

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI, TIZI-OUZOU

**FACULTE DES : SCIENCES
DEPARTEMENT DE: PHYSIQUE**

THESE DE DOCTORAT

**SPECIALITE PHYSIQUE
OPTION PHYSIQUE DES PLASMAS**

Présentée par

Mr Abdelaziz MEZEGHRANE

*Caractérisation des plasmas froids d'hydrocarbures azote/méthane et
argon/méthane : Application aux dépôts de couches minces.*

Devant le jury d'examen composé de :

<i>Mouloud BENA KKI</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Président</i>
<i>Omar LAMROUS</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Laïfa BOUFENDI</i>	<i>Professeur</i>	<i>U. Orléans</i>	<i>Co-Rapporteur</i>
<i>Nadir BELDJOU DI</i>	<i>Professeur</i>	<i>USTHB</i>	<i>Examineur</i>
<i>Nassima BENBRAHIM</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examineur</i>
<i>Guy CERNOGORA</i>	<i>Professeur</i>	<i>U. Versailles – St Quentin</i>	<i>Examineur</i>

Soutenue le : 29 / 11 / 2010

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué en grande partie au Laboratoire Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés (GREMI) de l'université d'Orléans , en collaboration avec le Laboratoire de Physique et de la Chimie Quantique (LPCQ) de l'université M. Mammeri de Tizi-Ouzou.

J'exprime mon respect et ma reconnaissance à Monsieur le professeur Laïfa Boufendi qui a encadré ce travail dans un esprit de confiance et d'amitié. Je le remercie pour son aide et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Ses compétences scientifiques, sa rigueur et son dynamisme en font de lui un directeur exemplaire.

Je remercie également mon second directeur de thèse Monsieur le Professeur Omar Lamrous qui a co-encadré ce travail de thèse. Ses compétences scientifiques, sa rigueur et son dynamisme en font de lui un directeur exemplaire.

J'exprime mes plus sincères remerciements à monsieur le professeur Mouloud Benakki de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

J'exprime mes plus sincères remerciements aux autres membres du jury qui ont accepté de juger ce travail :

Monsieur le professeur Nadir Beldjoudi de l'université des Sciences et Technologie Houari Boumediène d'Alger,

Madame le professeur Nassima Benbrahim de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou,

Monsieur le professeur Guy Cernogora de l'université Versailles St Quentin de Paris.

Je remercie particulièrement monsieur Domingos De Sousa meneses (CNRS – Orléans) pour sa disponibilité et sa patience, et pour son aide précieuse apportée à la caractérisation par spectroscopie FTIR.

Je remercie sincèrement Eva Covacic pour sa grande disponibilité et pour m'avoir aidé à mieux comprendre de nombreux aspects liés à la spectroscopie infrarouge.

Enfin, je remercie tous mes amis et collègues du LPCQ et du GREMI avec qui j'ai partagé et je continue à partager (pour ceux qui sont restés dans les environs) des moments agréables et inoubliables : Amar, Mahdi, Abderrahmane, Lénaïc, Gaëtan, Xavier, Johannes, Fakhri, Khaled, Marie, Maxime, Madjid, Djamel...).

*A mon père et à ma mère,
à D'a Bélaid et N'a Ouardia,
à ma douce et bien-aimée épouse,
à mes enfants
et à toute ma grande famille.*

Résumé : La formation de poudres a été observée dans divers procédés plasmas de décharge, et plus particulièrement ceux utilisant des gaz réactifs tels que le méthane et l'acétylène ou encore le silane. Pour réaliser cette étude, nous avons considéré deux mélanges gazeux : $Ar-CH_4$ et N_2-CH_4 . Pour caractériser notre décharge, nous avons mesuré les évolutions temporelles de la tension V_{DC} , de l'amplitude de la 3H, de la densité électronique et de la température électronique. La corrélation entre les différentes mesures a permis de montrer que la croissance de poudres dans la décharge est un processus à quatre étapes. Par contre, la durée des différentes étapes est différente et plus particulièrement pour la phase d'accumulation. Nous avons aussi montré qu'à l'extinction du plasma, les poudres gardent une charge résiduelle qui est étroitement liée au processus de diffusion dominant. L'analyse des films déposés notamment par la technique FTIR a permis d'identifier les différents groupes chimiques qui les composent.

Abstract : powder formation has been observed in several plasma processing, especially those using reactive gaseous such as methane, acetylene and silane. For this investigation, we have considered two different chemistries: $Ar-CH_4$ and N_2-CH_4 . The discharge characterisation has been carried out by monitoring the variations induced on the evolution of 3H, V_{CD} , electronic density and electronic temperature. The correlation between these measures allowed confirming that the growth powder in our discharge is a four steps process, but the duration of each stage is different especially for the so-called accumulation phase. We have also showed that in the afterglow of dusty plasma, the dust particles keep a residual charge which is closely linked to the dominant diffusion process. The FTIR analysis allowed distinguishing the different chemical groups present in our thin films.

Table des matières

Introduction générale	1
Références bibliographiques	5
1 Généralités sur les plasmas complexes	6
1.1 Introduction	6
1.2 Concepts fondamentaux des plasmas de décharge	7
1.2.1 Longueur de Debye	7
1.2.2 Fréquence plasma	8
1.2.3 Les gaines de charge d'espace d'un plasma en contact avec des parois – Critère de Böhm	9
1.2.4 Chute de potentiel dans la gaine et potentiel flottant.....	12
1.3 Les décharges radiofréquences.....	13
1.3.1 Tension d'autopolarisation	14
1.3.2 Couplage de la puissance RF.....	17
1.3.3 Le chauffage des électrons	18
1.3.4 Mécanisme de gain d'énergie des électrons	19
1.4 Phénomènes de charge dans les plasmas complexes.....	20
1.4.1 Revue des processus de charge.....	22
1.4.2 Charge de particule dans un plasma complexe de laboratoire.....	23
1.4.3 A propos de la théorie OML (Orbital – Motion Limited)	23
1.4.4 Temps caractéristique de charge.....	26
1.5 Forces agissant sur les poudres dans un plasma.....	27
1.5.1 La force de gravité.....	28
1.5.2 La force électrique	29
1.5.3 Force de friction des neutres.....	29
1.5.4 La force de friction ionique	30
1.5.5 La force de thermophorèse	31
1.6 Ordre de grandeurs des différentes forces	32
Références bibliographiques	33
2 Les nanoparticules : propriétés, mécanisme et origine de croissance	35
2.1 Mécanismes de croissance de poudres dans les plasmas.....	35
2.1.1 Nucléation.....	36
2.1.2 Coagulation.....	36
2.1.3 Croissance par dépôt radicalaire.....	37
2.2 Propriétés des nanoparticules	38
2.2.1 Température de fusion.....	39
2.2.2 Propriétés optiques	40
2.3 Origines de la croissance de poudres dans les plasmas réactifs	41
2.3.1 Plasma de silane	41
2.3.2 Plasma d'hydrocarbure	45

Références bibliographiques	47
3 Dispositif expérimental et moyens de diagnostic	49
3.1 Le réacteur	49
3.2 Le système de pompage.....	52
3.3 Alimentation en gaz.....	53
3.4 Le générateur RF et adaptation d'impédance	55
3.5 Les diagnostics	56
3.5.1 Mesure des paramètres électriques du plasma.....	57
3.5.2 Mesure de la densité électronique	59
3.5.3 Méthode de la cavité résonante micro-onde	60
3.5.4 Spectroscopie d'émission	66
3.5.5 La microscopie électronique à balayage et à transmission.....	67
3.5.6 La microscopie à force atomique (AFM)	69
3.5.7 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	71
Références bibliographiques	76
4 Cinétique de formation de poudres dans les plasmas RF d'hydrocarbures	77
4.1 Introduction	77
4.2 Les décharges RF de N ₂ – CH ₄ et les analogues de Titan.....	78
4.3 Le dispositif expérimental et les moyens d'exploration.....	79
4.4 Les mesures électriques et les étapes de formation de poudres.....	80
4.4.1 La chimie azote / méthane	81
4.4.2 La chimie argon / méthane	83
4.4.3 Discussion des résultats et étapes de formation de poudres	84
4.4.4 Etude paramétrique du plasma azote/méthane	90
4.5 Caractérisation des plasmas de décharge par spectroscopie d'émission.....	95
4.6 Caractérisation morphologique des poudres collectées.....	98
4.7 Conclusion.....	101
Références bibliographiques	103
5 Charge électrique résiduelle sur des poudres à l'extinction d'un plasma.....	104
5.1 Introduction	104
5.2 Dispositifs expérimentaux	105
5.3 Conditions expérimentales pour la mesure de la densité électronique en post-décharge.....	106
5.4 Forces agissant sur les poudres.....	107
5.5 Résultats expérimentaux.....	109
5.5.1 Charges électriques résiduelles sur les poudres.....	109
5.5.2 Taille et masse des poudres en suspension en post-décharge.....	112
5.5.3 Mesure de la charge électrique résiduelle.....	113
5.5.4 Mesure de la densité électronique en plasma post-décharge.....	114
5.6 Discussion des résultats obtenus	117
5.7 Conclusion.....	118
Références bibliographiques	119
6 Caractérisation des dépôts de nitrures de carbone amorphes hydrogénés élaborés par PECVD	120

6.1.	Introduction	120
6.2	Conditions expérimentales	121
6.3	Résultats et discussions	121
6.3.1	Les principales bandes des spectres IR des $a - CN_x : H$	122
6.3.2	Influence du débit de méthane.....	127
6.3.3	Influence du temps d'allumage.....	129
6.4	Conclusion.....	131
	Références bibliographiques	132
	Conclusion générale.....	133

Introduction générale

La fumée, le brouillard, la suie, la brume, la poussière sont autant de termes qui renvoient à des particules en suspension dans des liquides ou des gaz. Les milieux poussiéreux ont de tout temps suscité la curiosité de l'homme. Les égyptiens ont utilisé des poudres en suspension dans un liquide pour créer de l'encre; les chinois ont découvert leurs propriétés explosives. Les poudres restent de nos jours très intéressantes pour une grande variété d'applications, allant des enduits secs [1] aux recherches sur l'atmosphère [2, 3] en passant par l'industrie de la microélectronique [4, 5]. Les poudres peuvent être soit utiles, soit nuisibles et par conséquent, de nombreuses études leur sont consacrées.

