

# Procédés plasmas et élaboration de nanomatériaux, revêtements et traitements de surfaces

**Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux**

**LSPM, Université Paris 13,**

**CNRS (UPR 3407), 93430 Villetaneuse, France**

**Guillaume LOMBARDI pour les équipes**

***PEMA: Procédés d'Elaboration de Matériaux Avancés***

***MP4 : Milieux Polyphasiques et Procédés Plasmas***

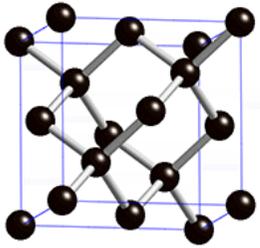
Jours de Prospective - Pôle Sciences Exactes et Technologie de l'USPC  
Axe B - Science et technologie des molécules aux matériaux innovants

21 mars 2016

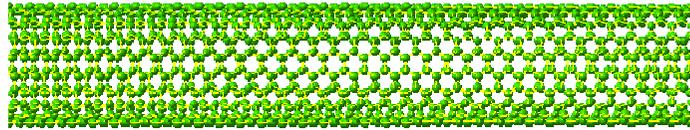
# Equipes plasmas du LPSM

## - PEMA : Procédés d'Elaboration de Matériaux Avancés

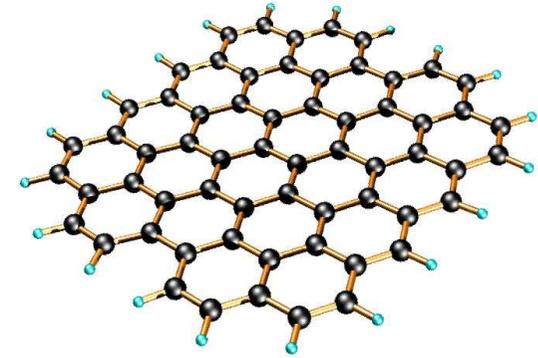
=> Elaboration par plasmas (gaz ionisé) de matériaux carbonés



Diamant



Nanotubes



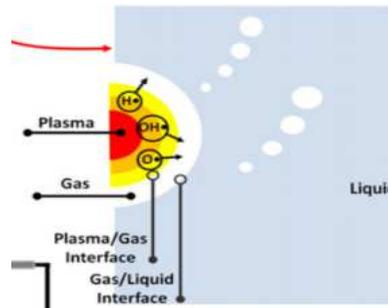
Graphène

## - MP4 : Milieux Polyphasiques et Procédés Plasmas

=> Développement et compréhension de procédés plasma en interaction avec des milieux complexes



Gaz



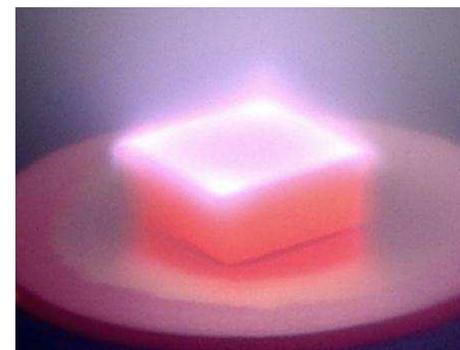
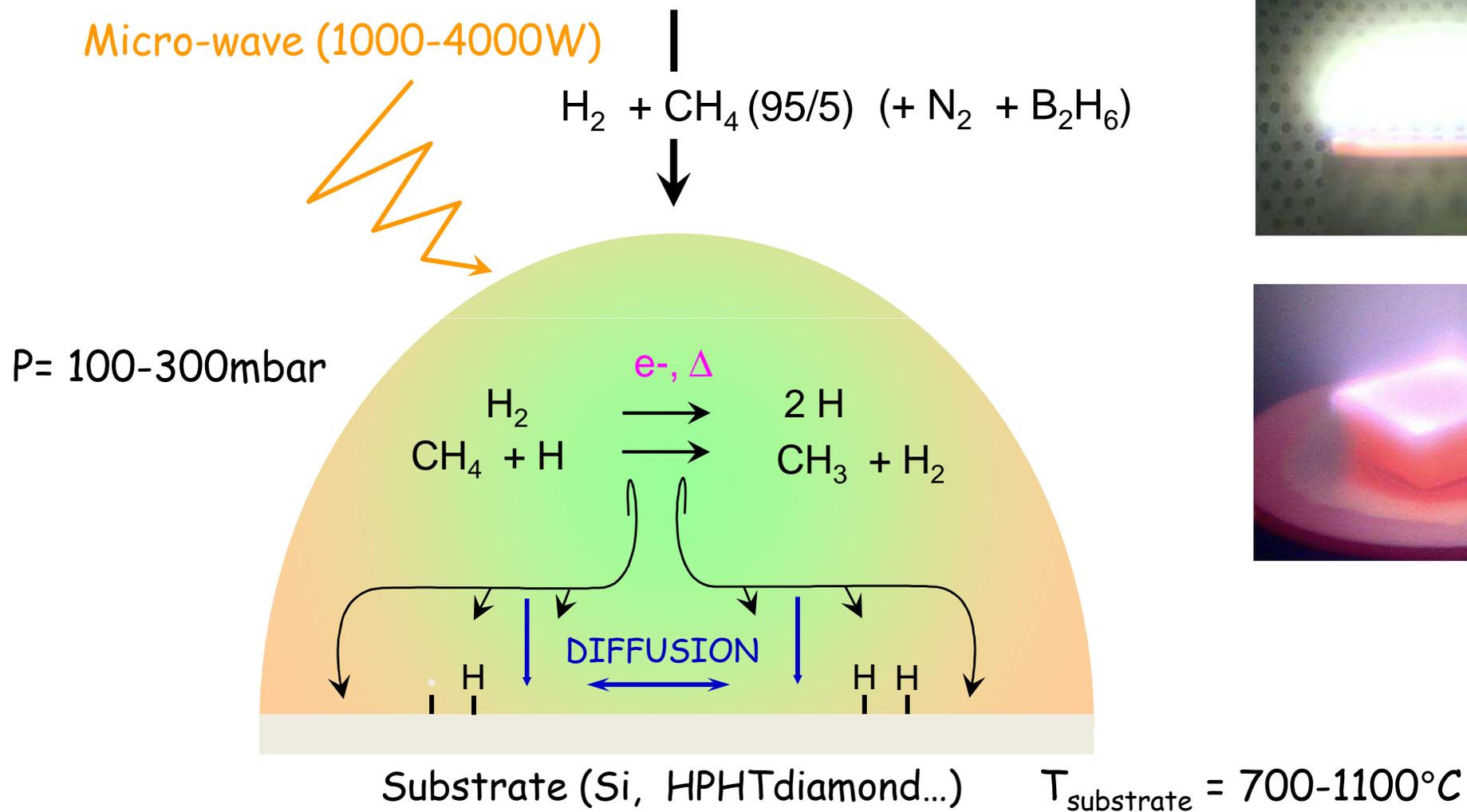
Liquide



Solide

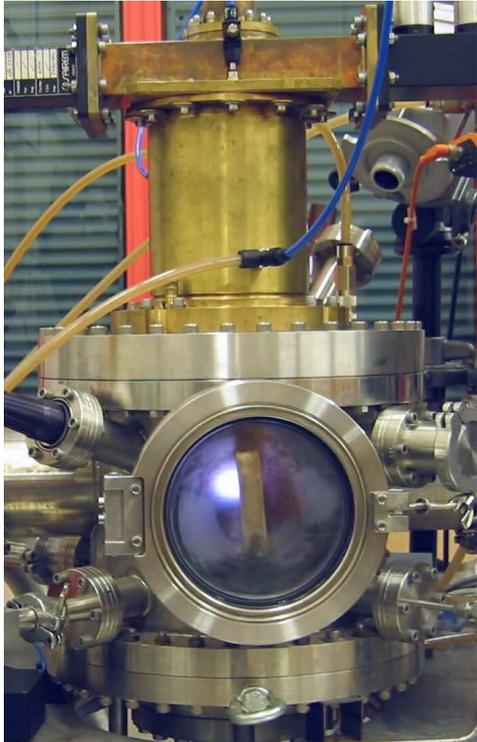
# Diamant

## Méthode de synthèse



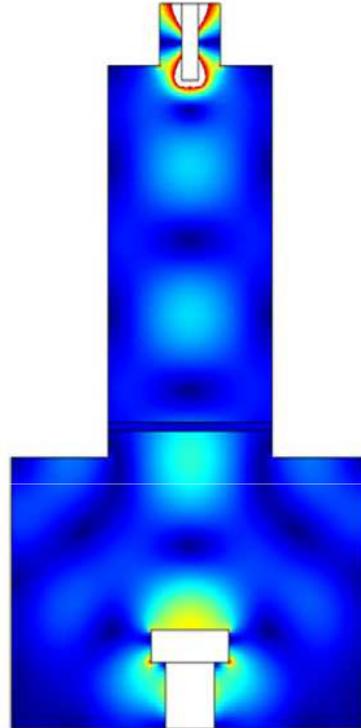
# Diamant monocristallin

Ex. Applications: centre NV => magnétométrie, cryptographie quantique



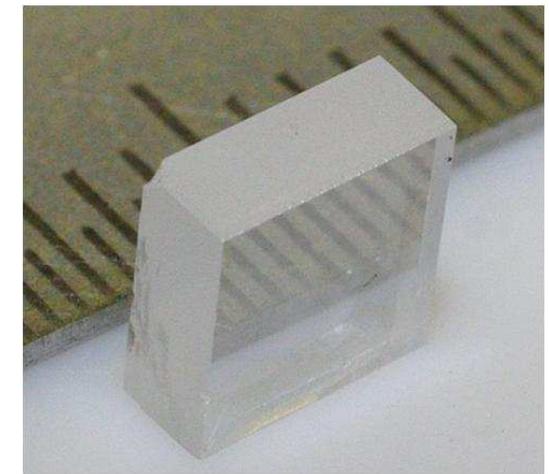
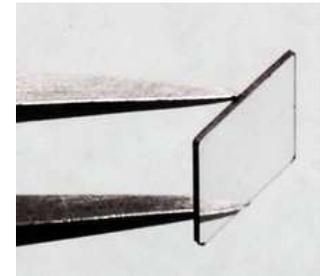
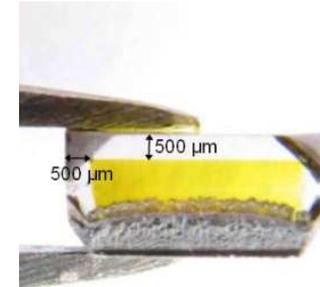
Réacteur à chambre métallique

Haute puissance (6 kW),  
vitesse de croissance élevée ( $20 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ), haute pureté ( $< 1 \text{ ppb N}$ )



