

## Sujet de thèse pour septembre 2017

(English version below)

Laboratoire : Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Nantes

Titre du sujet de thèse : *Dépôt de couches minces de  $TiO_2 - SiO_2$  par association plasma et sol-gel : impact du procédé de dépôt et de la composition sur les propriétés, application à l'optique intégrée*

Directrice de thèse : Mireille Richard-Plouet, [mireille.richard@cnrs-umn.fr](mailto:mireille.richard@cnrs-umn.fr), 02 40 37 39 56,  
co-encadrants : Agnès Granier, [Agnès.Granier@cnrs-umn.fr](mailto:Agnès.Granier@cnrs-umn.fr), 02 40 37 39 65 & Antoine Goulet,  
[antoine.goulet@cnrs-umn.fr](mailto:antoine.goulet@cnrs-umn.fr), 02 40 37 39 85

Contrat doctoral rémunéré à hauteur de 1 758 € brut + mission complémentaire d'enseignement

### Contexte de l'étude

Les mélanges d'oxyde de titane et de silicium constituent une gamme de matériaux modulables, aux propriétés intéressantes pour les applications optiques (large gamme d'indices optiques et transparence dans le visible et l'Infra Rouge) et électriques (large gamme de permittivité). En effet, l'oxyde de titane présente une valeur de permittivité élevée (50-150) et un gap autour de 3 eV. L'association avec l'oxyde de silicium (gap de 9 eV) permet de compenser les limitations intrinsèques et extrinsèques inhérentes à  $TiO_2$  et de disposer de leviers pour ajuster les propriétés optiques et électriques. Cette stratégie permet d'envisager des applications dans le domaine de l'optique intégrée et l'électronique, en développant des guides d'ondes.

### Objectif

Notre objectif consiste à coupler les **approches chimie douce** à l'équilibre et **plasma hors équilibre** pour obtenir des films nano-composites (nano-particules de  $TiO_2$  dans une matrice de  $SiO_2$ ). Nous chercherons à déterminer l'impact de la taille, la nanostructuration et la concentration de ces nanoparticules sur les propriétés optiques.

### Descriptif

Le travail de thèse s'appuie sur l'expertise des procédés PECVD (dépôts chimiques en phase vapeur assisté par plasma) innovants (décharge pulsée, injection pulsée des précurseurs, polarisation du substrat) et de la chimie en solution ainsi que par voie sol-gel. En effet, depuis quelques années, l'IMN développe la synthèse, par voie basse température, de solutions colloïdales stables d'oxyde de titane dans des solvants organiques ainsi que le dépôt par PECVD de couches minces de  $TiO_2$  et  $TiO_2/SiO_2$  aux propriétés modulables.

Le sujet comporte deux volets : (i) mettre au point les conditions pour disperser dans un gel de silice les particules de  $TiO_2$  préparées au laboratoire, (ii) injecter ces solutions de nanoparticules de  $TiO_2$  dans un plasma de mélange  $O_2$  / vapeur organo-siliciée. Cette méthode **innovante** n'a été que récemment répertoriée dans la littérature et concerne des procédés à pression atmosphérique. Un de nos atouts réside dans la possibilité de travailler en plasma basse pression afin d'inhiber la réaggrégation des nanoparticules et d'élaborer le matériau à température proche de l'ambiante, ce qui est parfaitement adapté au dépôt sur substrats souples polymères. Les techniques de caractérisation disponibles à l'IMN et qui seront mises en œuvre au cours de ce travail sont les suivantes : diffraction des rayons X, spectrométrie photoélectrons X (XPS), diffusion Raman, spectrométrie FTIR, ellipsométrie, microscopies électroniques à balayage (MEB), en transmission (MET) et à force atomique (AFM).

Pendant la thèse, le(a) doctorant(e) aura la possibilité d'effectuer des séjours de recherche, à l'université de Montréal dans le cadre du groupement de recherche franco-québécois GDRi Nanomatériaux Multifonctionnels Contrôlés.

## Profil des candidats

Etudiant(e) dynamique et motivé(e). Le(a) candidat(e) devra posséder de solides bases en science des matériaux (physique et chimie) et un goût pour le travail expérimental. Un profil de physicien ou physico-chimiste ayant une formation Master ou Ingénieur dans le domaine des matériaux ou nanotechnologies sera apprécié.