Les plasmas poussiéreux (ou complexes) sont des gaz ionisés contenant des poudres microscopiques chargées. Ce sont des milieux communément rencontrés dans l'espace (nébuleuses planétaires, anneaux planétaires [6 – 8]), les hautes atmosphères [3, 9] et dans les plasmas de décharges industrielles ou de laboratoire [4, 10, 11].

A la fin des années 1980, la formation de poussières fut observée dans des réacteurs de dépôt à partir de vapeur chimique assisté par plasma (PECVD). La figure 1 montre des anneaux circulaires lumineux au dessus de l'électrode inférieure, et qui correspondent à la lumière laser diffusée par des nanoparticules en suspension.

La formation de poudres dans les réacteurs industriels peut être un gros problème : les particules tombant sur les substrats peuvent réduire la performance des circuits intégrés ou la qualité des couches minces. A contrario, la synthèse de ces poussières est un enjeu scientifique et technologique pour la production de poussières analogues aux particules interstellaires, ou encore pour la production de cristaux nanométriques [9, 13].

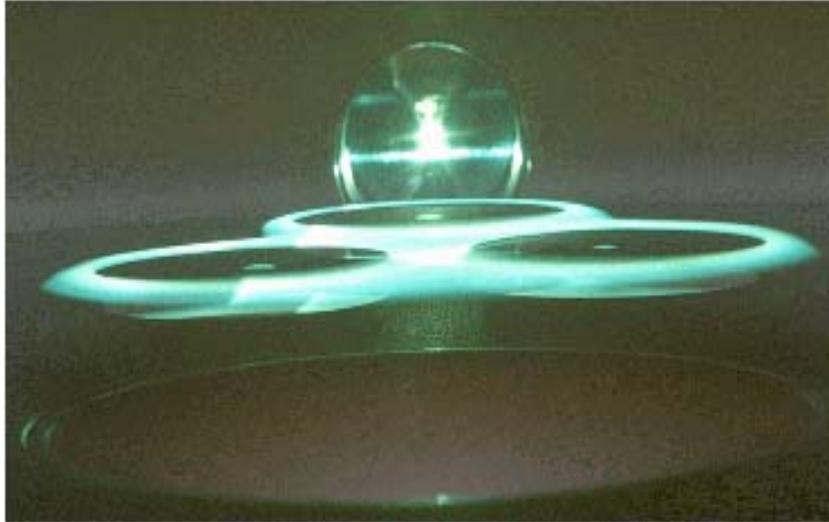


Figure 1 : Photographie de la lumière laser diffusée par des particules en suspension au-dessus d'une électrode en graphite, dans un plasma actif [12].

Les plasmas complexes sont de véritables sources de nanoparticules aux propriétés variées et novatrices. Ils constituent notamment des sources très attractives pour la production d'îlots quantiques (*quantum dots*) [14] présentant de nombreuses applications potentielles dans le domaine de la nanotechnologie. A titre d'exemple, on citera le transistor à un électron [15] ou encore les mémoires silicium non volatiles [16]. Les plasmas complexes permettent également le dépôt de matériaux nanostructurés; dépôt amorphe dans lequel sont incorporés des nanocristaux. Ces nouveaux matériaux exhibent des propriétés mécaniques, optiques et électriques améliorés. Ainsi, le silicium nanostructuré (ou polymorphe), permet de fabriquer des cellules photovoltaïques offrant un rendement plus élevé et une stabilité dans le temps meilleurs que celles fabriquées en silicium amorphe [17, 18]. Les plasmas poussiéreux de laboratoire se sont révélés récemment être d'excellents outils pour simuler la synthèse d'aérosols dans certaines atmosphères planétaires, notamment celles de Titan, appelées tholins [9].

Il existe deux principaux moyens permettant la synthèses des particules poussières dans les plasmas : soit on procède à la pulvérisation d'une cible ou d'un matériau déposé, soit on utilise des gaz réactifs tels que le silane, le méthane ou l'acétylène. Ces poudres se développent dans le plasma en plusieurs étapes. Durant la phase initiale leurs tailles n'excèdent pas quelques nanomètres, ensuite elles vont évoluer au cours du temps par différents processus de croissance pour atteindre des tailles pouvant aller jusqu'à plusieurs micromètres.

Différents diagnostics ont été conçus afin de pouvoir détecter les poudres durant leur première phase de croissance. Néanmoins, nombre de ces diagnostics sont très contraignants, car nécessitant un accès direct au plasma dont la plupart des réacteurs industriels en sont dépourvus. A ce titre, le diagnostic électrique constitue une alternative efficace et adaptable à la plupart des réacteurs. Ce dernier a été largement développé au laboratoire GREMI [19] et constitue l'un des principaux diagnostics plasma utilisé dans le cadre de cette thèse.

En dépit de la large utilisation des décharges radiofréquences d'hydrocarbure, nombre d'aspects rattachés à ces plasmas reste à ce jour sans explications précises. Ceci est notamment le cas du lien entre les propriétés fondamentales du plasma tels que la densité et la température électroniques et la formation de grains de poussières. La présente étude se veut d'apporter une contribution pour une meilleure compréhension des phénomènes ayant lieu dans les plasmas d'hydrocarbures excités par des décharges radiofréquences à couplage capacitif.

Les diagnostics électriques consistant en la mesure de la tension d'autopolarisation et de l'amplitude de la troisième harmonique de courant sont de bons indicateurs de la formation de poudres. Or, ces paramètres sont la réponse globale du plasma suite à la modification simultanée de la densité et de la température électroniques, et ne permettent pas de ce fait de déduire l'évolution individuelle de ces paramètres électroniques.

Le travail entrepris dans le cadre de cette thèse porte sur l'étude des plasmas de décharge d'hydrocarbures azote/méthane et argon/méthane. Pour se faire, nous avons procédé à la mesure de la tension d'autopolarisation, de l'amplitude de la troisième harmonique de courant et de la densité électronique. Un autre diagnostic, basé sur la spectroscopie optique d'émission, a été utilisé pour notamment déduire la température

électronique. Nous nous sommes également intéressé aux dépôts de couches minces de nitrures de carbone amorphe hydrogéné.

Ce manuscrit se présente ainsi :

Les chapitres 1, 2 et 3 sont dédiés aux bases de la physique des plasmas poussiéreux, aux propriétés et mécanismes de croissance de nanoparticules et à la description des différents dispositifs expérimentaux ayant servis dans ce travail. Nous nous sommes délibérément étalés dans ces chapitres, car étant la première thèse dans le domaine à être préparée au laboratoire LPCQ de Tizi Ouzou. La suite de la thèse s'articule autour de trois grands thèmes :

Le premier thème (chapitre 4) est consacré au contrôle de la formation et de la croissance de poudres à l'aide des modifications qu'elles induisent sur les caractéristiques électriques de la décharge. Pour réaliser cette étude, nous avons mesuré l'évolution dans le temps des amplitudes de la troisième harmonique du courant de décharge et de la tension d'autopolarisation de l'électrode RF. Parallèlement, nous avons mesuré la densité ainsi que la température électroniques. Leurs évolutions temporelles, associées aux variations des mesures électriques, constituent des éléments essentiels pour comprendre le développement et la progression des poudres au sein des plasmas.

Le second thème (chapitre 5) se rapporte au comportement des poudres dans la phase post-décharge. La charge électrique résiduelle étant reliée aux phénomènes de diffusion des espèces chargées (ions et électrons) dans la phase post-décharge, il est donc nécessaire de mesurer et de comprendre l'influence des poudres sur ceux-ci. La mesure de la décroissance de la densité électronique durant cette phase de post-décharge ainsi que les résultats de mesure de charges électriques résiduelles sur les poudres après extinction du plasma sont présentés.

La dernière partie porte sur la caractérisation par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de couches minces de nitrures de carbone amorphe hydrogéné. Différents spectres ont été obtenus et cela en faisant varier certains paramètres de la décharge. En s'appuyant sur les résultats disponibles dans la littérature, nous avons pu identifier les différentes bandes d'absorption constituant nos spectres.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats obtenus.