Ingénierie des réacteurs

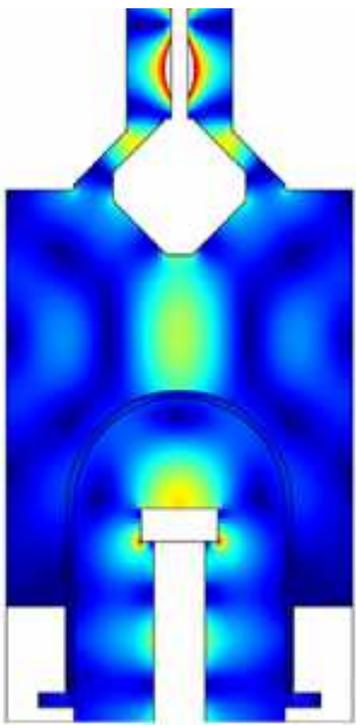
Diamant monocristallin



Epaisseur 2 mm

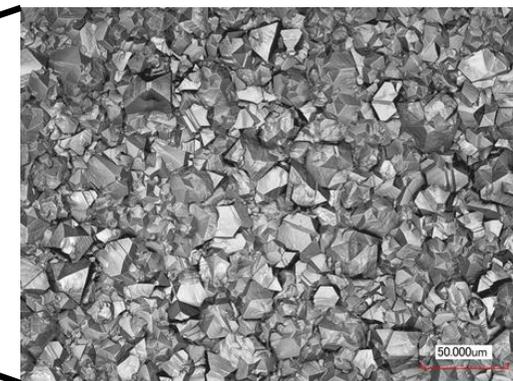
# Diamant polycristallin / diamant dopé

Ex. Applications: centre NV => greffage de molécules ; Electronique de puissance

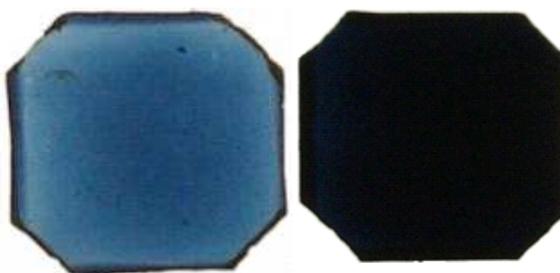


**Réacteur Bell Jar**

Idéal pour le dopage et l'uniformité des dépôts



Diamant polycristallin : uniformité jusqu'à 2 pouces



Dopage bore ( $10^{17}$  to  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ ) – Epaisseur d'au moins 400  $\mu\text{m}$

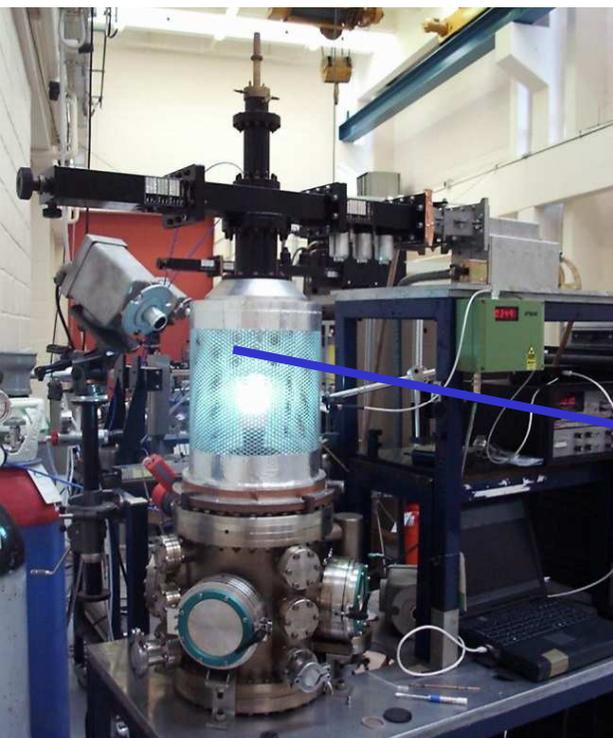


Empilement de couches dopées azote

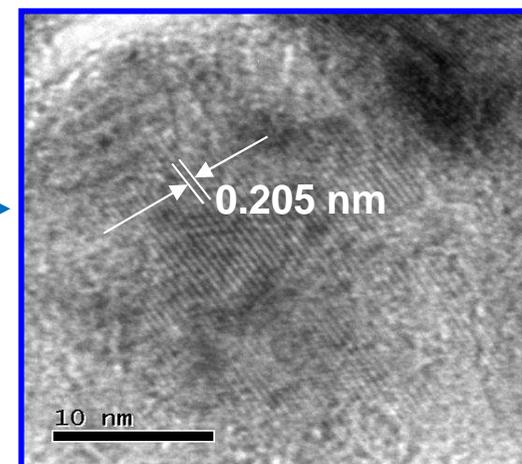
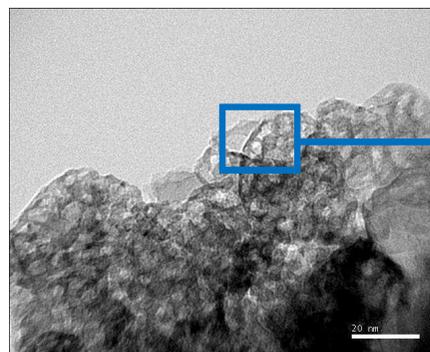
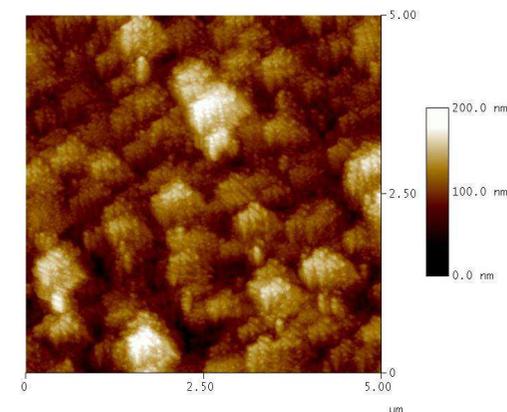
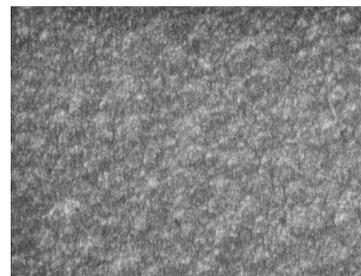
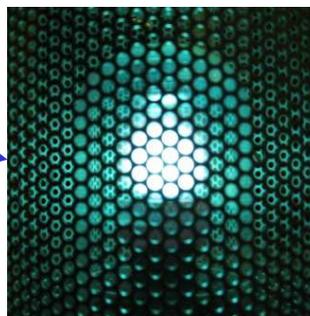
# Diamant nanocristallin

Ex. Applications: Filtres à Ondes Acoustiques de Surface (SAW)

## Diamant nanocristallin



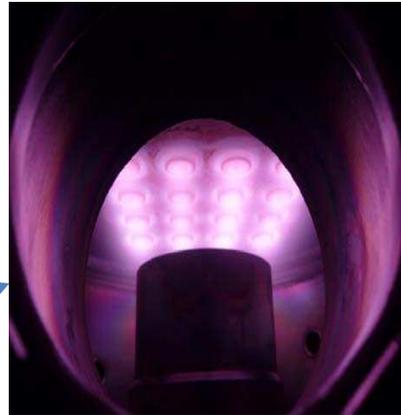
Mélange  
Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>



# Diamant nanocristallin sur substrats délicats



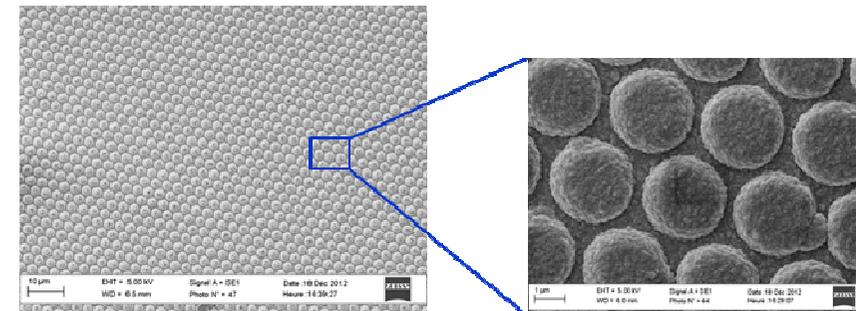
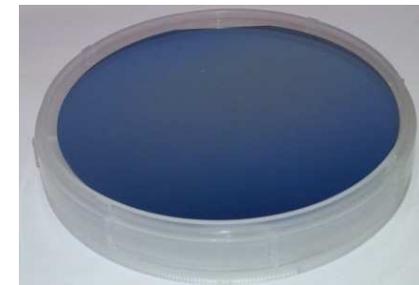
Mélange  
 $H_2/CO_2/CH_4$



Sources micro-ondes  
: LPSC-Grenoble

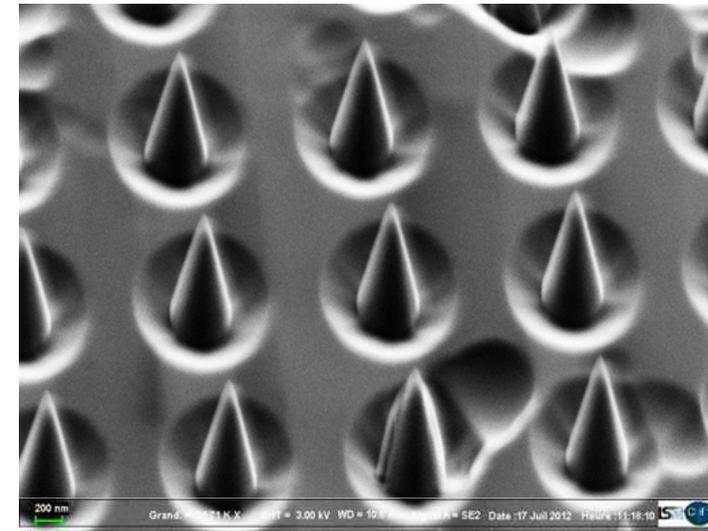
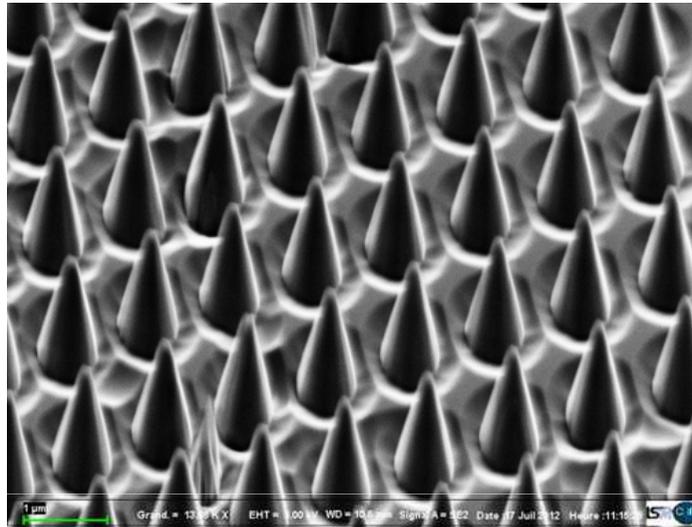
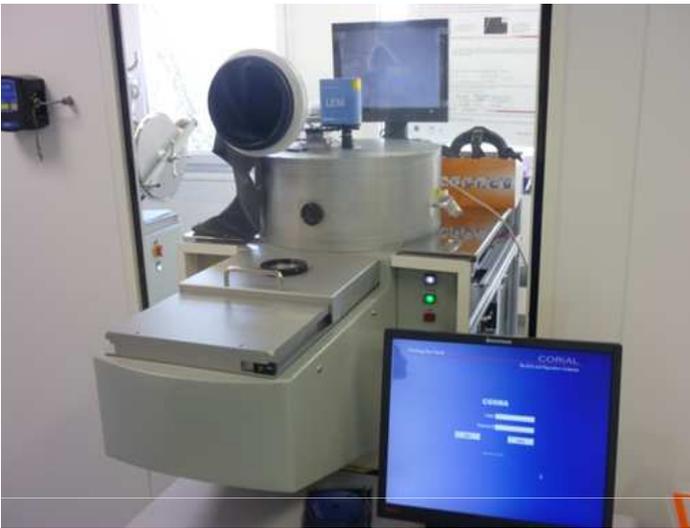
Pression : < 1 mbar  
[ $H_2$ ] : 98%  
[ $CO_2$ ] : 1%  
[ $CH_4$ ] : 1%  
PMO : 3 kW

## Diamant nanocristallin



Uniformité jusqu'à 4 pouces et dépôt sur substrats de nature et de forme variées :  
Si, nitrures, aciers, verres, ...

