé par plasma à plus grande échelle. La matière s'organise spontanément sur le substrat et, sous l'effet de forces spécifiques, produit des architectures d'objets nanométriques. La seconde approche vise à faire croître un nano-objet de manière isolée à partir d'un plasma atmosphérique et éventuellement d'assembler plusieurs de ces unités élémentaires en architectures choisies. A ce jour, seules des architectures micrométriques ont pu être élaborées, mais des pistes prometteuses sont avancées pour réduire encore les tailles.

## **Les sources**

Les sources plasmas à pression atmosphérique utilisées pour faire croître des nano-objets sont très variées. On peut les classer en 3 principales catégories : les DBD de grande dimension, les jets de micro-plasmas et les torches atmosphériques. On dispose ainsi de sources de grandes dimensions ou au contraire localisées, de plasmas thermiques ou de plasmas froids.

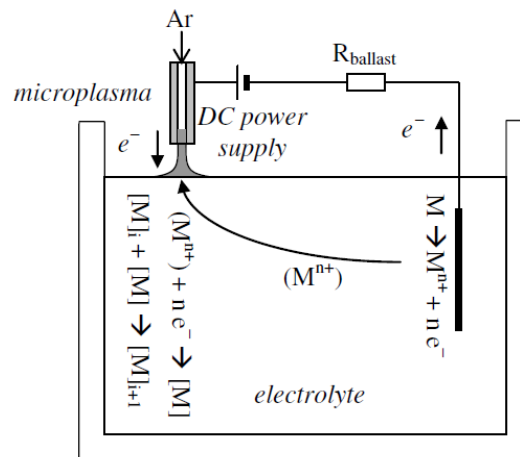
## **Les nano-objets isolés**

La synthèse d'objets isolés (actuellement à l'échelle du micromètre) au moyen d'un plasma à pression atmosphérique se développe actuellement à partir de trois approches principales. La première consiste à réduire le procédé PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) sur une zone la plus petite possible. La seconde exploite les nanoparticules comme unités élémentaires d'une architecture de plus grande échelle. La dernière utilise des gabarits.

La méthode consistant à réaliser un dépôt PECVD à très petite échelle est apparue avec les travaux de Jiang *et al.* [2] qui évoquent pour la première fois la notion de PECVD localisée. Il s'agit ici d'utiliser l'hétérogénéité de la distribution spatiale des filaments d'une DBD ainsi que leur petite taille pour faire croître une matrice de colonnes de carbones. Si les colonnes sont d'une taille voisine de 100  $\mu\text{m}$ , l'idée qui sous-tend cette approche va être reprise par

plusieurs équipes qui vont soit choisir de réduire la taille du plasma en recourant à des milli- [3] puis des micro-plasmas [4], soit utiliser des capillaires pour localiser le gaz réactif permettant le dépôt localisé [5, 6]. Actuellement, les objets les plus petits confectionnés excèdent la dizaine de micromètres. La longueur de Debye reste trop importante à la pression atmosphérique pour obtenir de plus petits plasmas tandis que la pression requise pour traverser des capillaires sub-micrométriques dépasse la centaine de bars typiquement, ce qui pose des difficultés de réalisation encore non résolues.

L'utilisation de nanoparticules comme unités élémentaires de construction de nano-objets a été développée en parallèle de l'approche précédente. Les particules peuvent être générées au sein de différentes sources. Un développement récent dans ce domaine [7] concerne la mise en œuvre d'un procédé de type électrolytique dont la cathode est remplacée par un micro-plasma (voir figure 1). L'anode se dissout et les ions viennent réagir en surface de l'électrolyte, à l'aplomb du plasma, pour former des nanoparticules qui décantent ensuite.