Références Bibliographiques

- [1] W. Kleber, B. Makin, Part. Sci. Technol. **16**, (1998) 43.
- [2] S. Anisimov, E. Mareev, N. Shikhova, *et al.*, Atmos. Res., **76** (1-4), (2005)16.
- [3] W. Borucki, R. Whitten, E. Bakes, *et al.*, Icarus, **181**, (2006) 527.
- [4] G.S. Selwyn, J. Singh, R.S. Bennett, J. Vac. Sci. Technol. A, **7** (4), (1989)2758.
- [5] A. Bouchoule, "Dusty Plasmas: Physics, Chemistry and Technological impacts in Plasma Processing", Wiley & Sons Inc., New York (1999).
- [6] O. Havnes, G.E. Morfill, Adv. Space Res., **4** (9), (1984) 85.
- [7] F. Li, O. Havnes, Planet. Space Sci.(48), (2000) 117.
- [8] A. A. Mamun, P.K. Shukla, Phys. Plasmas, **11**, (2004) 1757.
- [9] C. Szopa, G. Cernogora, L. Boufendi, *et al.*, Planet. Space Sci., **54**, (2006) 394.
- [10] A. Pigarov, R. Smirnov, S. Krashenninikov, *et al.*, J. Nucl. Mater., **363-365**, (2007) 216.
- [11] R.D. Smirnov, A.Y. Pigarov, M. Rosenberg, *et al.*, Plasma Phys. Controlled Fusion, **49** (4), (2007) 347.
- [12] G.S. Selwyn, J.E. Heidenreich, K.L. Haller, Appl. Phys. Lett., **57** (18), (1990) 1876.
- [13] A. Bapat, C. Anderson, C.R. Perry, C.B. Carter, *et al.*, Plasma Phys. Control. Fusion **46**, (2004) B97.
- [14] A. Surawijaia, H. Mizuta, S. Oda, Jpn. J. of Appl. Phys. **45**, (2006) 3638.
- [15] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E.F. Crabbé, Appl. Phys. Lett. **68**, (1996) 1377.
- [16] Y. Tsuchiya, K. Takai, N. momo, *et al.*, J. Appl. Phys. **100**, (2006) 4306.
- [17] P. Roca i cabarrocas, S. Kasouit, B. Kalache, *et al.*, Journal of the SID **12**, (2004)
- [18] P. Roca i cabarrocas, N. Chaabane, A.V. Kharchenko, S. Tchakarov, Plasma Phys. Control. Fusion, **46**, (2004) B235.
- [19] L. Boufendi, J. Gaudin, S. Huet, G. Viera, M. Dudemaine, Appl. Phys. Lett. **79**, (2001) 4301.

1 *Généralités sur les plasmas complexes*

1.1 *Introduction*

L'état plasma est généralement défini comme étant le quatrième état de la matière. Il constitue plus de 99% de la matière de l'univers. Les étoiles et la plupart de la matière interstellaire sont des plasmas. Il peut être défini comme un gaz partiellement ou totalement ionisé, globalement quasi-neutre et qui consiste en un nombre égal de charges positives et négatives et de différents atomes et molécules non ionisées. Dans les plasmas de laboratoire, une source d'énergie externe est nécessaire pour entretenir le plasma pour des durées suffisamment longues. La méthode la plus simple mais aussi la plus utilisée est la décharge électrique, continue ou alternative.

Le mot "plasma" qui dérive du mot grecque *πλάσμα* et qui signifie « formation de quelque chose », a été introduit pour la première fois par Langmuir en 1928 [1]. La nature d'un plasma est déterminée par la connaissance de son degré d'ionisation qui est donné par : $\alpha_i = \frac{N_i}{N_i + N_g}$; où $N_i \equiv (n_e + N_{neg})$ est la densité d'ions positifs et N_g est celle des molécules neutres. n_e et N_{neg} sont respectivement les densités électronique et d'espèces négatives (ions ou poussières). Dans le cas d'un plasma fortement ionisé, i.e. $\alpha_i \geq 10^{-3}$, le

transport électronique est fortement conditionné par les collisions coulombiennes à longue portée avec les électrons et les ions entourant l'électron. Par suite, la quantité de mouvement des électrons est très faiblement affectée par les collisions avec les molécules neutres. Aussi ce type de plasma est désigné par : plasma non collisionnel. D'un autre côté, les plasmas faiblement ionisés ou plasmas froids présentent les caractéristiques suivantes : (1) ils sont entretenus électriquement ; (2) les collisions des particules chargées avec les molécules neutres du gaz sont importantes ; (3) ils sont spatialement limités et les pertes aux surfaces sont importantes ; (4) l'ionisation des neutres maintient le plasma dans un état d'équilibre ; et (5) les électrons ne sont pas en équilibre thermique avec les ions [2].

Un champ électrique important appliqué à des pressions de l'ordre du mbar conduit à des plasmas hors équilibre thermodynamique : les électrons libres sont accélérés à des énergies comprises entre 1 et 10 eV, alors que les ions et les neutres ont une plus faible énergie. Ces électrons chauds sont à l'origine des diverses réactions chimiques ayant lieu dans le plasma via leurs collisions avec les atomes froids. Ainsi, des procédés basse température sont accessibles par la PECVD contrairement à la CVD thermique.

Ce présent chapitre est dédié à la présentation des propriétés fondamentales des plasmas complexes produits par des décharges radiofréquences (RF) à couplage capacitif.

1.2 Concepts fondamentaux des plasmas de décharge

Dans les plasmas de laboratoire et plus particulièrement dans les procédés plasmas tels que les dépôts et la gravure, la décharge est produite dans une enceinte sous vide. Un système de pompage la maintient à basse pression (5...150 Pa) avec le mélange gazeux utilisé.

1.2.1 Longueur de Debye

Un des paramètres fondamentaux d'un plasma est l'écrantage de toute particule chargée dans le plasma par un nuage de particules l'entourant et de charge opposée ; c'est l'écrantage de Debye. La longueur de Debye λ_D est une échelle de longueur propre à chaque décharge et qui s'interprète comme étant la réponse des particules chargées à réduire les effets des champs électriques locaux. Cet écrantage confère au plasma la caractéristique de quasi-neutralité [3].

Considérons une charge électrique positive q immergée dans un plasma quasi-neutre. Cette charge créera un potentiel électrique dont l'expression dans le vide s'écrit :

$$V_0 = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.1)$$

Ce potentiel est affecté par les électrons et les ions du plasma et son expression est solution de l'équation de Poisson :

$$\Delta V = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (1.2)$$

où ρ est la densité de charge du plasma donnée par :

$$\rho = e(n_i - n_e) + q\delta(r) \quad (1.3)$$

$\delta(r)$ est la fonction de Dirac indiquant que la charge q est ponctuelle.

En supposant que les électrons sont en équilibre thermodynamique à la température T_e , alors leur densité est donnée par :

$$n_e = n_{e0} \exp\left(\frac{eV}{k_B T_e}\right) \quad (1.4)$$

où n_{e0} est la densité électronique dans le volume du plasma (loin de la perturbation).

Dans l'approximation des petites perturbations ($eV \ll k_B T_e$), l'équation de Poisson prend la forme :

$$V(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) = V_0 \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) \quad (1.5)$$

avec :

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k_B T}{n_{e0} e^2}\right)^{1/2} \quad (1.6)$$

L'équation (1.5) montre que le plasma modifie le potentiel (V_0) d'une charge libre en provoquant son atténuation sur une distance caractéristique λ_D .

1.2.2 Fréquence plasma

Nous avons montré dans ce qui précède comment les effets d'une perturbation de charge dans un plasma sont contenus ou écrantés par le mouvement des électrons. Il est évident que cette réponse du plasma n'est pas instantanée. Une estimation raisonnable du

temps de “mise en place de l’écrantage” est la durée nécessaire à un électron de parcourir la longueur de Debye. Ce temps t_p est donné par : [4].

$$t_p = \frac{\lambda_D}{\langle v_{e_{th}} \rangle} = \frac{\left(\frac{\varepsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2}}{\left(\frac{k_B T_e}{m_e} \right)^{1/2}} = \left(\frac{\varepsilon_0 m_e}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad (1.7)$$

Un raisonnement rigoureux [4, 5] montre que la réponse d’un plasma et plus précisément des électrons, étant plus légers que les ions, à la force électrique générée par la perturbation locale de neutralité se fait par voie d’oscillation. La fréquence de ces oscillations, appelée fréquence plasma ou fréquence Langmuir, est l’inverse du temps t_p :

$$\omega_p = \left(\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e} \right)^{1/2} \quad (1.8)$$

Dans la littérature, on se refait souvent à l’équation (1.8) par fréquence plasma alors qu’en toute rigueur la fréquence plasma est : $f_{pe} = \frac{\omega_p}{2\pi}$.

L’équation (1.8) montre que si une perturbation externe (onde) de fréquence $\omega < \omega_p$ est envoyée sur un plasma, les électrons peuvent répondre suffisamment vite pour maintenir la neutralité du plasma ; i.e. l’onde sera réfléchi. Par contre si $\omega > \omega_p$, les électrons n’auront pas le temps de réagir et l’onde traversera le plasma.

1.2.3 Les gaines de charge d’espace d’un plasma en contact avec des parois – Critère de Böhm

Tout plasma de laboratoire contient des électrodes et/ou des parois renfermant le plasma de décharge. La question est de savoir comment s’organise le plasma en contact avec ces surfaces. Pour simplifier, nous considérons un plasma uniforme, stationnaire, à basse température et ne contenant que des ions positifs ($+e$) et des électrons maxwelliens (avec $T_e \gg T_i = T_g$).