# Moyen de structuration du diamant



- 1- Lithographie optique et électronique
- 2- Gravure ICP

*Equipements disponibles au sein de la Centrale de Proximité de l'Université Paris Nord - CP2N)*

# Nanotubes de carbone

## 1- Synthèse par arc électrique

Intérêt : **excellente qualité structurale – Possibilité de synthétiser des nanotubes**

**Mono- ou Multi-parois**

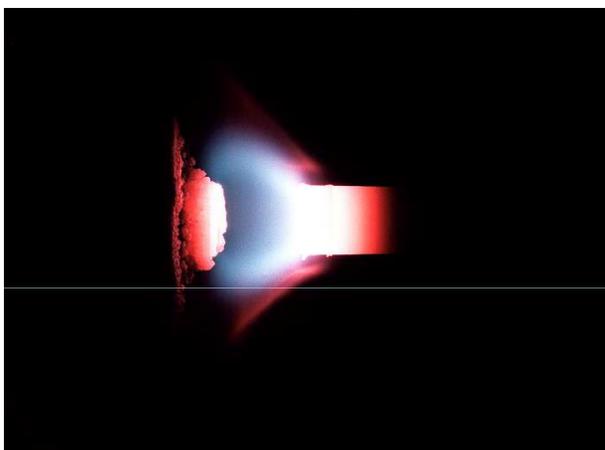
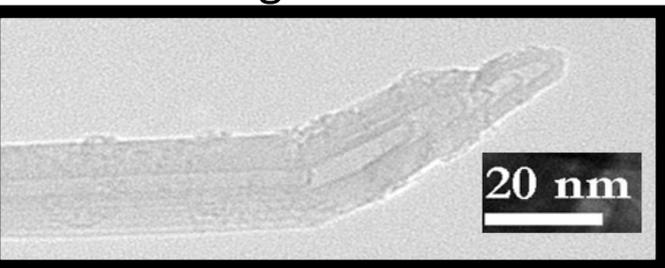
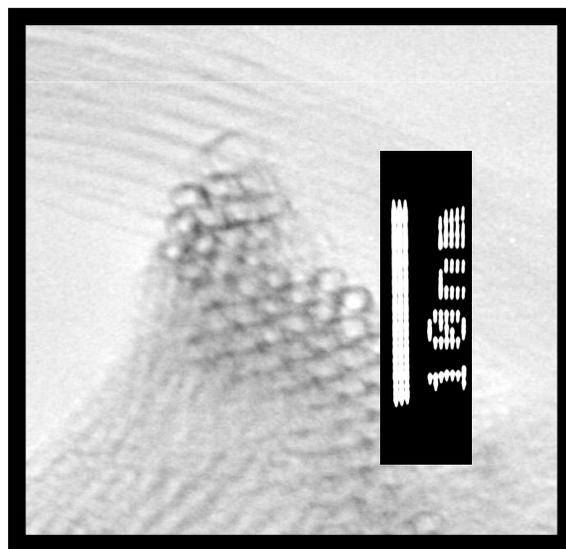


Image de l'arc

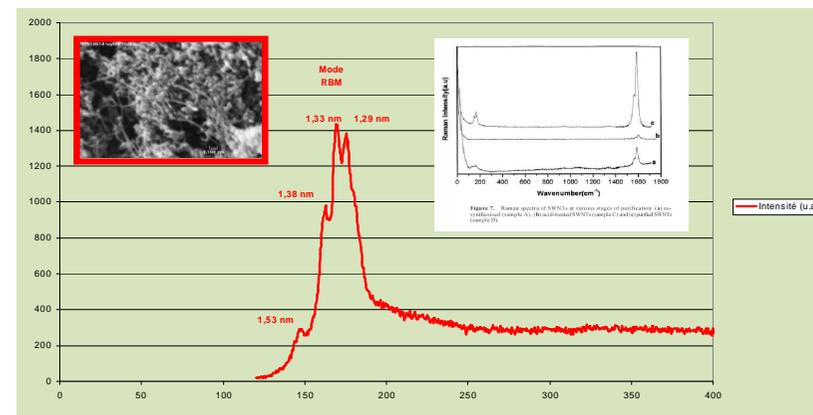


Nanotubes multi parois



Nanotubes mono parois

- 1- Contrôle de la croissance
- 2- Diagnostic *in situ* et *ex situ*
- 3- Mécanisme de croissance - Modélisation



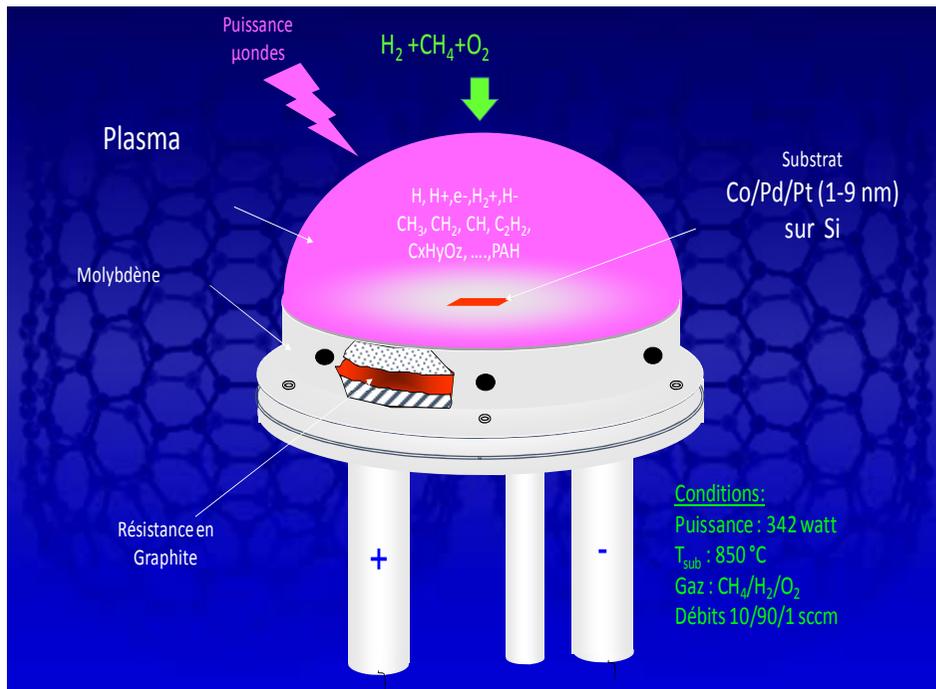
Modes RBM (Raman) de NT mono parois

# Nanotubes de carbone

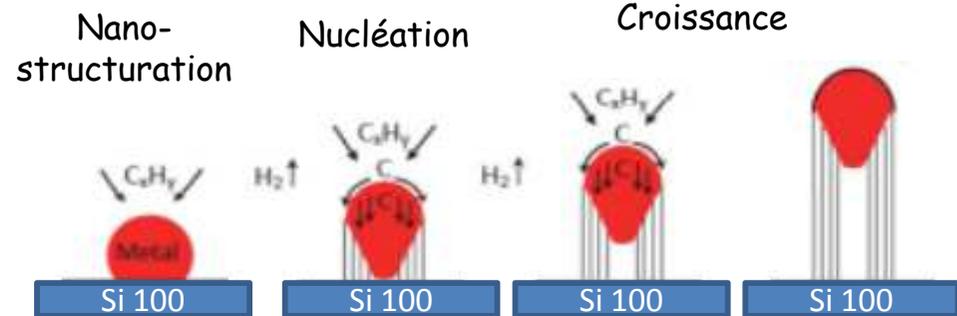
## 2- Synthèse par PECVD

Intérêt : **auto organisation**

- 1- Génération de précurseurs carbonés par PECVD
- 2- Diffusion dans un catalyseur nanostructuré
- 3- Nucléation & croissance



M : Co/Pd/Pt  
(1-9 nm)



# Nanotubes de carbone

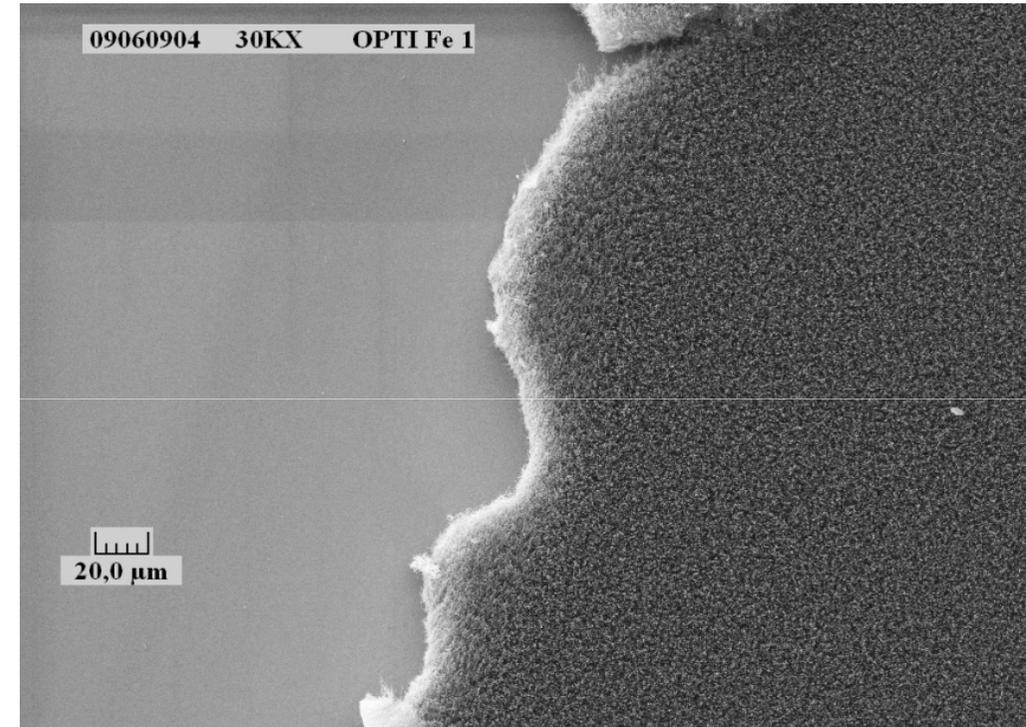
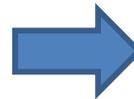
## Méthodes de synthèse



