

## **Proposition de thèse**

### **Développement d'un procédé microplasma microonde pour l'élaboration de nanocarbone hybride sp<sup>3</sup>.**

Les microplasmas générés par décharge microonde sont des milieux hors équilibre produisant des environnements fortement réactifs avec des densités électroniques pouvant atteindre  $10^{15}$ - $10^{16}$  cm<sup>-3</sup> [1], une grande variété d'espèces chargées, des radicaux et des photons. Ces micro-plasmas ont des tailles allant de quelques micromètres à quelques millimètres. Ces caractéristiques en font des outils de choix pour un large spectre d'applications nécessitant un traitement localisé comme par exemple la microfabrication, le traitement et la structuration de surface, le traitement de tissus vivants et des traitements médicaux.

Le LSPM a développé une nouvelle micro-torche à plasma microonde fonctionnant sur une large gamme de pression allant de 30 mbar à la pression atmosphérique. Cette micro-torche présente une grande flexibilité de fonctionnement et permet de générer des écoulements plasmas dans des mélanges Ar/H<sub>2</sub>/méthane sur une large gamme de compositions et de débits. Elle permet ainsi d'atteindre selon les conditions de décharge, i.e., nature du gaz, pression, débit, puissance, etc., un large domaine de conditions locales en termes de composition et de température. Ceci permet d'envisager son utilisation pour la fabrication d'une large variété de nanostructures carbonées, nano-diamant, graphène, etc., avec des possibilités d'applications dans divers domaines : électronique, photonique, tribologie, catalyse, etc.

La maîtrise et le contrôle des plasmas obtenus dans ces micro-torches en vue de l'élaboration d'une nanostructure déterminée à l'avance nécessitent cependant la compréhension de la physicochimie qui gouverne ces plasmas et détermine les conditions locales dont dépend directement l'obtention de ces nanostructures.

Le projet de recherche proposé lors de cette thèse a pour objectif l'identification, l'obtention et la maîtrise de régimes de fonctionnement favorisant la formation de nanostructures carbonées bien définies. Nous nous focaliserons sur des nanostructures sp<sup>3</sup> hydrogénées de type nano-diamants. Le projet propose un programme s'articulant autour de trois axes de recherche ayant comme objectifs respectifs : (i) la caractérisation des conditions locales dans le plasma, notamment en termes de distributions spatio-temporelles, en fonction des paramètres de contrôle du procédé, (ii) l'identification des types de nanostructures obtenues en fonction de ces conditions locales et (iii) l'optimisation de la source et de l'écoulement plasma en vue de promouvoir les nanostructures recherchées, les nano-diamants dans le cas de la thèse.

La mise en œuvre des travaux nécessaires à la réalisation de ces trois objectifs s'appuiera sur une méthodologie associant expériences de diagnostic optique des plasmas et d'analyse chimique des écoulements qu'ils génèrent, expériences de caractérisation des nanostructures et matériaux produits et simulation numérique des écoulements de plasmas, notamment de plasmas poussiéreux obtenus lors de la formation des nanostructures recherchées en phase gazeuse.

Concernant le diagnostic du plasma, on conduira des expériences de spectroscopie d'émission résolue dans l'espace et dans le temps pour mesurer les températures rotationnelles de certaines espèces du plasma, la température du gaz par élargissement Doppler sur l'hydrogène atomique, la densité des électrons en utilisant l'élargissement Stark sur les raies de la série de Balmer et la température d'excitation de différentes espèces à partir de droites de Boltzmann de divers niveaux atomiques excités de l'hydrogène et de l'argon. Des mesures d'absorption optique large bande intégrées sur l'espace et le temps, seront également menées pour remonter aux densités moyennes de diverses espèces radicalaires comme CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub> ou CN si l'azote est introduit en impuretés. Enfin des mesures de fluorescence à deux photons induites par laser seront menées pour remonter aux distributions de densités d'hydrogène atomique, espèces clés dans les processus hors équilibre ayant lieu dans ces plasmas.

Même si les diagnostics donnent des informations sur la composition et l'énergétique du plasma, une part importante des conditions locales de ces plasmas demeurent inaccessible expérimentalement. On mettra donc en œuvre lors de la deuxième phase de la thèse des simulations numériques utilisant un code déjà développé dans l'équipe d'accueil afin de remonter de manière plus complète et plus détaillée aux distributions spatio-temporelles de l'ensemble des espèces et températures du plasma [2]. Ces simulations vont être en premier temps validées par les mesures expérimentales, puis utilisées dans un deuxième pour l'étude systématique et fine de l'évolution des caractéristiques locales de la décharge, notamment en termes de distribution spatio-temporelle, en fonction des paramètres du procédé.

