

THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences
Spécialité : Physique

Par

Simon CHOUTEAU

Compréhension des mécanismes réactionnels dans un procédé hybride de dépôt de couches minces nanocomposites couplant plasma et injection de solution colloïdale

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 10 juin 2024
Unité de recherche : Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), UMR 6502

Rapporteurs avant soutenance :

Thierry Belmonte Directeur de recherche, IJL-UMR CNRS 7198
Fiorenza Fanelli Senior Researcher, Institute of Nanotechnology (NANOTECH), Italy

Composition du Jury :

Président :	Prénom Nom	(à préciser après la soutenance)
Examineurs :	Thierry Belmonte Richard Clergereaux Fiorenza Fanelli Ahmad Hamdan Françoise Massines	Directeur de recherche, IJL, UMR CNRS 7198 Directeur de recherche, LAPLACE, UMR CNRS 5213 Senior Researcher, Institute of Nanotechnology (NANOTECH), Italy Professeur associé, Université de Montréal, Canada Directrice de recherche, PROMES, UPR CNRS 8521
Dir. de thèse :	Agnès Granier Luc Stafford	Directrice de recherche, IMN, CNRS Professeur, Université de Montréal, Canada
Co-dir. de thèse :	Mireille Richard-Plouet	Directrice de recherche, IMN, CNRS

Invité

Antoine GOULLET Professeur des universités, IMN, Université de Nantes

Titre : Compréhension des mécanismes réactionnels dans un procédé hybride de dépôt de couches minces nanocomposites couplant plasma et injection de solution colloïdale.

Mots clés : plasma, aérosol, solution colloïdale, couche mince, nanocomposite.

Résumé : Ce travail porte sur la croissance de couches minces nanocomposites dans un procédé à plasma « brumeux » à basse pression, couplant dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma et injection de solution colloïdale. Cinq études sont réalisées. Dans un premier temps, le mécanisme de croissance des couches est étudié par ellipsométrie spectroscopique *in situ* : l'apport de matière est alternativement riche en nanoparticules, puis en matériau matrice. La deuxième étude identifie l'ébullition « flash » comme étant le mécanisme de formation des sprays dans le milieu plasma à basse pression. Cette connaissance a permis d'acquérir un contrôle fin sur la taille des gouttelettes constituant l'aérosol, et donc sur l'uniformité des couches minces nanocomposites synthétisées.

Ensuite, un modèle collisionnel-radiatif a permis l'analyse poussée de spectres d'émission optique résolus en temps, afin d'étudier l'interaction aérosol-plasma. Ainsi, les évolutions temporelles de la densité d'argon métastable, de la température électronique, de la densité électronique, et de la fréquence de désexcitation collisionnelle ont pu être déterminées par inférence bayésienne au cours de l'injection de liquide dans le plasma. De plus, l'étude de l'interaction aérosol-surface a permis de mettre en évidence l'apparition l'évaporation « stick-slip » puis de l'effet Leidenfrost sur les surfaces chaudes. Enfin, les connaissances tirées de ces cinq études ont été mises en application lors de la synthèse de couches minces nanocomposites contenant des nanomatériaux de natures diverses.

Title: Investigating reaction mechanisms in a hybrid nanocomposite thin film deposition system combining plasma and injection of a colloidal solution.

Keywords: plasma, aerosol, colloidal solution, thin film, nanocomposite.

Abstract: This work focuses on the growth of nanocomposite thin films in a low-pressure "misty" plasma process, combining plasma-enhanced chemical vapor deposition and colloidal solution injection. Five studies are carried out. First, the growth mechanism is studied by *in situ* spectroscopic ellipsometry: the input is alternately matrix- and nanoparticles-rich. The second study identifies "flash" boiling as the mechanism responsible for spray-formation in the low-pressure plasma environment. This insight allows for fine control over droplet size, and therefore over the nanocomposite thin films' uniformity.

Then, a collisional-radiative model was used to carry out in-depth analysis of time-resolved optical emission spectra, in order to study aerosol-plasma interactions. The temporal evolution of metastable argon density, electron temperature, electron density and quenching frequency were determined during liquid injection using Bayesian inference. In addition, the study of aerosol-surface interactions revealed brought to light stick-slip evaporation and Leidenfrost-like effects on hot surfaces. Finally, this new insight was put into practice during the synthesis of nanocomposite thin films containing various nanomaterials.