Dépôt du catalyseur



Croissance PECVD



Forêt de nanotubes

### Axes de nos recherches

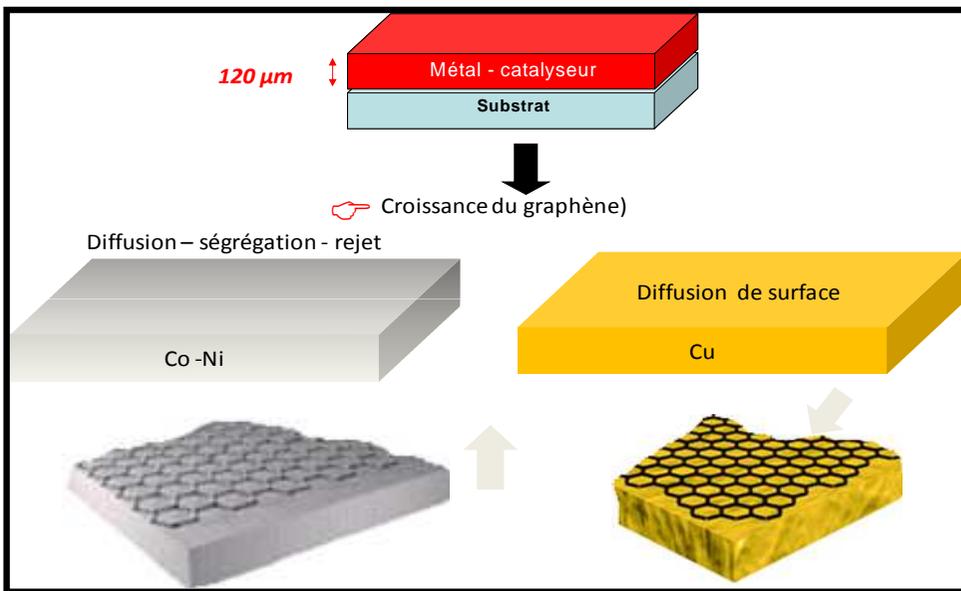
Comprendre les mécanismes de croissance et modéliser les processus thermo cinétiques.  
Améliorer l'alignement et le remplissage des nanotubes par des matériaux magnétiques en vue d'applications en spintronique.

# Graphène

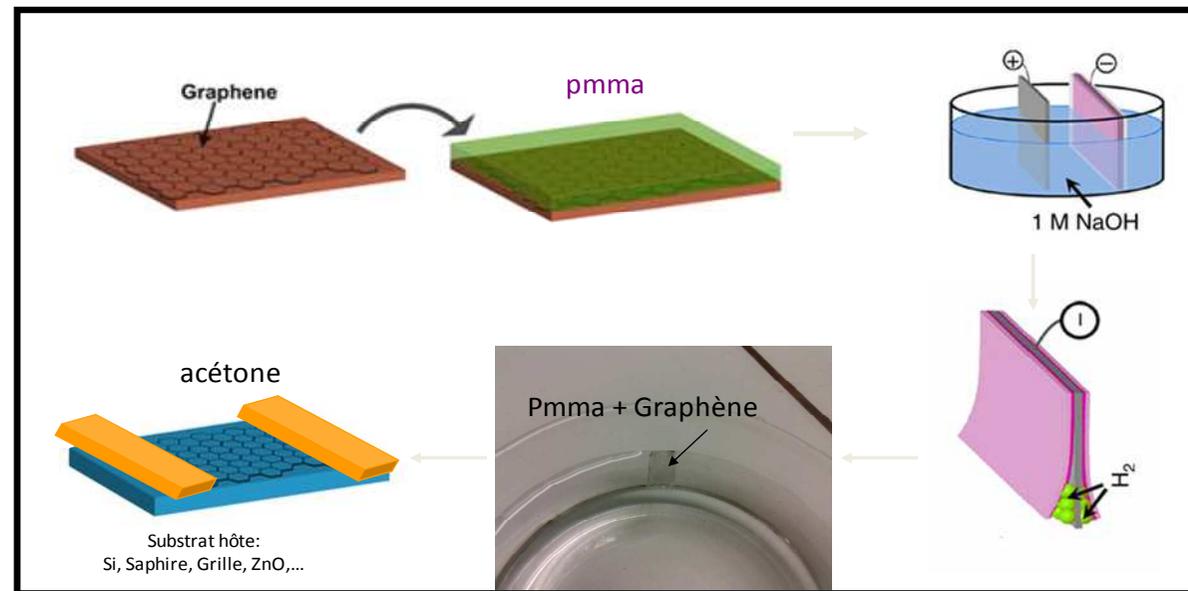
## Méthodes de synthèse

### Synthèse par PECVD

#### Élaboration



#### Transfert

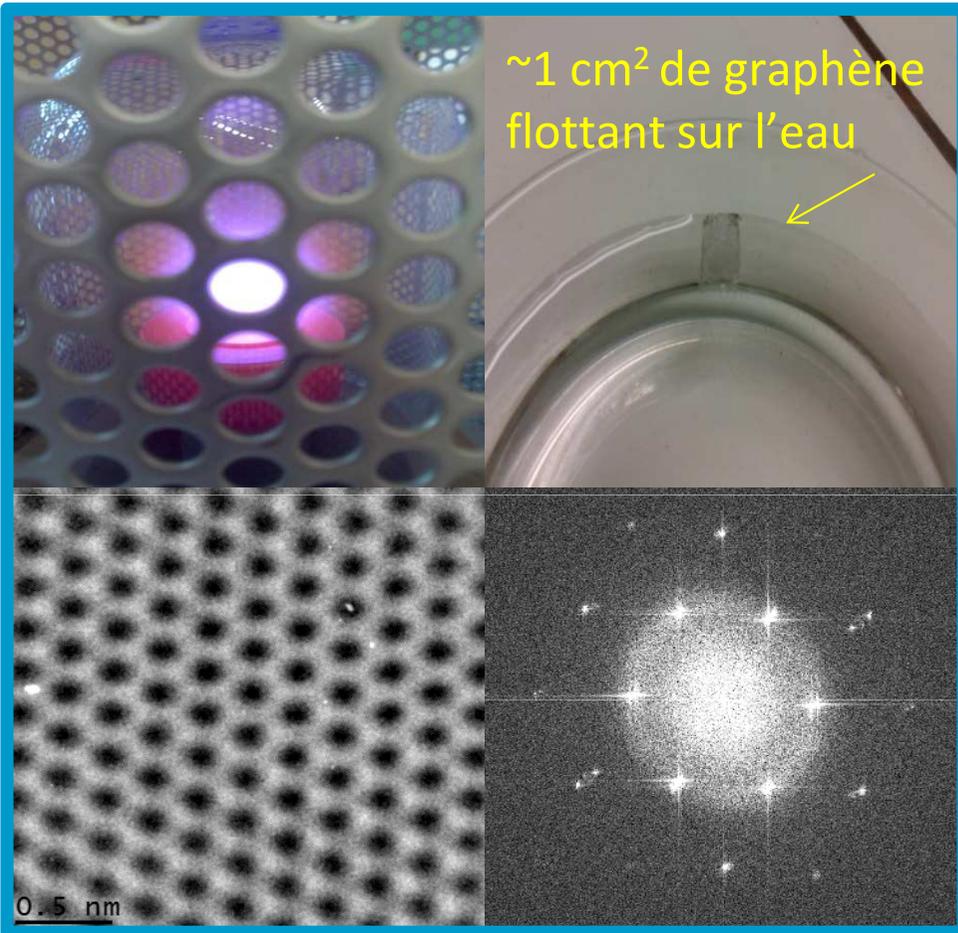


#### Axes de nos recherches

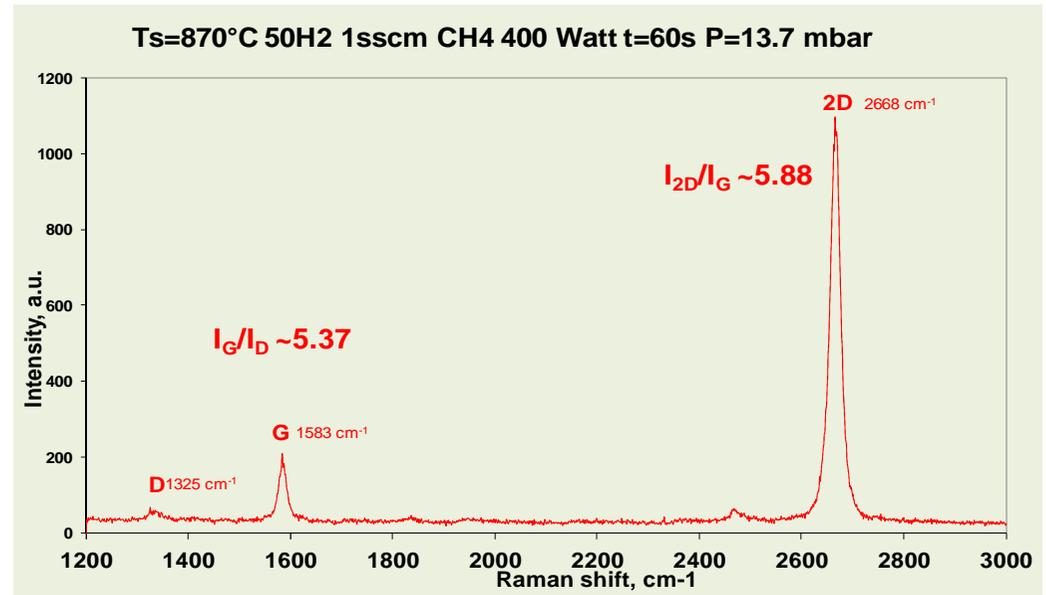
- Minimiser le nombre de couches de graphène
- Minimiser les défauts
- Augmenter la surface recouverte