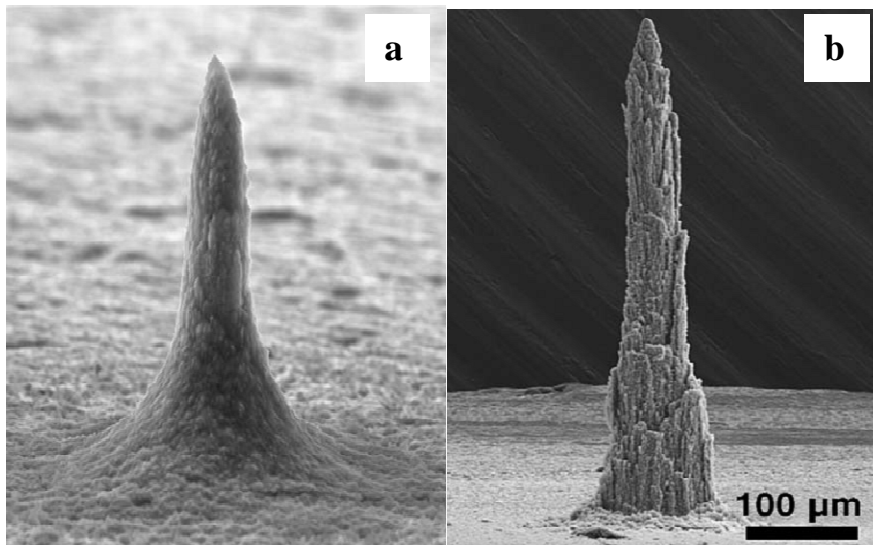


**Figure 1:** Procédé de formation de nanoparticules en phase liquide au moyen d'un micro-plasma utilisé comme cathode dans un procédé de type électrolytique (d'après [7])

Une fois les nanoparticules produites, leur assemblage peut être effectué de différentes manières. L'une d'elles, proposée par Girshick aux Etats-Unis [8], porte le nom de dépôt de particules par plasma hypersonique et consiste à envoyer de manière balistique sur un substrat des particules issues d'une torche au travers de lentilles hydrodynamiques. Ces lentilles sont des écorceurs de tailles décroissantes mis en série et qui permettent d'obtenir des faisceaux de quelques micromètres de diamètre. Les nanoparticules viennent alors s'empiler les unes sur les autres pour former des piliers (figure 2a). Plus récemment, Shimizu *et al.* [9] ont proposé de synthétiser les nanoparticules au moyen d'un micro-plasma. L'utilisation initiale d'un filament de tungstène pour amorcer au moyen d'une haute tension DC le micro-plasma UHF a été rapidement détournée pour générer des nanoparticules d'oxyde de tungstène dont la trajectoire, focalisée par le capillaire du micro-plasma, conduit à la formation d'un dépôt localisé (figure 2b). En déplaçant le substrat, il est possible d'écrire des motifs sur les surfaces ainsi traitées. Souvent, il est nécessaire de procéder à un recuit pour densifier ces structures très souvent poreuses. Ces nouveaux procédés permettent d'atteindre des vitesses de dépôt de plusieurs centaines de micromètres par seconde ! L'utilisation de nanoparticules en est clairement à l'origine. En effet les réactions de surfaces conduisant à la synthèse de revêtements par CVD permettent au mieux d'atteindre quelques centaines de micromètres par heure.

La troisième voie d'élaboration consiste à utiliser des gabarits. L'un des plus connus est l'alumine anodisée qui forme des nano-pores uniformes et parallèles les uns aux autres. Le dépôt de carbone dans de telles structures conduit à la formation de nano-fils de carbone que

l'on peut récupérer après avoir dissous la matrice d'alumine (voir par exemple [10]). En présence de catalyseur au fond des pores, il est possible de faire croître des nanotubes de carbone.