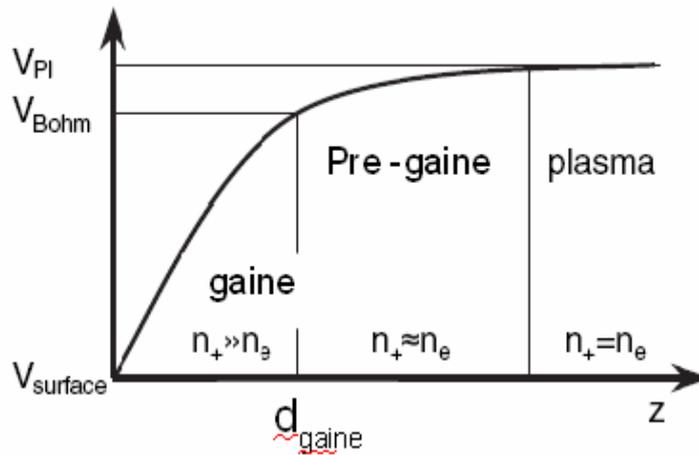


Figure 1.1 : Diagramme de la gaine plasma. Variation typique du potentiel en fonction de la distance à la paroi

En raison de la plus grande mobilité des électrons par rapport aux ions ($\mu_e/\mu_i \propto (m_i T_e/m_e T_i)^{1/2}$), ces surfaces solides seront portées à des potentiels inférieurs à celui du potentiel plasma (V_{pl}). Ainsi un champ électrique se développe près de ces surfaces et tendra à ralentir le mouvement des électrons et accélérer celui des ions pour obtenir l'égalité des courants thermiques électronique et ionique aux parois, nécessaire au maintien de la décharge. Le plasma est de ce fait toujours positivement chargé relativement à toute surface en contact avec lui. A cause de l'effet d'écrantage de Debye, la différence de potentiel entre la surface solide et le volume du plasma est confiné dans une couche de plusieurs longueurs de Debye d'épaisseur. Cette couche ou cette zone de charge d'espace positive, entourant tout objet en contact avec un plasma est appelée la gaine plasma. Böhm montra que la zone de charge d'espace ($n_i \gg n_e$) est séparée du plasma (neutralité électrique) par une zone de quasi-neutralité électrique ($n_i \approx n_e$) appelée pré-gaine, dans laquelle le potentiel augmente lentement depuis V_s (lisière de gaine) jusqu'à V_{pl} au centre du plasma (figure 1.1).

En supposant la surface de contact plane et en se basant sur les hypothèses suivantes :

- gaines non collisionnelles,
- quasi-neutralité électrique à la lisière de gaine, i.e. $n_{e,sh} = n_{i,sh}$,
- électrons maxwellien, i.e. $n_e(x) = n_{e0} \exp\left(\frac{eV(x)}{k_B T_e}\right)$,

- les ions sont suffisamment froids pour considérer $T_i \approx 0K$.

A partir de la conservation de l'énergie ionique (pas de collisions)

$$\frac{1}{2} m_i v_i^2(x) = \frac{1}{2} m_i v_{i,sh}^2 - eV(x), \quad (1.9)$$

et la continuité du flux ionique (absence d'ionisation)

$$n_i(x) v_i(x) = n_{i,sh} v_{i,sh}, \quad (1.10)$$

la densité ionique dans la gaine s'écrit :

$$n_i(x) = n_{i,sh} \left(1 - \frac{2eV}{m_i v_{i,sh}^2} \right)^{-1/2}. \quad (1.11)$$

Alors, l'équation de Poisson

$$\Delta V = \frac{e}{\epsilon_0} (n_i - n_e) \quad (1.12)$$

prend la forme :

$$\Delta V = \frac{e}{\epsilon_0} n_{i,sh} \left(\left(1 - \frac{2eV}{m_i v_{i,sh}^2} \right)^{-1/2} - \exp\left(\frac{eV}{k_B T_e} \right) \right) \quad (1.13)$$

L'équation (1.13) présente des solutions réelles [6], si

$$v_{i,sh} \geq v_B = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}} \quad (1.14)$$

Cette dernière inéquation est appelée critère de gaine de Böhm. v_B est appelée vitesse de Böhm ou vitesse acoustique ionique. Ce dernier critère exprime la vitesse minimum que doit posséder un ion à l'entrée de la gaine, c'est aussi la condition de formation de la gaine.

Il s'ensuit de ce qui précède que les ions sont accélérés dans la pré-gaine sur une chute de potentiel donnée par l'équation :

$$e\Delta V_B = \frac{1}{2} m_i v_B^2 - 0 \quad (T_i(\text{plasma}) \approx 0K \text{ pour simplifier}) \quad (1.15)$$

alors

$$\Delta V_B = \frac{1}{2} \frac{k_B T_e}{e} \quad (1.16)$$

Du fait de cette chute de potentiel, les densités ionique et électronique du plasma décroissent du centre du plasma à la lisière de gaine. Si n_{e0} désigne la densité électronique (ou ionique) au centre du plasma, alors la densité en lisière de gaine est :

$$n_{i,sh} = n_{e,sh} = n_{e0} \exp\left(-\frac{e\Delta V_B}{k_B T_e}\right) = n_{e0} \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \approx 0.61 n_{e0} \quad (1.17)$$

1.2.4 Chute de potentiel dans la gaine et potentiel flottant

Pour une paroi isolée, le courant total en régime permanent est nul, i.e. $j_e + j_i = 0$.

$$j_i = en_{i,sh}v_B = en_{e0} \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \left(\frac{k_B T_e}{m_i}\right)^{1/2} \quad (1.18)$$

$$j_e = -e \cdot n_{e0} \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \exp\left(-\frac{e\Delta V_{sh}}{k_B T_e}\right) \cdot \left(\frac{k_B T_e}{2\pi m_e}\right)^{1/2} \quad (1.19)$$

La chute de potentiel dans la gaine est alors donnée par :

$$\Delta V_{sh} = V_{sh} - V_{wall} = \frac{1}{2} \frac{k_B T_e}{e} \ln\left(\frac{m_i}{2\pi m_e}\right) \quad (1.20)$$

où V_{sh} et V_{wall} sont les potentiels à la lisière de gaine et à la paroi respectivement.

Le potentiel flottant est alors donné par :

$$V_{fl} = -(V_{pl} - V_{wall}) = -(\Delta V_{sh} + \Delta V_B) = -\frac{1}{2} \frac{k_B T_e}{e} \left(\ln\left(\frac{m_i}{2\pi m_e}\right) + 1 \right) \quad (1.21)$$

Plus généralement, tout objet introduit dans un plasma se portera à l'état d'équilibre au potentiel flottant

L'épaisseur de la gaine (d_{sh}) est obtenue en intégrant l'équation (1.13) pour trouver l'expression de $V(x)$ et par suite poser $V(d_{sh}) = V_{wall}$. L'intégration ne peut se faire que numériquement, c'est pourquoi on a recours à des modèles simplifiés pour déduire une expression analytique de l'épaisseur de la gaine.

L'expression du courant ionique dans une zone de charge d'espace non collisionnelle est donnée par la loi de Child – Langmuir [7] :

$$j_i = \frac{4}{9} \varepsilon_0 \left(\frac{2e}{m_i}\right)^{1/2} \frac{V_{sh}^{3/2}}{d_{sh}^2} \quad (1.22)$$

Et en utilisant l'expression de j_i donnée par (1.18), on déduit l'épaisseur de notre gaine :

$$d_{sh} = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_{D,sh} \left(\frac{2eV_{sh}}{k_B T_e}\right)^{3/4} \quad (1.23)$$

1.3 Les décharges radiofréquences

Les décharges radiofréquences sont souvent utilisées dans les réacteurs PECVD pour exciter et entretenir le plasma. Pour des basses fréquences ($< 10\text{kHz}$), le mécanisme de création d'électrons chauds est similaire à celui des plasmas continus et où les électrons secondaires émis à la cathode sont accélérés à des énergies suffisantes pour ioniser les molécules du gaz et assurer le maintien de la décharge [8]. A mesure que la fréquence d'excitation augmente ($\sim \text{MHz}$), l'émission secondaire aux électrodes n'est même plus nécessaire à l'amorçage de la décharge. Les électrons, essentiellement ceux du volume, qui oscillent à la fréquence d'excitation n'auront pas le temps de diffuser vers les parois entre deux alternances et verront leur énergie et leur probabilité d'ionisation augmenter, permettant d'atteindre un équilibre entre le taux d'ionisation et celui de perte des électrons, et ainsi assurer l'auto-entretien de la décharge (décharge autonome).

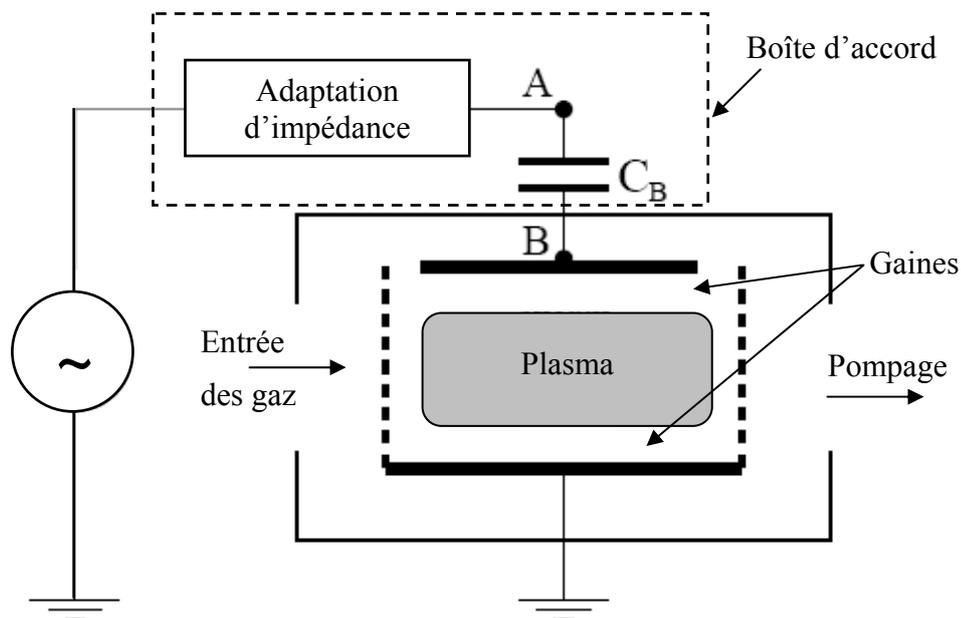


Figure 1.2 : Représentation schématique d'une décharge radiofréquence à couplage capacitif

Dans cette section nous allons rappeler quelques caractéristiques des décharges radiofréquences à couplage capacitif. Un schéma typique d'une décharge RF capacitive est donné par la figure 1.2. La boîte d'accord optimise la puissance couplée à la décharge et ce en adaptant l'impédance du circuit extérieur à l'impédance de sortie du générateur qui est de 50Ω . La boîte d'accord assure également la protection du générateur RF. En général, une électrode est mise à la masse alors que la seconde est couplée à la source RF par le biais d'une capacité de blocage C_B .