# Graphène

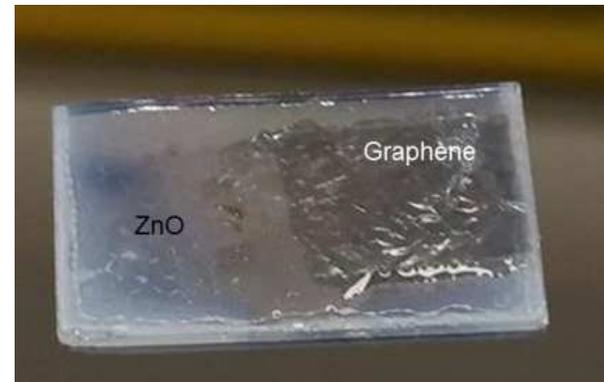
## Élaboration / Transfert



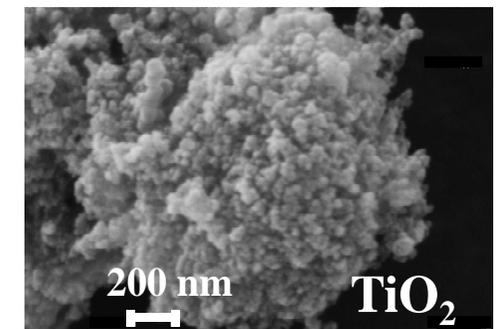
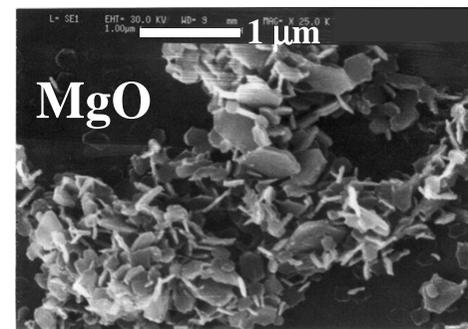
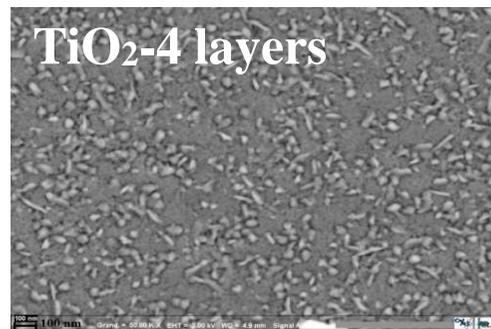
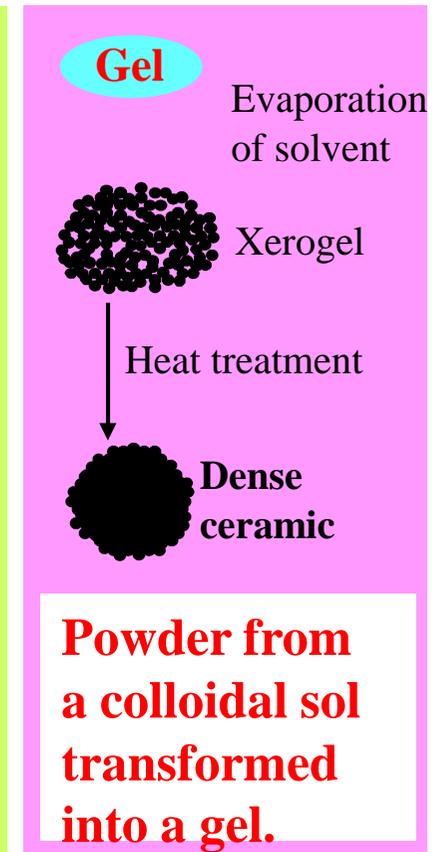
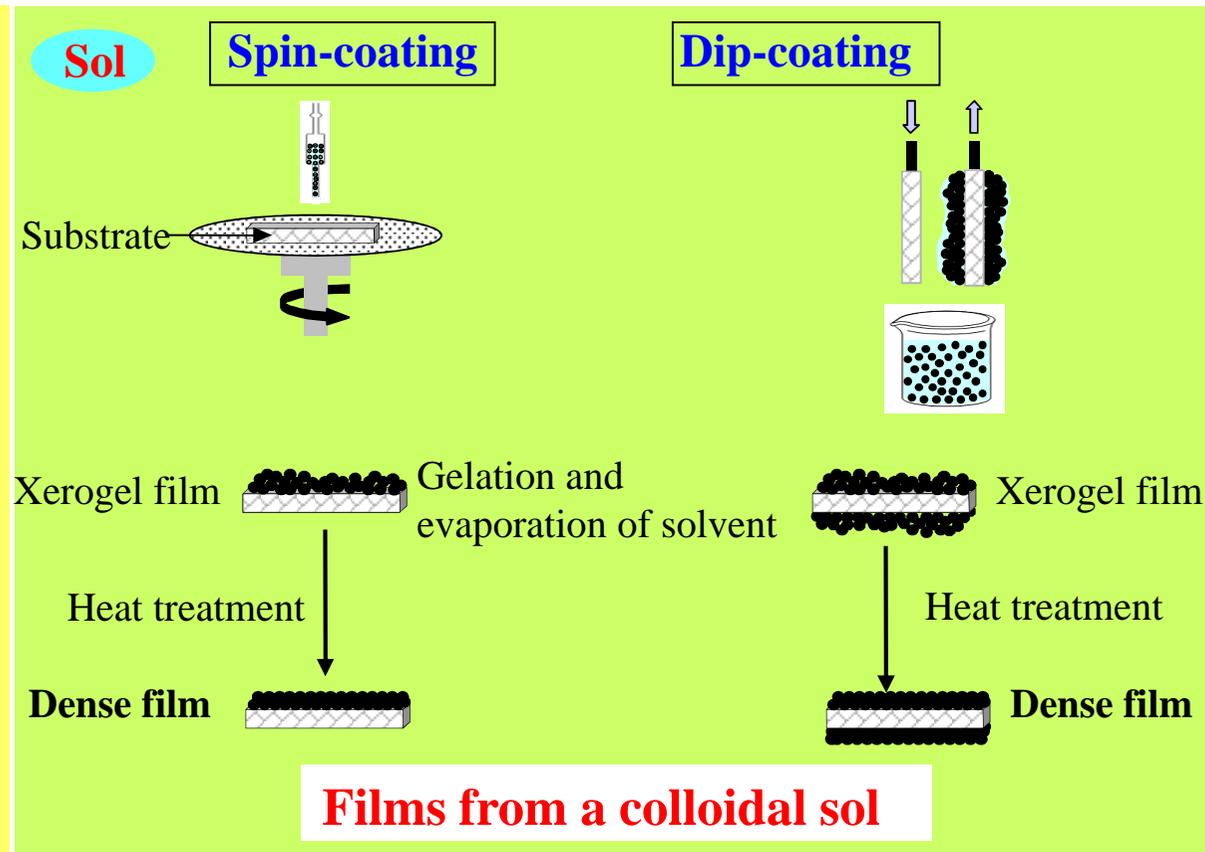
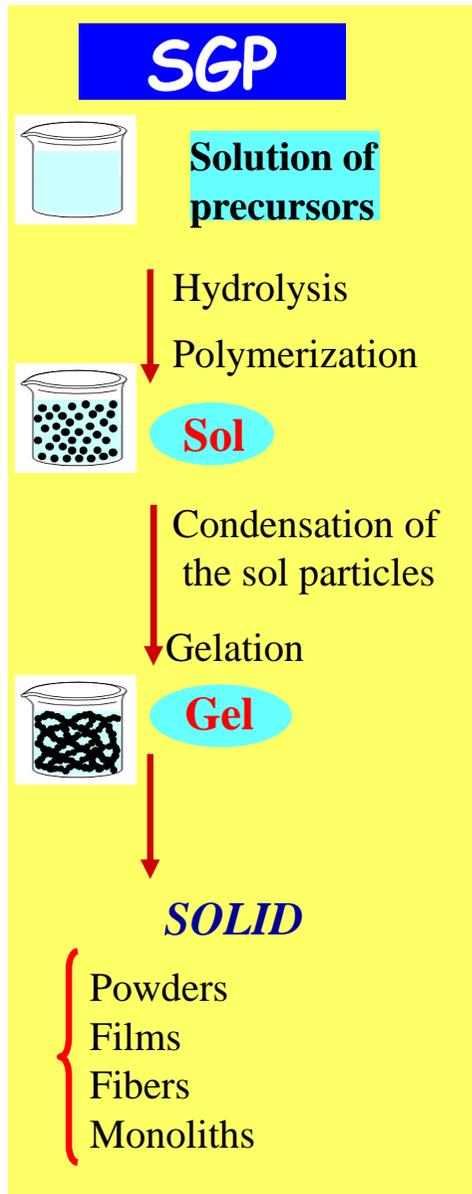
## Caractérisation Raman



## Transfert sur substrat ZnO



# Procédé de synthèse Sol-Gel



# Contrôle de morphologie (Sol-Gel)

## $TiO_2$ , surface roughness and optical properties.

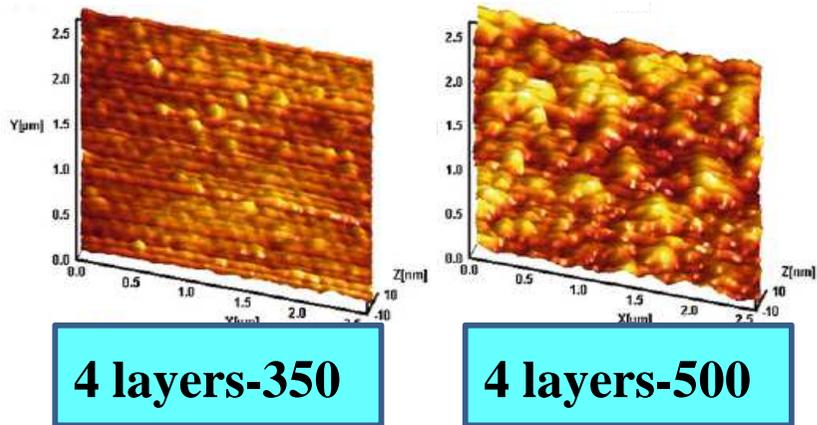
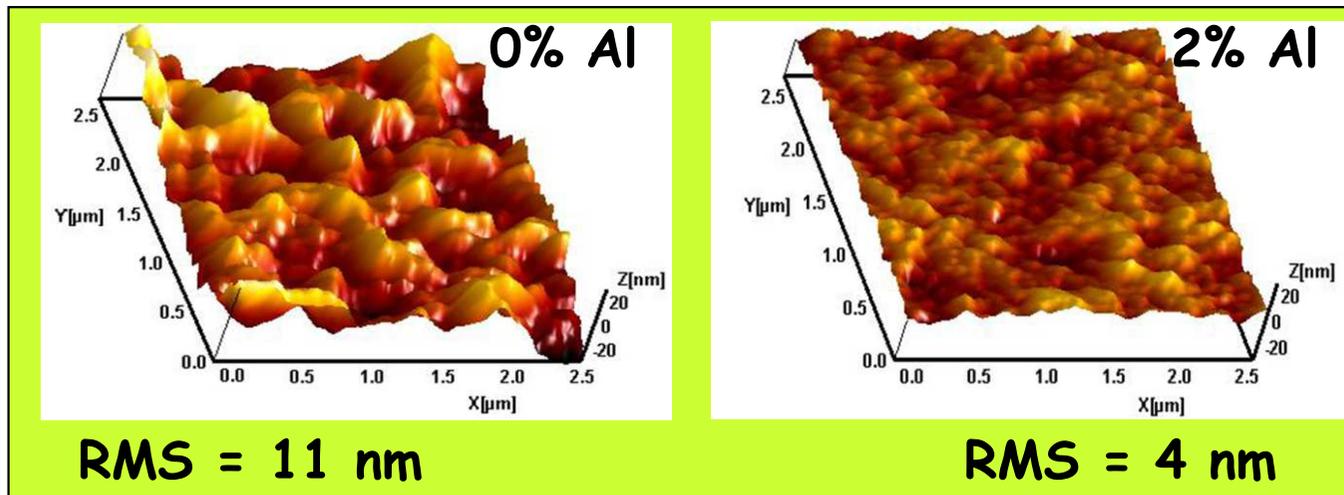