Le troisième axe de recherche qui sera mené en parallèle avec le premier concernera l'étude du matériau et nanostructures formés dans le plasma et/ou déposés sur des substrats. Les dépôts seront caractérisés par différentes techniques permettant de remonter à leurs caractéristiques structurales et

morphologiques On utilisera notamment la spectroscopie Raman pour évaluer le rapport  $sp^3/sp^2$  et les techniques de microscopie électronique à Balayage et en transmission (SEM and TEM). Des méthodes de diffusion et extinction laser seront par ailleurs mises en œuvre pour remonter aux distributions des populations de particules carbonées se formant dans la phase gazeuse.

Un travail important sera mené sur l'analyse et la confrontation des résultats issus de la caractérisation de l'écoulement plasma et des nanostructures et dépôts de carbones pour définir les conditions optimales permettant l'obtention de nanostructures contenant une forte teneur en carbone  $sp^3$ , en particulier des nano-diamants. Cette confrontation entre résultats sur les matériaux et la caractérisation du plasma sera en outre utilisée pour étudier les possibilités de faire évoluer la source plasma vers une configuration permettant d'assurer les conditions locales optimales pour la production de nanostructures  $sp^3$ .

#### **English version :**

#### **Development of microwave microplasma for the elaboration of carbon nano-particles with $sp^3$ hybridization.**

Microplasmas are highly non-equilibrium discharges producing a reactive environment with high electron densities ( $10^{15-16} \text{ cm}^{-3}$ ) [1], charged species, radicals and photons and with dimensions ranging from few micrometers to a few millimeters. These excellent features of microplasmas makes it suitable for wide range of applications where localized treatment is desired such as micro-fabrications, surface treatment, biology and medicine.

For this purpose LSPM has developed a MW microplasma torch source operating between 30 mbar and atmospheric pressure. This torch can be operated for different gas mixtures such as Ar/H<sub>2</sub>/methane which leads to realizing a wide range of local discharge conditions in terms of species densities and temperature level. This micro-torch is intended to be used for material elaboration of carbon based materials such as nano-diamonds, graphene etc which find in applications ranging from electronics, photonics, tribological catalysis etc.

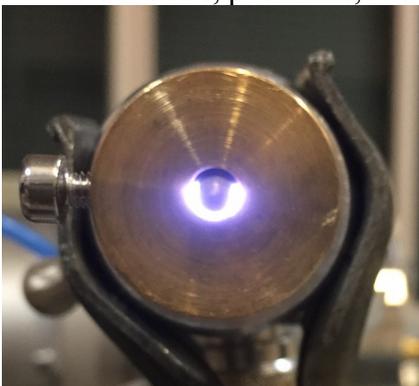


Figure 1 : Micro-plasma torch developed at LSPM.

The PhD program concerns drawing out a comprehensive regimes dictating the formation of carbon materials mainly on  $sp^3$  type carbon nanoparticles like nano-diamond. The program can be summarized into three parts, namely: (i) characterization of local plasma conditions such as spatial-temporal distributions of species densities and temperatures as function of process parameters, (ii) identification of the produced nanostructures as a function of local plasma conditions and (iii) optimization of the plasma source in view of generation of different nanostructures, with major emphasis on carbon nanodiamonds.

The first task would be to use different diagnostic tools such as optical emission spectroscopy (OES), absorption spectroscopy and TALIF. OES will be used for determining gas temperature and also electron density using stark broadening of H <sub>$\alpha$</sub>  lines while absorption spectroscopy experiments will be carried out for determining important hydrocarbon species such as CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub> and CN in the plasma. TALIF experiments will be also conducted in order to determine H-atom concentration which is critical in for nanocarbon production in hydrocarbon plasmas. Optical diagnostics will be accompanied by simulation of the plasma using the codes already developed at LSPM which can give detailed distribution of species and temperature in the plasma [2]. The simulations will be first validated by comparison with the results of optical diagnostic experiments and then used

extensively to study the spatio-temporal evolution of species and temperature as a function of process parameters.

The second task of the thesis deals with the elaboration of carbon materials. This is sensitive to different conditions such as pressure, precursor gases, substrate temperature, substrate bias etc. Under certain conditions, solid carbon particles may nucleate in these plasmas leading to the formation of dusty plasma. The solid particles formed can be amorphous such as soot or crystalline such as nano-diamonds. The candidate will carry out several in-situ and ex-situ diagnostics of the particles in the plasma such as laser scattering, laser extinction, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy.

The third and final task of the thesis is to consolidate the results of the plasma and material characterization in order to identify the optimal process conditions that enable producing the different nanostructures with main emphasis on  $sp^3$  hybridized carbon. This process will be used to further improve the plasma source so as to achieve the optimal configuration for the production of  $sp^3$  carbon structures for wide range of operating conditions.

## References

- [1] Becker, K. H., K. H. Schoenbach, and James Gary Eden. "Microplasmas and applications." *Journal of Physics D: Applied Physics* 39.3 (2006): R55.
- [2] Prasanna, S., Michau, A., Rond, C., Hassouni, K., and Gicquel, A. "Self-consistent simulation studies on effect of methane concentration on microwave assisted H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> plasma at low pressure." *Plasma Sources Science and Technology* 26.9 (2017): 097001.