Selon l'application désirée, la décharge peut se produire dans différents mélanges gazeux et pour différentes pressions ($p > 100 \text{ mTorr}$ pour la PECVD et $p = 10 - 100 \text{ mTorr}$ pour la pulvérisation et la gravure). La tension RF appliquée est de l'ordre de quelques centaines de volts. La géométrie de la décharge est un facteur important dans le traitement de matériaux. En effet, des électrodes de surfaces différentes génèrent des chutes de potentiel différentes à travers les gaines qui s'y forment. Une forte asymétrie de la surface des électrodes va stimuler le flux d'électrons collectés durant la moitié du cycle RF, et engendrera l'apparition d'une tension d'autopolarisation (V_{dc} ou V_{sb}).

1.3.1 Tension d'autopolarisation

Dans le cas général, les décharges RF capacitives présentent une configuration asymétrique où l'électrode à la masse présente la plus grande surface. Il en résulte le développement d'une tension d'autopolarisation sur l'électrode RF pour assurer l'égalité des flux de courant aux électrodes sur un cycle RF complet.

L'origine intrinsèque de la tension d'autopolarisation V_{dc} est, comme dans le cas d'une surface immergée dans un plasma, la grande disparité dans la mobilité des électrons et des ions qui conduit à un courant ionique plus faible que le courant électronique, dès lors la surface se met à un potentiel flottant négatif. Ce comportement prend un sens significatif dans les décharges RF asymétriques où le flux d'électrons collectés par les électrodes est plus grand que celui d'ions. La présence de la capacité de blocage doit assurer un courant total moyen nul aux électrodes sur un cycle RF complet, alors il s'établit sur l'électrode RF une tension continue négative appelée : tension d'autopolarisation.

En se plaçant dans l'hypothèse de gaines capacitives près des électrodes, les variations temporelles des différents potentiels de la décharge sont données par la figure 1.3.

Les expressions des différents potentiels sont données par les équations suivantes :

$$V_{RF} = V_{dc} + V_{RF,0} \sin(\omega t) \quad (1.24)$$

$$V_{pl} = V_{fl} + \frac{1}{2}(V_{dc} + V_{RF,0}) \quad (1.25)$$

$$V_{dc} = \frac{k_B T_e}{e} \ln j_0 \left(\frac{e V_{RF,0}}{k_B T_e} \right) \quad (1.26)$$

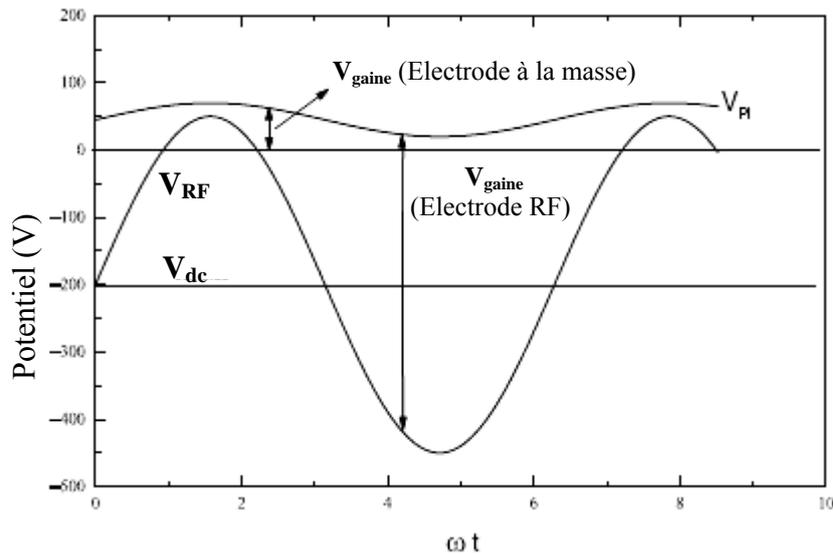


Figure 1.3 : Représentation simplifiée de la variation temporelle des différents potentiels dans le plasma. La différence de potentiel ($V_{pl} - V_{RF}$) correspond à la chute de potentiel dans la gaine près de l'électrode RF alors que La différence de potentiel ($V_{pl} - V_{masse} (= 0)$) correspond à la chute de potentiel dans la gaine près de l'électrode à la masse.

L'expression de la tension d'autopolarisation (1.26) a été donnée par Garscadden et Emeleus [9] et où j_0 est la fonction de Bessel modifiée de première espèce et d'ordre zéro.

Les électrons contrairement aux ions suivent la variation du champ électrique appliqué ce qui provoque un mouvement du front d'électrons et comme conséquence la modulation de l'épaisseur de la zone de charge d'espace ainsi que son potentiel.

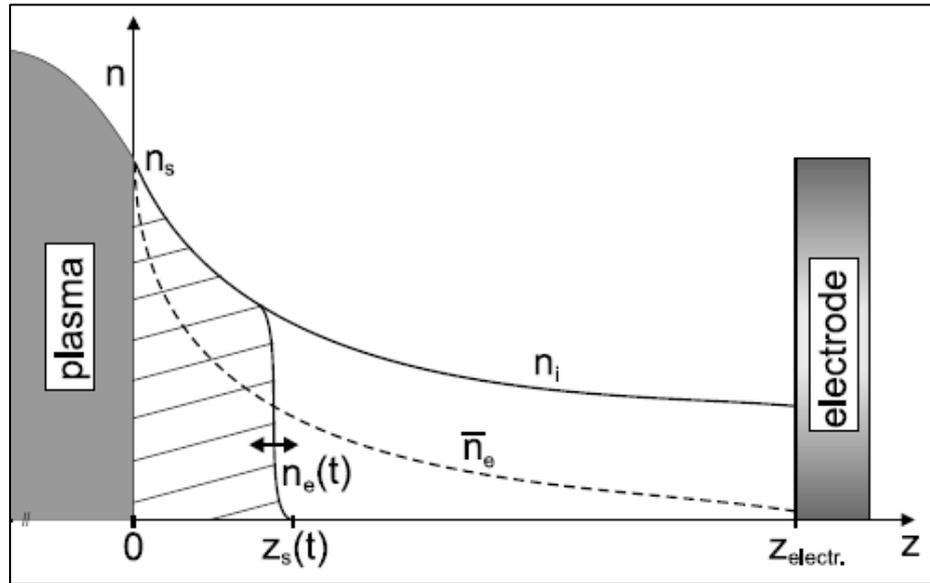


Figure 1.4 : Variations des densités électronique et ionique dans la zone de charge d'espace d'une décharge radiofréquence. La courbe en discontinu montre la densité électronique moyenne sur un cycle RF. D'après [11].

Dans une décharge RF fortement asymétrique, l'augmentation de l'amplitude de la tension RF affecte principalement la tension d'autopolarisation alors que le potentiel plasma n'est que légèrement modifié [10]. Il résulte que la tension d'autopolarisation au niveau de l'électrode RF croît avec la tension RF, alors qu'au niveau de l'électrode à la masse aucune variation n'est visible. Les propriétés de la gaine au niveau de l'électrode à la masse sont comparables à celles d'une gaine d'un plasma continu. La figure 1.4 montre les variations des densités électronique et ionique dans une gaine d'un plasma radiofréquence.

Le transport des charges positives est influencé par l'oscillation de la tension de la gaine plasma, par le transfert de charge collisionnel et par les collisions élastiques. L'épaisseur d'une gaine non collisionnelle est comparable à l'expression donnée par l'équation (1.23) en ajoutant seulement un coefficient correctif dû à la modulation de la densité électronique [8].

$$d_{sh} = \frac{\sqrt{2}}{3} C_e \lambda_{D,sh} \left(\frac{2eV_{sh}}{k_B T_e} \right)^{3/4} \quad \text{avec} \quad 1 \leq C_e \leq \left(\frac{50}{27} \right)^{1/2} \quad (1.27)$$

1.3.2 Couplage de la puissance RF

La puissance du générateur RF ne peut être couplée efficacement à la décharge sans un bon accord d'impédance entre le circuit extérieur et la sortie du générateur. Cet accord est assuré par la boîte d'accord. Il a été montré [12] qu'une boîte d'accord non optimisée et mal ajustée peut absorber jusqu'à 90% de la puissance totale incidente.

Si nous considérons que W_{tot} représente la puissance totale dissipée dans le réacteur ainsi que la boîte d'accord et W_{abs} la puissance absorbée uniquement par la boîte d'accord, alors la puissance effective W_{eff} couplée à la décharge est donnée par : $W_{eff} = W_{tot} - W_{abs}$.

La méthode la plus utilisée pour la mesure de la puissance effective est la méthode soustractive, basée sur la mesure de la puissance dissipée dans le réacteur en présence du plasma et celle dissipée sans injection de gaz, en gardant à l'esprit que la tension RF est modifiée à vide et qu'il faut la réajuster à sa valeur première avec plasma [2]. Cette dernière mesure donne la puissance dissipée dans la boîte d'accord et par suite :

$$W_{eff} = W_{tot}^{plasma} - W_{tot}^{vide} \quad (1.28)$$

La puissance effective couplée à la décharge peut se mesurer aussi par la méthode dite *méthode des déphasages* [13]. Elle consiste en la mesure de la tension et du courant de décharge et également le déphasage entre les deux :

$$W_{eff} = \frac{V_{pl}}{\sqrt{2}} \frac{I_{pl}}{\sqrt{2}} \cos \varphi \quad (1.29)$$

La méthode intégrale [13] offre une alternative pour la mesure de la puissance effective et ce par le calcul de la moyenne sur une période RF du produit de la tension et du courant de décharge :

$$W_{eff} = \frac{1}{T} \int_0^T V_{pl} I_{pl} dt \quad (1.30)$$

Godyak et Piejak [14] ont réalisé une étude comparative des résultats de mesure issus des trois méthodes précédentes, et les résultats obtenus étaient en très bon accord. La méthode soustractive a également été utilisée pour évaluer la puissance dissipée dans une décharge RF dans un mélange de silane – hydrogène [15, 16].