Table 2 Comparison of films characteristics

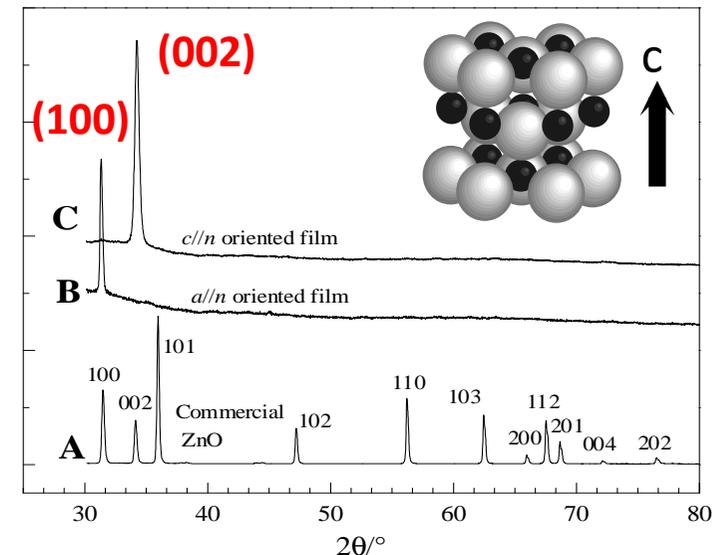
Sample	H.T.T (°C)	Structure	Thickness: d (nm)	RMS (nm)	Refractive index: n	Attenuation: $\alpha$ (dB/cm)
3-layer_350	350	Amorphous	280	1.30	1.9798	$0.3 \pm 0.1$
4-layer_350	350	Amorphous	358	1.65	1.9720	$0.5 \pm 0.1$
4-layer_500	500	Crystallized	336	3.26	1.9949	$0.9 \pm 0.1$

The refractive indices and attenuation values are given for the fundamental TE mode  
H.T.T heat treatment temperature

## Doped ZnO, surface roughness

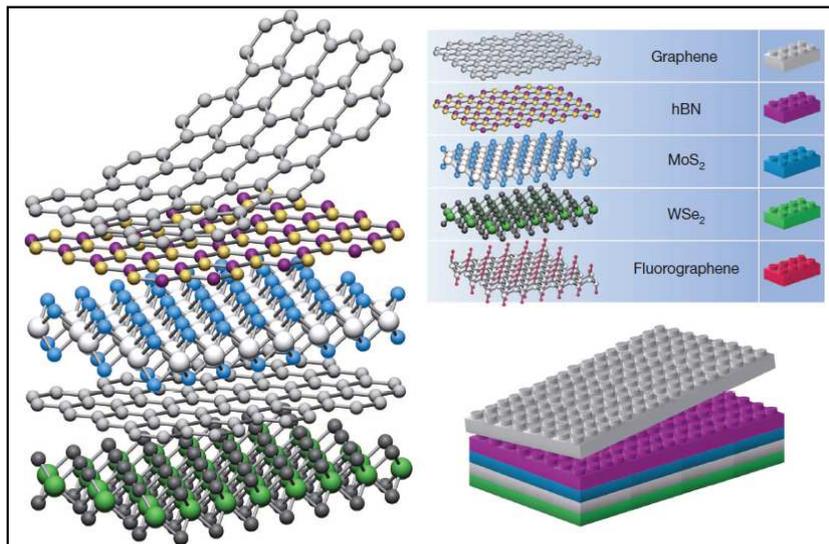


## Pure ZnO, crystal preferential orientation

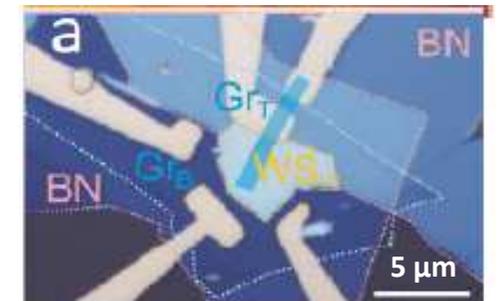
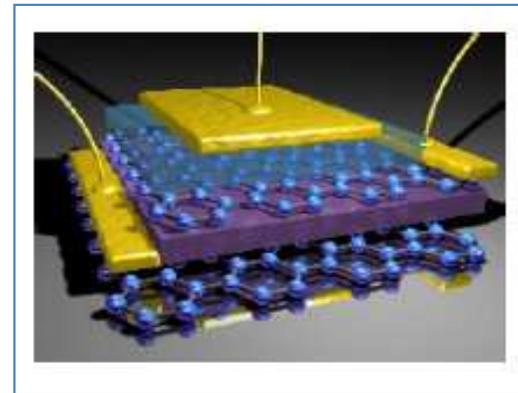


# Axe exploratoire 1: synthèse de Nitrure de Bore (BN)

- Développement et mise au point de **nouveaux composants électroniques** et **optoélectroniques** aux performances remarquables, à partir de matériaux dérivés du **graphène**
- Engouement autour des **matériaux à 2 dimensions**, et des hétérostructures de Van der Waals
- **Applications** en photovoltaïque, stockage de l'énergie (batterie électrique), nanoélectronique ultrarapide, bio-ingénierie, etc.



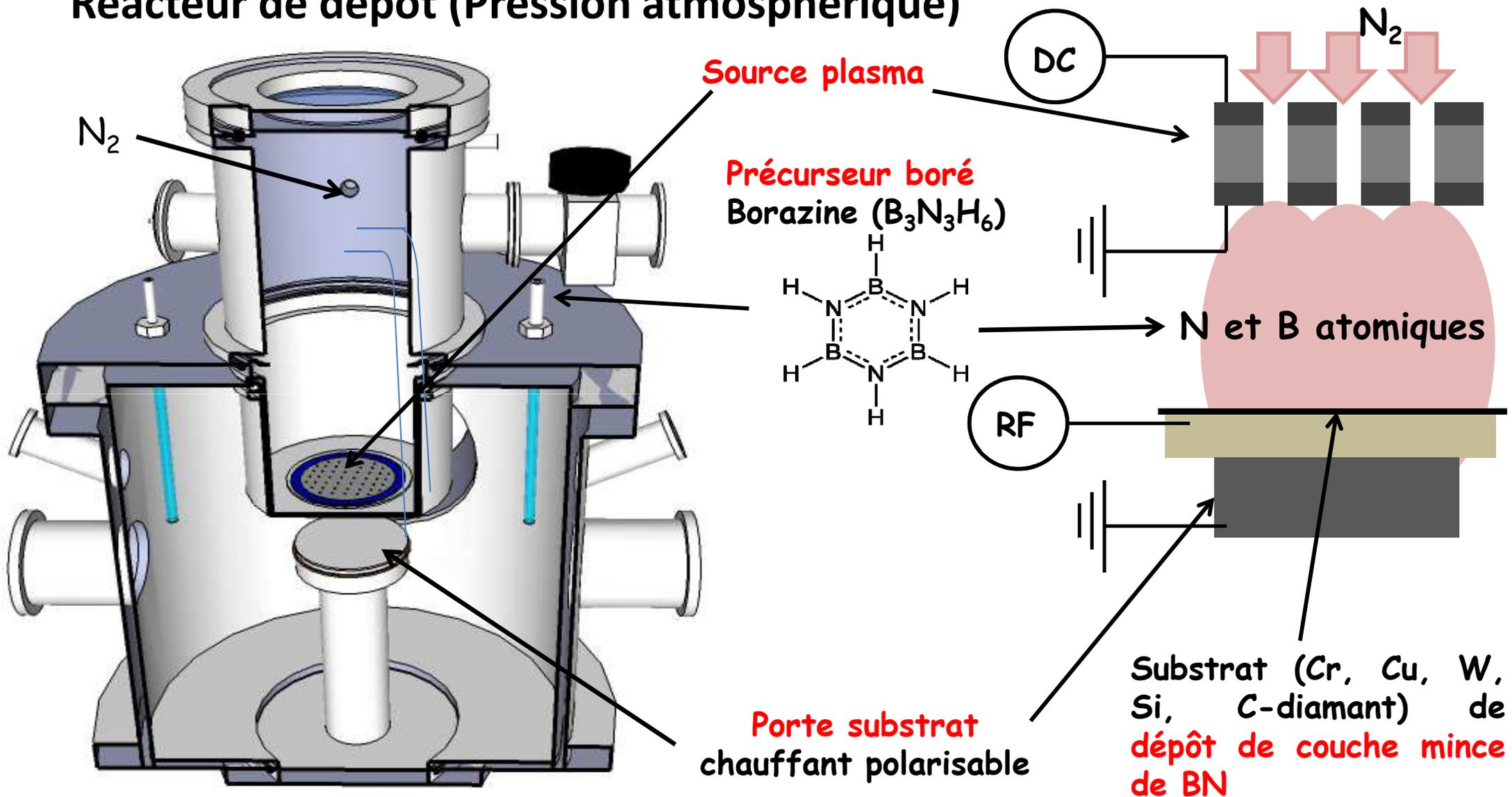
A.K. Geim et al, Nature 499, 419 (2013)



Source : Annick LOISEAU, OMNT 2D Materials, Mai 2015

# Axe exploratoire 1: synthèse de Nitrure de Bore (BN)

## Réacteur de dépôt (Pression atmosphérique)



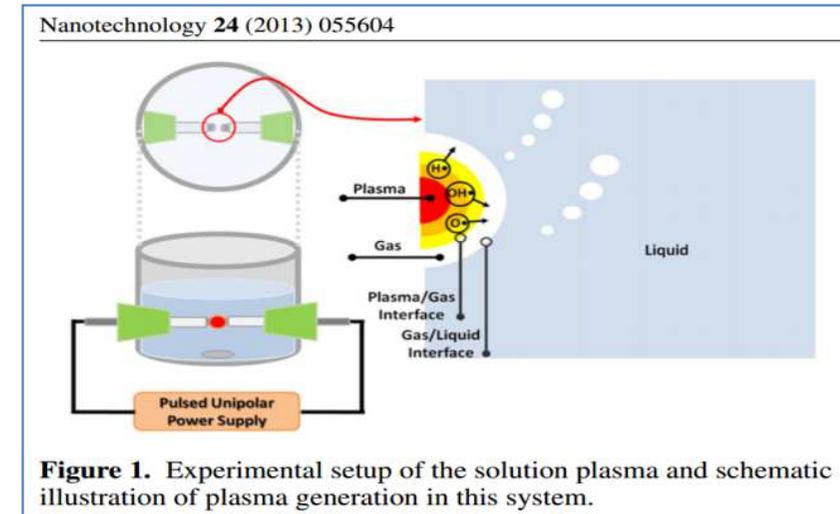
# Axe exploratoire 2: Synthèse de Catalyseurs Métalliques Nanostructurés (CMNs) à l'aide d'un procédé générant un plasma dans un liquide