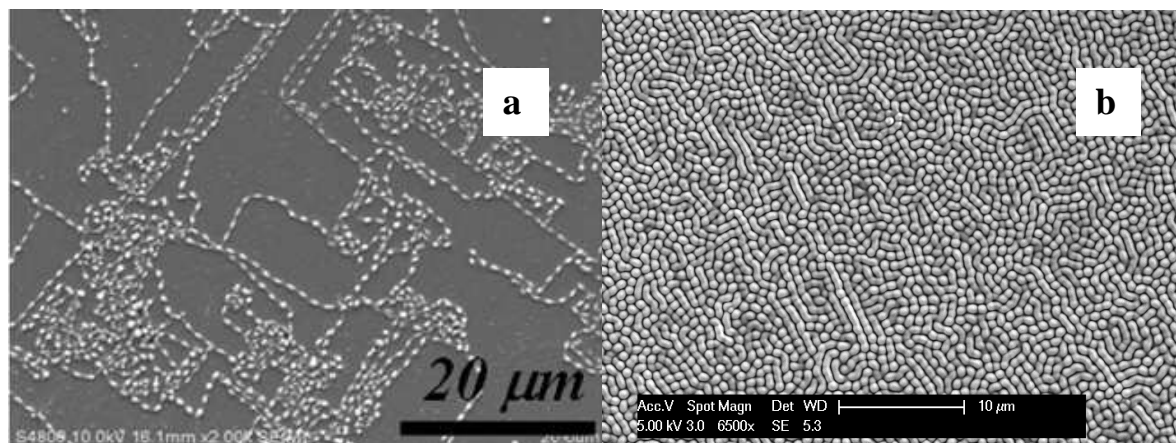
**Figure 2:** Exemple de piliers déposés à partir de nanoparticules. A gauche, pilier de SiC obtenu par dépôt de particules par plasma hypersonique (d'après [8]). A droite, pilier d'oxyde de tungstène obtenu par évaporation d'un filament (d'après [9])

### L'auto-organisation de nano-objets

Les oxydes métalliques ont été les premiers matériaux auto-organisés par dépôt assisté par plasmas atmosphériques dans la mesure où il s'agit de semi-conducteurs où les phénomènes de transport sont assurés par des transferts de charge : ils sont donc sensibles aux champs électriques qui, évidemment, servent aussi à la création du plasma. L'auto-organisation peut être assurée par différentes forces. Outre la nanostructure induite par des champs électriques, il est possible d'utiliser des champs de contraintes.

Dans le premier cas, Mariotti *et al.* [11, 12] sont parvenus à faire croître des lignes nanométriques d'oxydes de molybdène (figure 3a). Ce type d'auto-organisation n'est pas spécifique aux oxydes. Il a notamment été mis en évidence également sur du carbone lors de la croissance directionnelle de connexions entre des nano-cristaux de silicium ou d'argent distribués aléatoirement sur une surface. Des études de modélisation [13] montrent que la croissance directionnelle des connexions entre les nano-cristaux est régie par la diffusion de surface des adatoms de carbone qui est influencée par la distribution du champ électrique local autour des nano-cristaux. Ainsi, il apparaît que la présence d'une particule sur la surface peut qu'exacerber le champ électrique local et changer l'isotropie de croissance.

Arnoult *et al.* [14] ont proposé d'utiliser une micro-post-décharge micro-ondes à la pression atmosphérique afin de créer des nanostructures de différents types (nano-plots et nano-cellules, notamment) (figure 3). L'idée de base consiste à déposer des films minces d'un matériau thermiquement isolant (silice) sur des substrats bon conducteurs thermiques au moyen d'un procédé de dépôt chimique en phase vapeur localisée. A partir d'hexaméthylsiloxane injecté dans des post-décharges Ar-O<sub>2</sub> d'un diamètre d'environ 500 µm, il est possible de traiter une surface inférieure à 1 mm. Le rôle combiné de températures élevées (la post-décharge atteint près de 1800 K), qui définissent l'énergie d'interface entre le substrat et le dépôt, et les contraintes résultant de gradients thermiques élevés est utilisée pour promouvoir un flambage isotrope du film déposé, ce qui conduit à des surfaces nanostructurées. L'utilisation des contraintes et la maîtrise de l'énergie libre d'interface permet l'auto-organisation du matériau déposé.