1.3.3 Le chauffage des électrons

Les décharges radiofréquences à couplage capacitif se caractérisent par l'existence de deux régimes de fonctionnement que sont le régime α et le régime γ et qui se distinguent par leur tension de claquage ainsi que leur luminosité.

La courbe de tension seuil d'amorçage de la décharge (V) en fonction de la pression (p), pour une fréquence et une distance inter-électrode données, est donnée par la figure 1.5. Cette figure exhibe un saut dans la tension de claquage. Des observations ont montré que pour les décharges initiées à des pressions situées dans la partie droite du saut, la tension sur les électrodes varie peu après l'amorce de la décharge, indiquant une faible conductivité du gaz ionisé et un faible courant de décharge. Pour les décharges situées à gauche du saut, on observe une région d'intense luminosité près des électrodes dont la structure rappelle beaucoup la zone lumineuse cathodique des plasmas de décharge continus [17].

Raizer [17] rapporte que Levitsky a donné une interprétation à ces comportements : les courants dans les décharges à faible conductivité sont principalement capacitifs et resteront des courants de déplacement comme avant l'amorçage de la décharge. Il résulte que l'allumage de la décharge n'affecte pas le comportement des électrodes qui continuent à ne pas absorber ni à émettre des charges. Dans le cas des décharges à haute conductivité (à gauche du saut), un courant ionique arrive sur les électrodes et provoque l'émission secondaire et par suite l'apparition d'un courant de conduction dans le circuit. Levitsky, toujours selon Raizer, attribua les noms de régime " α " pour les décharges dont les gaines sont non conductrices et de régime " γ " pour les décharges dont les gaines sont conductrices. La lettre grecque γ symbolise le rôle de l'émission secondaire. Quand la tension appliquée pour amorcer le régime " α " augmente, on observe une transition soudaine vers le régime " γ " tel un deuxième amorçage de la décharge. La branche du second allumage est représentée en pointillés sur la figure 1.5.

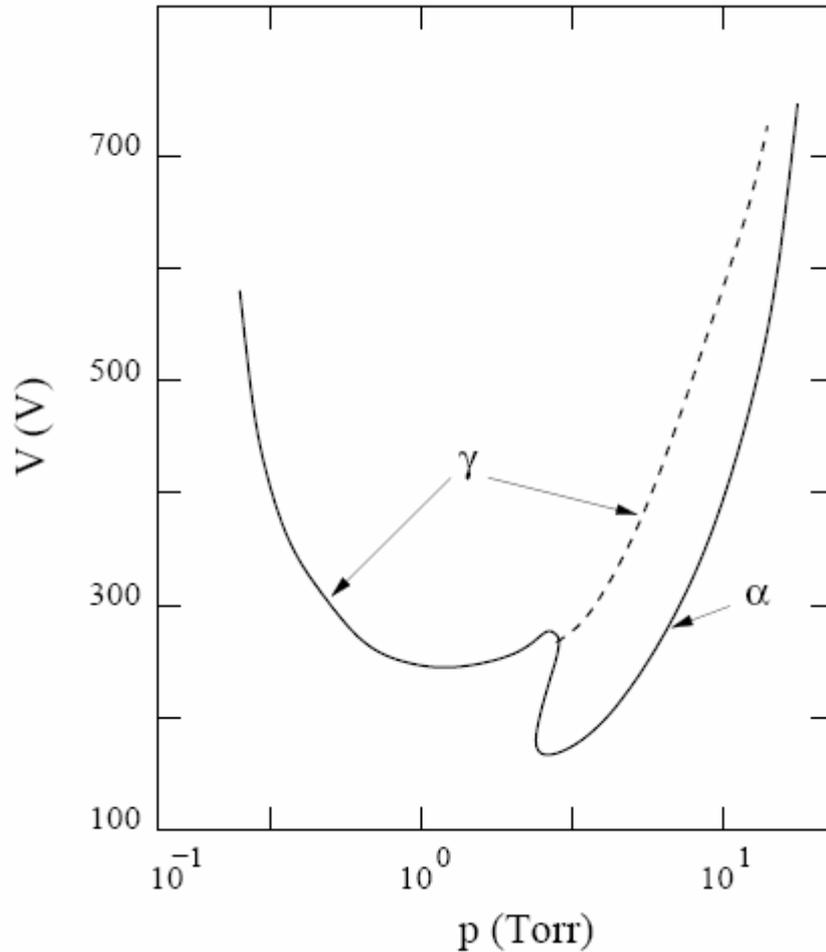


Figure 1.5 : Potentiel d'amorçage d'une décharge RF capacitive en fonction de la pression. La décharge est réalisée dans de l'hydrogène à la fréquence $f = 3\text{ MHz}$ et une distance inter-électrode $d = 2.64\text{ cm}$ [17]

1.3.4 Mécanisme de gain d'énergie des électrons

L'entretien d'un plasma sous entend impérativement la présence d'électrons suffisamment énergétiques (chauffés) pour ioniser le gaz neutre et assurer le maintien de la population ionique. Mais la question qui se pose est de savoir comment ces électrons acquièrent cette énergie. On peut distinguer deux types de chauffage des électrons :

- Le chauffage ohmique ou collisionnel qui a lieu lorsque les électrons échangent de la quantité de mouvement par collision avec la population des neutres [2]. Dans ce cas la puissance moyenne par unité de volume déposée dans le plasma est :

$$P_{ohm} = \frac{1}{2} \tilde{J}^2 \operatorname{Re}(\sigma_p^{-1}) \quad (1.31)$$

où \tilde{J} est la densité de courant et σ_p est la conductivité du plasma.

Dans le cas des plasmas RF basse pression, le champ électrique est généralement faible dans le cœur du plasma et les électrons qu'ils chauffent ne sont pas en mesure d'ioniser efficacement les atomes ou les molécules neutres. Par contre, lorsque les pertes électroniques en volume sont importantes, soit par diffusion vers les parois, soit par attachement électronique sur des poudres par exemple, le champ devient plus élevé. Il fournit alors une énergie suffisante pour ioniser efficacement le plasma et compenser les pertes électroniques en volume. Lorsque cette situation est dominante, on parle alors de régime γ' .

- Le chauffage non collisionnel est un phénomène associé aux gaines. En effet, et comme on vient de le voir plus haut, l'épaisseur d'une gaine est directement liée à la chute de potentiel en ces bornes et son épaisseur est modulée par suite de la réponse instantanée des électrons aux variations de la tension RF appliquée. Ainsi, les électrons qui sont attirés vers la paroi sont rattrapés par le champ électrique et chevauchent alors la gaine en expansion d'où l'appellation d'effet surf (ou wave – riding) [18, 19]. Les électrons ainsi chauffés déposent leur énergie en lisière de gaine. Lorsque cet effet est dominant, on parle de régime α . A plus basse pression, on parle plutôt de collision élastique entre le front de gaine (assimilée à une paroi solide) et les électrons qui arrivent du plasma [13, 20 – 25]. Les électrons gagnent de l'énergie lorsque la gaine est en expansion.

1.4 Phénomènes de charge dans les plasmas complexes

Les plasmas complexes sont des systèmes contenant, en plus des constituants de base d'un plasma pur, des particules nano-/microscopiques appelées communément “ Dust ” ou poussière. Ces plasmas complexes ont été largement étudiés ces dernières années notamment en physique et chimie des plasmas, en astrophysique et aussi en recherche matériaux. Des particules avec différentes tailles, de quelques nanomètres jusqu'à des dizaines de micromètres ont été observées dans différents milieux gazeux et cela depuis plusieurs années.

Dans notre environnement, les fines particules représentent des éléments prépondérants dans diverses suspensions colloïdales, dans les aérosols chargés, les

systèmes de gaz ionisés à haute pression et bien d'autres. Des particules fines dont la taille peut varier du nanomètre jusqu'au micromètre ont été également détectées dans les plasmas froids. En particulier, les décharges radiofréquences en milieu réactif sont souvent confrontées à l'apparition des particules poussières. Les poudres présentes dans le plasma acquièrent une charge électrique grâce aux interactions avec les ions et les électrons qui s'y trouvent [26 – 28]. En plasma de laboratoire, cette charge est négative à cause de la plus grande mobilité des électrons et la forte inertie des ions.

Historiquement, c'est dans les années 1920 que fut rapporté pour la première fois la présence de poudres dans un plasma par Langmuir dans une décharge filamentaire [29]. Ces poudres provenaient de la pulvérisation de la cathode de tungstène. Jusqu'à la fin des années 1980, les plasmas complexes n'ont pas fait l'objet d'attention particulière mis à part quelques articles dans la communauté d'astrophysiciens [30, 31]. En 1989, Selwyn découvrit des poudres dans un réacteur industriel de chez IBM en utilisant la diffusion de la lumière d'un laser [32]. Celles-ci n'étaient pas dues à une pollution extérieure du réacteur mais plutôt à des réactions dans le plasma ayant abouties à leur formation et étaient une source majeure de la contamination des substrats. La croissance de poudres dans les plasmas devint alors un problème majeur et une meilleure compréhension des processus physico-chimique intervenant dans les plasmas complexes fut nécessaire.