## Contexte :

Mise au point d'un procédé présentant une empreinte environnementale plus faible que les procédés classiques : pas d'ajout d'agents réducteurs dans la solution lors de la synthèse, et/ou réduction du nombre d'étapes post-synthèse (lavage, séchage, etc)

## Objectifs :

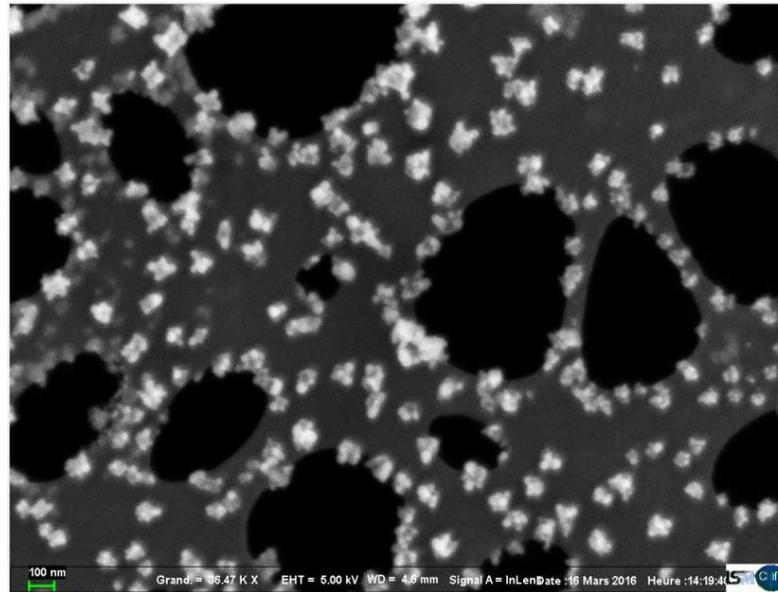
- développer, ex-nihilo, un réacteur de synthèse de CMNs à l'aide d'une décharge électrique générée dans une solution d'un sel métallique (Ag)
- étudier les performances des CMNs synthétisées dans un procédé couplant le catalyseur et un plasma à la pression atmosphérique, pour la dégradation de composés organiques volatils



## Axe exploratoire 2: Synthèse de Catalyseurs Métalliques Nanostructurés (CMNs) à l'aide d'un procédé générant un plasma dans un liquide

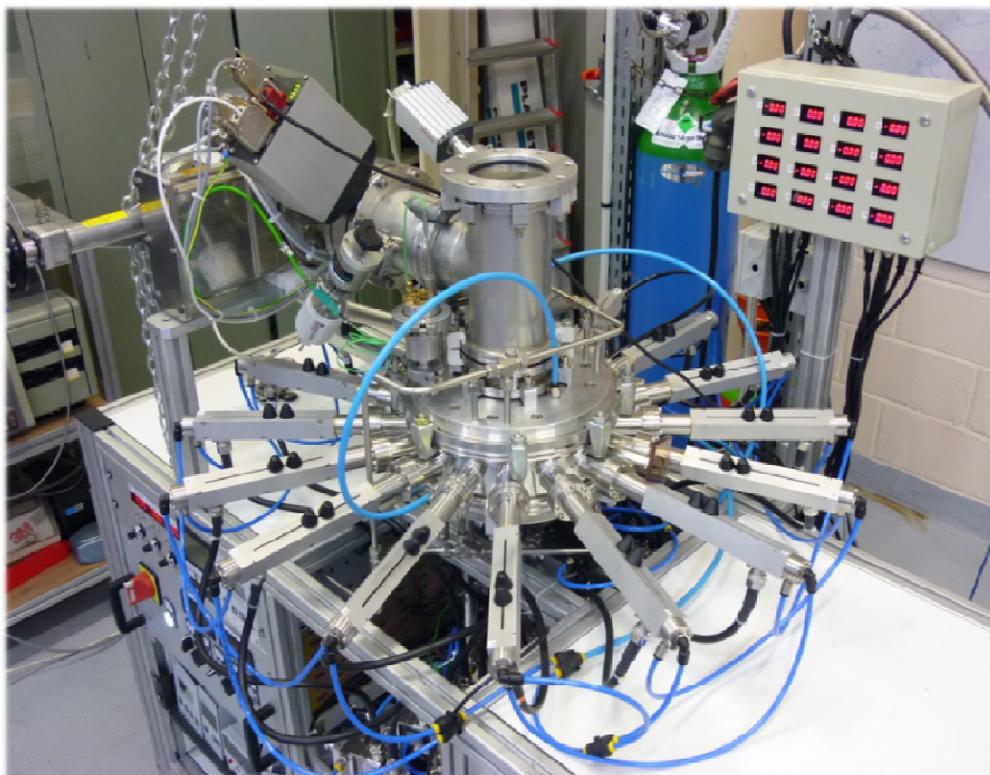
L'application dans le liquide d'une tension pulsée (quelques  $\mu\text{s}$ ), de 5 à 10 kV, à des fréquences de quelques dizaines de Hz, impliquera :

- ⇒ Différentes espèces :  
 $e^-$ , radicaux, ions → forte réactivité
- ⇒ Différents processus : physique des plasma, thermodynamique, physico-chimie aux interfaces
- ⇒ Besoin de différents diagnostics : électrique, physico-chimique, microscopique. Plus spécifiquement, des diagnostics spectroscopiques et d'imagerie seront mis en œuvre afin d'étudier la cinétique des espèces réactives, et de visualiser la dynamique de formation et de propagation du plasma.



*Exemple de nanoparticules d'Ag synthétisées dans le réacteur du LSPM (diamètre agrégats ~ 50 nm)*

# Réacteur d'étude des interactions plasma/surfaces



## Contexte initial :

Etude des interactions plasma/surface dans le cadre des plasmas de bord des machines de fusion thermonucléaire

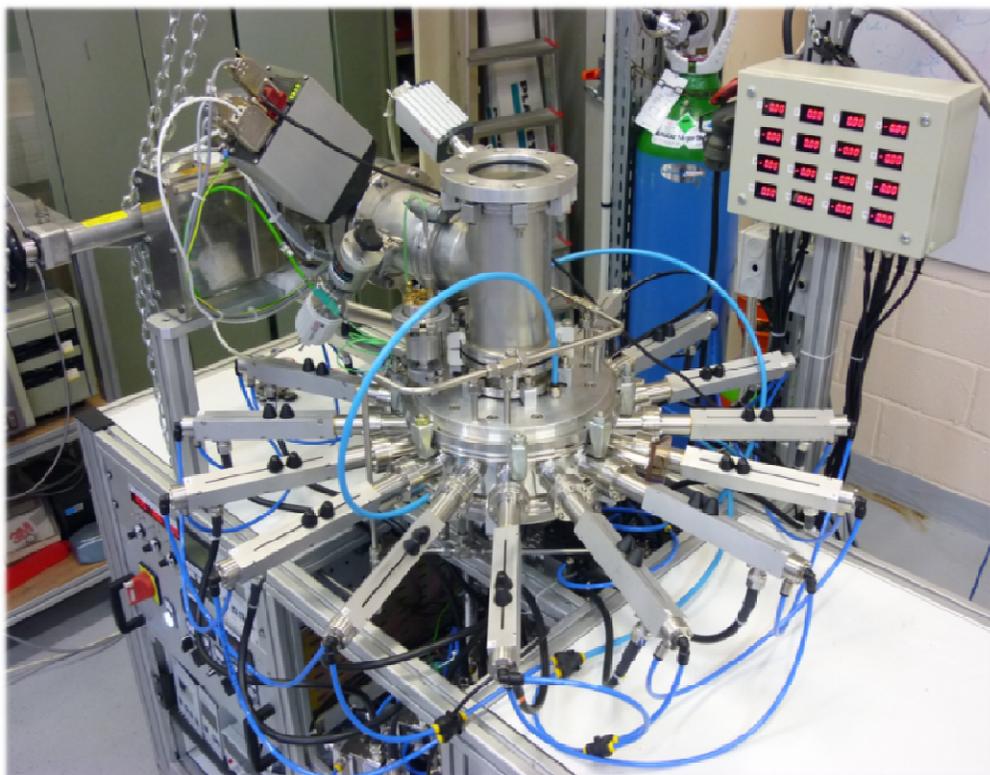


Réacteur CASIMIR pour l'étude de l'érosion de cible C/W/Al (Be-like) sous plasma de H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>

Conditions plasmas ( $10^{-2}$  –  $10^{-3}$  mbar):

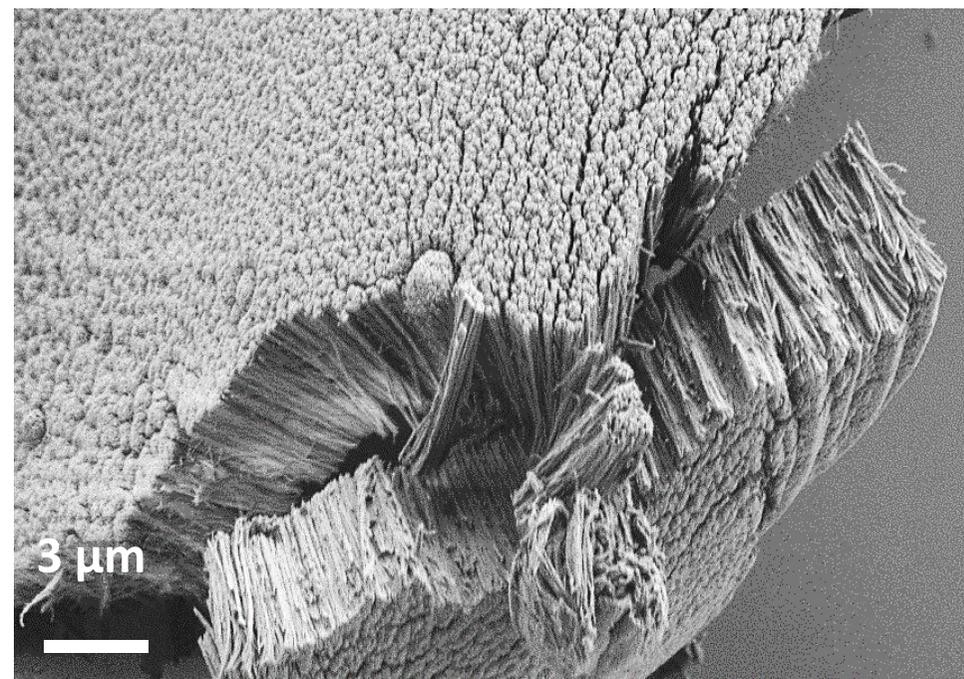
- Source magnétisée (résonance cyclotronique électronique)
- Densité électronique :  $10^{11}$  à  $10^{12}$  cm<sup>-3</sup>
- Température électronique: 1 à 3 eV