**Figure 3:** Exemple d'auto-organisation de nanoparticules déposées par plasma atmosphérique. A gauche, formation de fils d'oxydes de molybdène (d'après [12]). A droite, formation de nano-plots de silice sur un substrat métallique (d'après [14])

Il est possible de relever ici un certain nombre de points importants quant à l'utilisation de plasmas atmosphériques pour créer des nanostructures :

- Les micro-plasmas sont des outils polyvalents, mais leur performance et la reproductibilité des résultats sont fortement dépendantes de la distribution hydrodynamique des précurseurs, des champs électriques appliqués et du positionnement du plasma par rapport au substrat.
- La résolution spatiale des procédés PECVD localisé n'est pas encore suffisante pour construire des systèmes micro-électro-mécaniques.
- Le développement de procédés hybrides associant PECVD et faisceaux de nanoparticules est particulièrement prometteur en ce sens que les vitesses de dépôt sont exceptionnellement élevées, que la composition d'interface peut être en partie maîtrisée et qu'une localisation précise de la zone de dépôt est possible.
- L'utilisation de gabarits pour faire croître des objets isolés est possible à pression atmosphérique, mais la diffusion dans les pores est plus difficile que sous vide et conduit donc à des objets moins bien définis.
- Enfin, seul un petit nombre de voies ont été explorées pour assurer l'auto-organisation de nanostructures par plasmas à pression atmosphérique. Beaucoup reste donc à faire...

## Références

- [1] T. Belmonte, G. Arnoult, G. Henrion, T. Gries, J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 363001(2011)
- [2] N. Jiang, S. Fa Qian, L. Wang, H. Xian Zhang, Thin Solid Films **390**,119 (2001)
- [3] S.E. Babayan, J.Y. Jeong, A. Schütze, V.J. Tu, M. Moravej, G.S. Selwyn, R.F. Hicks, Plasma Sources Sci. Technol. **10**, 573 (2001)
- [4] Y. Shimizu, T. Sasaki, T. Ito, K. Terashima, N. Koshizaki, J. Phys. D: Appl. Phys. **36**, 2940 (2003)
- [5] A. Holländer, L. Abhinandan, Surf. Coat. Technol. **174–175**, 1175 (2003)
- [6] T. Kikuchi, Y. Hasegawa, H. Shirai, J. Phys. D: Appl. Phys. **37**, 1537 (2004)
- [7] W.-H. Chiang, C. Richmonds, R.M. Sankaran, Plasma Sources Sci. Technol. **19**, 034011 (2010)
- [8] N.P. Rao, H. J. Lee, M. Kelkar, D.J. Hansen, J.V.R. Heberlein, P.H. McMurry, S. L. Girshick, Nanostruct. Mater. **9**, 129 (1997)
- [9] Y. Shimizu, T. Sasaki, A. Chandra Bose, K. Terashima, N. Koshizaki, Surf. Coat. Technol. **200**, 4251 (2006)
- [10] M. Rahman, R. Amsarani, D.A. Mooney, J.M.D MacElroy, D.P.J. Dowling, Nanosci. Nanotechnol. **9**, 3506 (2009)
- [11] D. Mariotti, H. Lindström, A. Chandra Bose, K. Ostrikov, Nanotechnology **19**, 495302 (2008)
- [12] D. Mariotti, V. Svrcek, D.-G. Kim, Appl. Phys. Lett. **91**, 183111 (2007)
- [13] I. Levchenko, K. Ostrikov, D. Mariotti, Carbon **47**,313 (2009)
- [14] G. Arnoult, T. Belmonte, G. Henrion, Appl. Phys. Lett. **96**, 101505 (2010)