Dans les expériences de laboratoire, les poudres peuvent être injectées directement dans le plasma ou bien formées à l'intérieur de celui-ci. Les poudres injectées sont généralement de taille micrométrique et, à cause de leur masse, sont confinées près de l'électrode inférieure à la lisière des gaines où la force électrique est suffisante pour compenser la gravité. Des conditions de microgravité sont donc nécessaires pour piéger les poussières dans tout l'espace inter-électrode [33]. On peut cependant obtenir en laboratoire des nuages denses de poudres submicrométriques dans tout le volume du plasma en utilisant des gaz réactifs tels que le silane [34, 35], le méthane ou l'acétylène [36], ou encore par pulvérisation d'une cible qui se fait par bombardement ionique [37, 38].

Nous avons jusqu'ici rapporté certains aspects relatifs à la physique générale des plasmas. Nous allons dans ce qui suivra rappeler et discuter quelques aspects ayant trait aux plasmas complexes. Dans cette section, nous passerons en revue les différents mécanismes conduisant à la charge de ces particules solides. On commencera tout d'abord par rappeler certains processus de charge élémentaires. Par suite, on abordera les processus relatifs aux plasmas de laboratoire et on accordera un intérêt particulier à la théorie OML

(Orbital – Motion Limited). Le temps caractéristique de charge sera introduit et calculé pour une particule sphérique.

1.4.1 Revue des processus de charge

Une particule solide dans un plasma est soumise à différents processus (en fonction des différents éléments du plasma : électron, ion, neutre et radiation) conduisant à son chargement. En fonction des processus dominants, la charge accumulée par ces particules peut être positive ou négative.

(a) Collection des porteurs de charge

Nous avons vu dans ce qui précède qu'un plasma est une substance contenant des particules chargées : électrons et ions. Si une particule solide y est immergée, alors sa surface collectera forcément ces porteurs de charges. Si nous considérons que les électrons et les ions obéissent à la distribution de Maxwell (avec des températures égales ou différentes), alors la vitesse thermique des électrons sera plus élevée à cause de leur faible inertie. Il en résultera qu'en début du processus, le flux du courant électronique sera plus important et la particule se chargera négativement. Il se formera par suite un champ qui accélérera le mouvement des ions et ralentira celui des électrons jusqu'à ce que les courants électronique et ionique s'égalisent.

(b) Emission d'électron secondaire

Les flux d'électrons et d'ions arrivant sur la particule peuvent avoir des effets additionnels s'ils sont très énergétiques. Ce bombardement électronique et/ou ionique peut aboutir à l'émission d'électrons secondaires par ionisation de la matière constituant la particule. La probabilité de l'émission d'électrons secondaires dépend de l'énergie des particules (ions ou électrons) incidentes ainsi que du coefficient de l'émission secondaire du matériau composant la poussière.

(c) Photoémission

Un autre élément composant le plasma est le photon. L'absorption de photons par la poussière peut conduire à la libération d'électrons appelés photo – électrons. Ce processus contribue au chargement positif de la particule. Le courant de photo – électrons dépend de l'énergie des photons incidents, des propriétés de la matière de la poussière (le rendement

photo – émission) ainsi que de son potentiel de surface [39]. Il résulte de ce qui précède que la photo – émission est principalement due aux radiations UV du plasma.

(d) Emission thermoionique

Un autre processus pouvant conduire à la charge de la particule solide est l'émission thermoionique [40]. Ce processus concerne l'émission d'électrons (ou ions) à partir de substances fortement chauffées. Ce mécanisme de charge peut être stimulé par irradiation laser, par un filament chauffé, etc. P. Shukla [41] a estimé que le flux d'énergie laser nécessaire pour provoquer l'émission thermoionique est d'environ 300 W/cm^2 .

1.4.2 Charge de particule dans un plasma complexe de laboratoire

Dans le cas général, et d'après la précédente section, les mécanismes contribuant à la charge du grain de poussière sont très complexes. Cependant, dans un plasma complexe froid de laboratoire, de nombreuses simplifications ont lieu. L'émission thermoionique n'est pas considérée compte tenu du fait que l'énergie du rayonnement laser utilisé pour sonder le plasma n'est guère suffisante pour provoquer un échauffement suffisant des poussières. Il est aussi négligé la photo – émission de même que l'émission d'électrons secondaires dans l'évaluation de la charge portée par une poussière dans un plasma de laboratoire [42]. Nous considérerons dans la suite de ce travail que la charge portée par une particule solide est uniquement déterminée par les flux d'électrons et d'ions collectés.

1.4.3 A propos de la théorie OML (Orbital – Motion Limited)

Langmuir et Mott-Smith [43] ont développé toute la théorie de base relative aux sondes électrostatiques pour les diagnostics plasma. Cette théorie, appelée théorie OML, a été largement reprise pour évaluer la charge des poudres.

Afin de déterminer la charge portée par la poussière dans un plasma, il est nécessaire de connaître les courants d'électrons et d'ions arrivant à sa surface, qui est portée au potentiel ϕ_d . Ce problème est similaire au courant collecté par une sonde électrostatique. Langmuir et Mott-Smith calculèrent ces courants pour des sondes cylindriques et sphériques. Cette dernière géométrie correspond à la forme idéalisée des grains de poussière en suspension dans un plasma. La théorie OML considère des particules de rayon r_d , qui est très inférieur à la longueur de Debye linéarisé λ_D , i.e. on

est dans la configuration de gaine épaisse autour de la particule solide : $r_d \ll \lambda_D$. On considère aussi que la densité électronique autour de la particule est donnée par la distribution de Boltzmann (équation 1.4).

Bernstein et Rabinowitz [44] ont développé cette théorie dans le cas des ions monoénergétiques. Laframboise [45] a amélioré cette théorie dans le cas des ions maxwelliens. Nous assumons en ce qui nous concerne que les ions sont monoénergétiques. Comme la poussière est chargée négativement, alors elle attirera les ions. Un ion sera collecté par la surface de la particule poussière uniquement si son paramètre d'impact vérifie $b < b_c$ (voir figure 1.6). On admet aussi que la gaine entourant cette particule est non – collisionnelle : $\lambda_D \ll l_{pm,i}$; $l_{pm,i}$ étant le libre parcours moyen des ions. Pour simplifier, on considère le potentiel plasma comme étant le potentiel de référence ($V_{pl} = 0$). Ainsi, la trajectoire d'un ion finit soit sur la particule, soit, après une légère déflexion dans le champ central de la particule chargée, à l'infini. Les ions avec $b = b_c$ vont atteindre la particule chargée en incidence rasante.

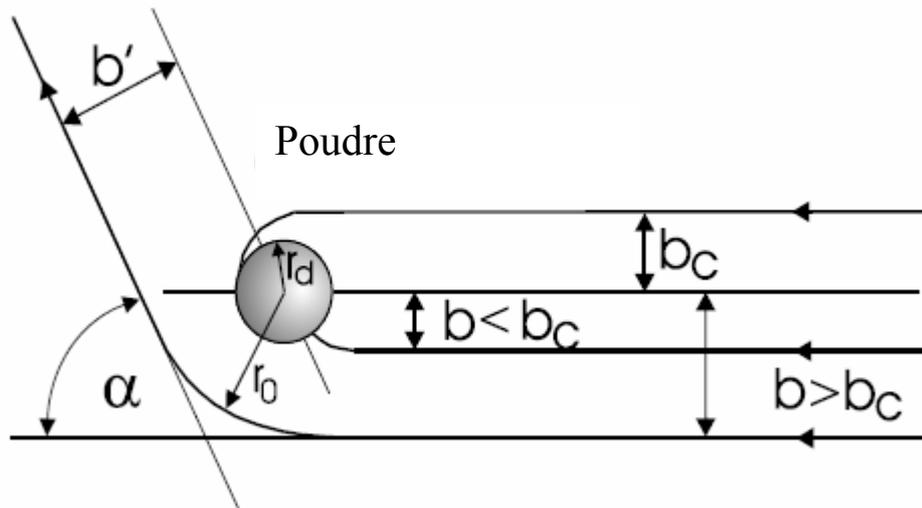


Figure 1.6 : Variation de la trajectoire d'un ion positif entrant en interaction avec le champ central de la poudre chargée négativement

En admettant que l'énergie totale E_0 d'un ion venant de l'infini avec la vitesse thermique moyenne :

$$v_{th,i} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m_i}} \quad (1.32)$$

est conservée dans le champ électrostatique central de la poussière. Alors l'énergie maximale d'un ion collecté s'écrit en vertu de la conservation de l'énergie totale :

$$E_0 = \frac{1}{2} m_i v_{th,i}^2 = e\phi_d + \frac{1}{2} m_i v_{r_d}^2 \quad (1.33)$$

Sachant que le moment angulaire $\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v}$ est conservé (i.e. la force coulombienne est centrale), on aura :

$$m_i b_c v_{th,i} = m_i r_d v_{r_d} \quad (1.34)$$

On peut ainsi calculer le paramètre critique d'impact :

$$b_c = r_d \sqrt{1 - \frac{e\phi_d}{E_0}} = r_d \sqrt{1 - \frac{e\phi_d}{k_B T_i}} \quad (1.35)$$

Le paramètre b_c représente le rayon effectif de la particule collectant le courant ionique, qui est plus grand que le rayon réel de la particule sphérique.