# Réacteur d'étude des interactions plasma/surfaces



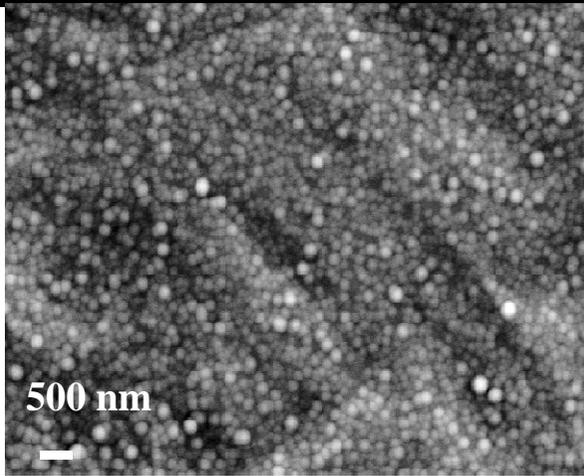
## Contexte initial :

Etude des interactions plasma/surface  
dans le cadre des plasmas de bord des  
machines de fusion thermonucléaire

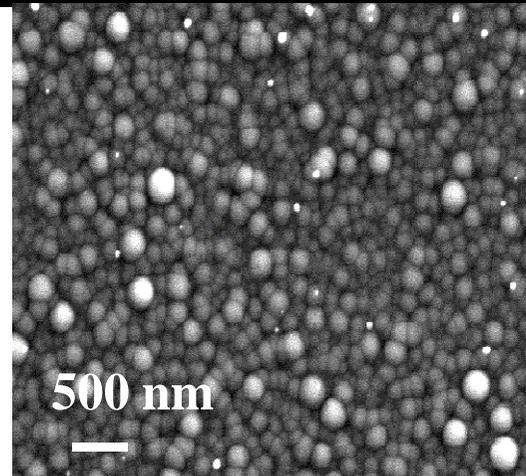


Réacteur CASIMIR versatile : dépôt/gravure  
(ex: production de nanotubes de carbone)

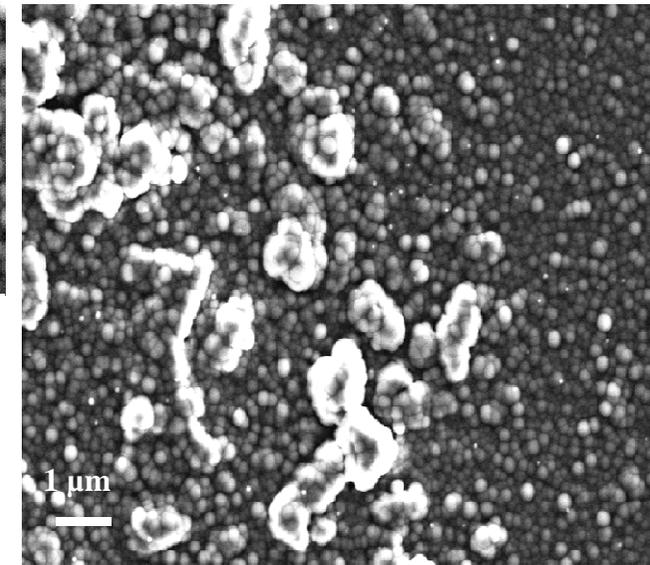
# Croissance de poussières de carbone (plasma d'acétylène)



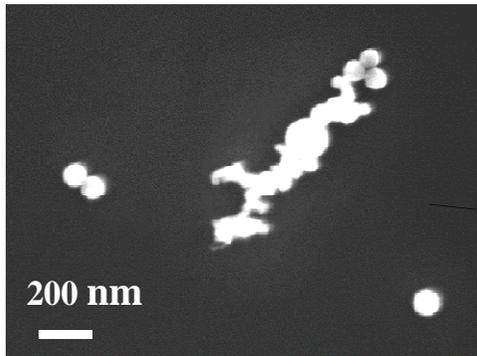
90 s de plasma



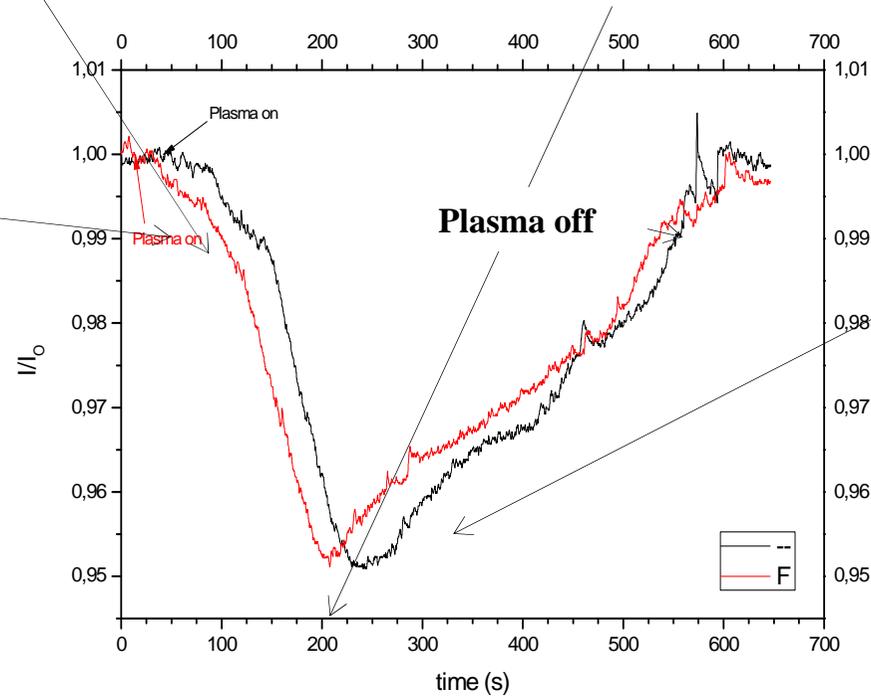
200 s de plasma



300 s de plasma



Croissance initiale (~ 30 s)

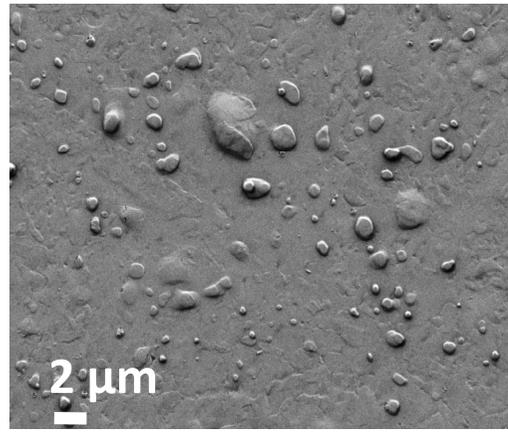
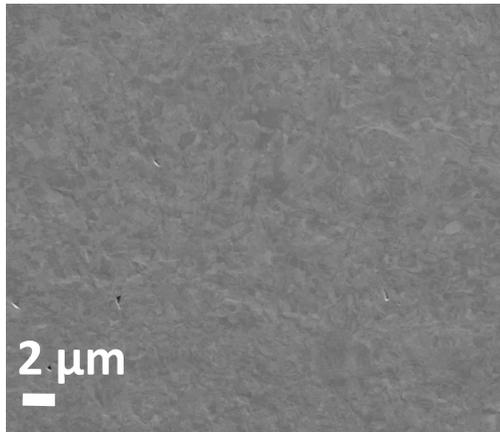


- Signal d'extinction laser dans le plasma
- Agglomération après ~ 200 s

# Interactions plasma / tungstène

## Conditions:

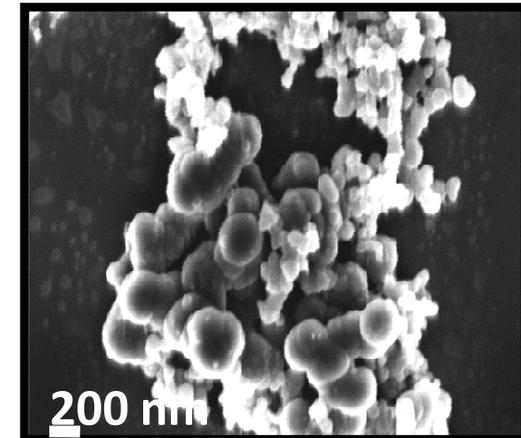
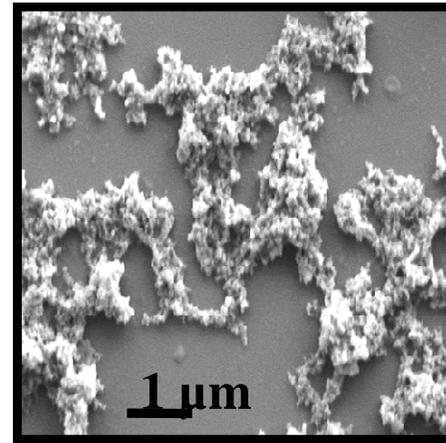
- Plasma  $H_2$
- $V_{\text{cible}} = -180 \text{ V}$
- $T_{\text{surface}} = 500 \text{ K}$
- Flux  $H^+ = 1,9 \cdot 10^{20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$



Le réacteur CASIMIR reproduit les conditions de formations de blister (bulles de  $H_2$ )

## Conditions:

- Plasma Ar
- $V_{\text{cible}} = -300 \text{ V}$
- $T_{\text{surface}} = 550 \text{ K}$
- Flux  $Ar^+ = 2,65 \cdot 10^{20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$



Pulvérisation de la cible de W => production de nanoparticules

# Compétences

## Matériaux :

*Production de films de diamant (caractéristiques variables suivant applications) : pureté, surface, épaisseur, rugosité, dopage ...*

*Synthèse, caractérisation et fonctionnalisation de nanotubes*

*Synthèse PECVD de graphène + transfert sur différents substrats (ZnO, ...)*

*Synthèse de dépôt nanostructurés de métaux (W, Al, ...)*

*Caractérisation : MEB, TEM, Raman, Cathodoluminescence*

## Procédés :

*Ingénierie des réacteurs micro-ondes*

*Modélisation et diagnostics des plasmas*

## Applications :

*Nombreux projets germes et structurants au sein du Labex SEAM d'USPC => Greffage, cristaux photoniques, dislocation et dopage, dispositifs THz, électronique moléculaire*

*Pôle SET => nous ouvrir à de nouveaux partenaires pour de nouvelles applications*

**Merci de votre attention**

**LSPM-CNRS**

**Université Paris 13  
99 Av J. B Clément  
93430 Villetaneuse,  
France**

*[www.lspm.cnrs.fr](http://www.lspm.cnrs.fr)*