## Modalités de candidature

**Avant le 15 Mai 2017**, adressez par e-mail une déclaration de candidature incluant :

- Copie des diplômes de master ou équivalent
- Relevés des notes obtenues en particulier en master 2
- Lettre de recommandation d'un directeur de stage de recherche M1 ou M2
- Curriculum Vitae détaillé
- Lettre de motivation

Plus de détails : <http://3mpl.univ-angers.fr/index.php/2013-11-28-08-32-05/sujets-de-these/nantes.html>

Laboratory: Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Nantes

Title of the work: *Deposition of TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> thin films by associating plasma and sol-gel: impact of the deposition process and the composition on the properties, application to integrated optics*

Supervisor: Mireille Richard-Plouet, [mireille.richard@cnrs-imn.fr](mailto:mireille.richard@cnrs-imn.fr), 02 40 37 39 56,  
co-supervisors : Agnès Granier, [Agnès.Granier@cnrs-imn.fr](mailto:Agnès.Granier@cnrs-imn.fr), 02 40 37 39 65 & Antoine Goullet,  
[antoine.goullet@cnrs-imn.fr](mailto:antoine.goullet@cnrs-imn.fr), 02 40 37 39 85

Doctoral contract: 1 758 € brut + mission complémentaire d'enseignement

## Context of the work

Titanium and Silicon oxides mixed together form a range of tunable materials with interesting properties for optical applications (wide range of optical indexes and transparency in the visible and IR domain) together with electrical applications (broad range of permittivity). Thus Titanium dioxide exhibits a high permittivity (50-150) and a bandgap close to 3 eV. Associating it with Silicon dioxide (gap = 9 eV) allows counterbalancing the intrinsic and extrinsic limits of TiO<sub>2</sub> and having control in view of adjusting the optical and electrical properties. This strategy allows us to consider applications in the field of integrated optics and electronics by developing waveguides.

## Aim

Our aim consists in coupling the approach of **chimie douce** at equilibrium and **plasma out of equilibrium** in order to obtain nano-composites films (TiO<sub>2</sub> nano-particles in SiO<sub>2</sub> matrix). We plan to determine the impact of size, nanostructuration and concentration in nanoparticles on the optical properties.

## Description

The PhD work relies on the expertise of the group in **innovative** (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) PECVD process such as pulsed discharge, pulsed injection of precursors, bias of the substrate and also in chemistry in solution and sol-gel process. Actually, since several years, the IMN researchers develop the synthesis at low temperature of stable colloidal TiO<sub>2</sub> solutions in organic solvents and the deposition by PECVD of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> thin films with tunable properties.

Thus the study entails two axes: (i) finding the conditions to form films from dispersions, in a silica-based gel, of  $\text{TiO}_2$  colloidal solutions prepared by solution chemistry, (ii) injecting the latter in a plasma made of  $\text{O}_2$  and organo-silicon vapor. This innovative method was reported in the literature only recently and concerns deposition processes at atmospheric pressure. One of our assets lies in the possibility to work with low pressure plasma in order to limit nanoparticles re-aggregation. Therefore the films growth takes place at almost room temperature, which is suitable to deposit on flexible polymer substrates. Among the characterization techniques available at IMN, the following ones will be carried out during the PhD: X-Rays diffraction, X-rays photoelectron Spectroscopy (XPS), Raman scattering, FTIR spectrometry, ellipsometry, Scanning (SEM), Transmission (TEM) and Atomic Force (AFM) Microscopies.

During the PhD, the student will have the opportunity to spend short-term scientific missions at the University of Montreal (Canada) within the Franco-Quebécois research network GDRi Nanomatériaux Multifonctionnels Contrôlés (Controlled Multifunctional Nanomaterials).

### Profile of applicants

Dynamic and motivated student. The applicant should have tough education in Materials Science (Physics and Chemistry) and an interest for experimental work. A profile of physicist of chemical physicist with a Master or Engineer degree in the field of materials or nanotechnology will be appreciated.

### Conditions of applications

**Before the 15<sup>th</sup> of May 2017**, send by e-mail the following information:

- Copy of Masters 1 and 2 or equivalent
- Transcript of marks obtained in Master (especially master 2)
- Recommendation letter of a supervisor during in internship (M1 or M2) in research
- Detailed Curriculum Vitae
- Cover letter explaining the motivation for the PhD work

More détails : <http://3mpl.univ-angers.fr/index.php/2013-11-28-08-32-05/sujets-de-these/nantes.html>