La section efficace de collection d'ions par la particule poussière est donnée en fonction du paramètre d'impact comme :

$$\sigma_{coll} = \pi b_c^2 = \pi r_d^2 \left[1 - \frac{e\phi_d}{k_B T_i} \right] \quad (1.36)$$

Le courant ionique arrivant sur la particule sphérique est donné par le flux de charge ($en_{i0}v_{th,i}$) à travers la surface effective ($A_{eff} = 4\pi b_c^2$) pondéré par le facteur géométrique $1/4$, i.e.

$$I_i = \frac{1}{4} A_{eff} n_{i0} e v_{th,i} = \pi r_d^2 n_{i0} e \sqrt{\frac{8 k_B T_i}{\pi m_i}} \left(1 - \frac{e\phi_d}{k_B T_i} \right) \quad (1.37)$$

où n_{i0} est la densité ionique dans le volume du plasma.

Les électrons du plasma sont repoussés par la particule solide chargée à l'exception de ceux dont l'énergie est suffisante pour vaincre la barrière de potentiel entourant cette poussière. Pour ces électrons, leur surface de collection est la surface réelle de la particule sphérique : $A_d = 4\pi r_d^2$. Pour une distribution maxwellienne, la densité électronique est réduite par le facteur de Boltzmann :

$$n_e(\phi_d) = n_{e0} \exp\left(\frac{e\phi_d}{k_B T_e}\right) \quad (1.38)$$

Le courant électronique à la surface de la poussière est par conséquent donné :

$$I_e = -\frac{1}{4} A_d n_e e v_{th,e} = -\pi r_d^2 n_e e \sqrt{\frac{8 k_B T_e}{\pi m_e}} \exp\left(\frac{e\phi_d}{k_B T_e}\right) \quad (1.39)$$

A l'état d'équilibre, la charge totale sur la particule n'est pas influencée par les flux d'ions et d'électrons à sa surface. La charge totale se calcule :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = I_i + I_e = 0 \quad (1.40)$$

Le potentiel de la particule à l'état stationnaire est égal au potentiel flottant ($\phi_d = V_f$) et se calcule par l'égalité des courants électronique et ionique à la surface de la poudre. La combinaison des équations (1.37) et (1.39) conduit à l'équation :

$$1 - \frac{T_e}{T_i} \frac{eV_f}{(k_B T_e)} = \sqrt{\frac{m_i T_e}{m_e T_i}} \frac{n_e}{n_i} \exp\left(\frac{eV_f}{(k_B T_e)}\right) \quad (1.41)$$

A l'équilibre, la charge portée par la particule poussière s'obtient à partir de

$$Q = 4\pi r_d^2 \sigma \quad (1.42)$$

où σ est la densité de charge, reliée au champ électrique radial par :

$$\sigma = \varepsilon_0 E_r(r_d) = -\varepsilon_0 \nabla V|_{r=r_d} = \varepsilon_0 \left(\frac{1}{r_d} + \frac{1}{\lambda_D} \right) V(r_d) \quad (1.43)$$

On notera que le potentiel $V(r)$ est celui de Debye – Hückel. La charge de la particule devient :

$$Q = 4\pi \varepsilon_0 r_d \phi_d = 4\pi \varepsilon_0 d \left(1 + \frac{r_d}{\lambda_D} \right) V_f \quad (1.44)$$

1.4.4 Temps caractéristique de charge

En ne prenant en considération que la contribution des courants ionique et électronique à la charge de la poussière dans le plasma, le temps caractéristique de charge est obtenu à partir :

$$\frac{dQ}{dt} = I_i - I_e \quad (1.45)$$

Comme indiqué par l'équation (1.39), la dépendance entre le courant électronique et le potentiel flottant est non linéaire. Par conséquent, l'évolution de la charge ne se fait pas selon une loi exponentielle. Une expression du temps de charge caractéristique τ a été donnée par Bœuf et Punset dans la référence [46]. Il ont utilisé le potentiel réduit

($\eta = \frac{e\phi_d}{k_B T_e}$), la relation entre la charge et le potentiel flottant (eq. 1.44) et les expressions des courants ionique et électronique données par les équations (1.37) et (1.39) respectivement. L'équation différentielle précédente devient :

$$\frac{\Delta\eta}{\Delta t} = \frac{e}{4\varepsilon_0} r_d n_{i0} \frac{e}{k_B T_e} v_{th,i} \left[1 + \eta \frac{T_e}{T_i} - \frac{v_{th,e}}{v_{th,i}} \exp(-\eta) \right] \quad (1.46)$$

A l'état d'équilibre ($\frac{d\eta}{dt} \rightarrow 0$ quand $t \rightarrow \infty$), le potentiel réduit d'équilibre (η_0) est solution de l'équation :

$$1 + \eta \frac{T_e}{T_i} - \frac{v_{th,e}}{v_{th,i}} \exp(-\eta) = 0 \quad (1.47)$$

Bien que l'évolution temporelle du potentiel réduit de 0 à η_0 ne suit pas une loi exponentielle, le temps caractéristique de charge a été défini comme le temps caractéristique d'évolution du potentiel réduit après une perturbation autour de sa valeur d'équilibre η_0 :

$$\tau = \frac{\eta}{\frac{d\eta}{dt}} \quad (1.48)$$

Dans le cas des plasmas froids ($T_e \gg T_i$), Bœuf et Punset aboutèrent à l'expression :

$$\tau = 4 \frac{\varepsilon_0}{e} \sqrt{\frac{\pi m_i}{8e}} \frac{\sqrt{k_B T_i}}{r_d n_{i0} (1 + \eta_0)} \quad (1.49)$$

L'expression précédente montre que le temps caractéristique de charge est inversement proportionnel à la densité plasma (n_{i0}) et au rayon de la poudre (r_d) et proportionnel à la racine carrée de la température ionique (T_i).

1.5 Forces agissant sur les poudres dans un plasma

Dans les décharges radiofréquences, les particules injectées ou formées dans le plasma acquièrent une grande charge électrique et peuvent par suite être piégées dans la décharge. Diverses forces agissant sur ces poudres sont responsables de leur mouvement et de l'équilibre local. La force gravitationnelle joue un rôle important dans le cas où les poudres sont de tailles micrométriques. L'intensité du champ électrique près des gaines

induit un mouvement accéléré des ions. Ce mouvement d'ions agit sur la poudre et porte le nom de force de traînée ou de friction ionique. Dans nos conditions expérimentales, on travaille généralement en flux de gaz continu. Ceci conduit à une force de traînée (friction) de neutres sur la poudre. Cette force agit même en absence de flux mais uniquement sur les poudres en mouvement. La présence de gradients de température exerce des forces de thermophorèse sur la poussière. Une représentation schématique de l'ensemble de ces forces est donnée par la figure 1.7.

Les références données en [47, 48] fournissent de plus ample détails concernant ces forces. Dans notre raisonnement, on suppose les poudres ayant une forme sphérique et suffisamment éloignées pour ne pas tenir compte de leur interaction.

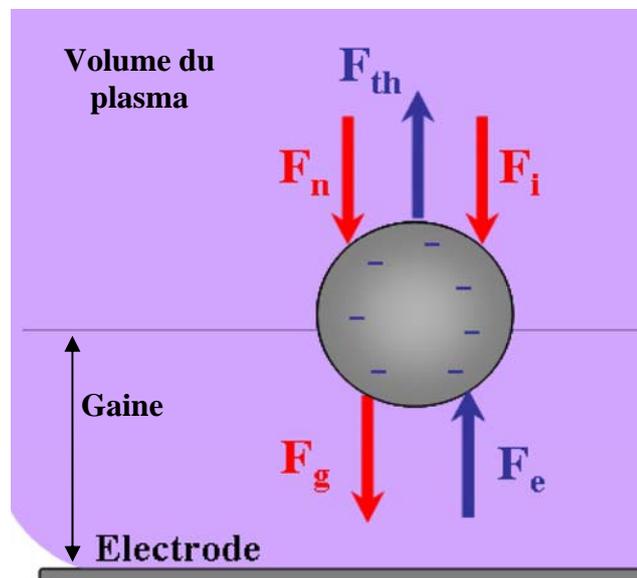


Figure 1.7 : Représentation schématique des forces agissant sur une poudre isolée

1.5.1 La force de gravité

Toute particule dans un plasma de laboratoire est soumise à la force gravitationnelle. Cette force s'exprime pour une particule sphérique comme :

$$\vec{F}_g = m_d \vec{g} = \frac{4}{3} \pi r_d^3 \rho \vec{g} \quad (1.50)$$

où m_d est la masse de la poudre, \vec{g} - l'accélération gravitationnelle, ρ - la densité de la poudre et r_d - le rayon de celle-ci. La force gravitationnelle agit verticalement et vers le bas et dépend fortement du rayon de la poudre.

1.5.2 La force électrique

Les poudres présentes dans le plasma sont chargées. Dans une décharge radiofréquence, cette charge est négative. La particule subit, en présence d'un champ électrique extérieur une force de Coulomb donnée par :

$$\vec{F}_E = Q_d \vec{E} \quad (1.51)$$

L'équation (1.44) montre une variation approximativement linéaire de la charge Q_d en fonction du rayon de la poudre, il s'ensuit que la force électrique varie linéairement en fonction de ce rayon r_d .

L'équation précédente ne tient pas compte du fait que la particule n'est pas dans le vide mais plutôt dans un plasma, où il y a présence d'effet d'écran entourant cette particule (condition de maintien de la quasi – neutralité). En présence d'un champ électrique extérieur, la charge sur la poudre et les charges d'écran à l'intérieur de la sphère de Debye entourant cette poudre sont polarisées et forment un dipôle. Daugherty *et al.* [49] ont inclus cette force sur le dipôle comme second terme dans l'expression de la force électrique, et ont obtenu :

$$\vec{F}_E = Q_d \vec{E} \left[1 + \frac{\left(\frac{r_d}{\lambda_D} \right)^2}{3 \left(1 + \frac{r_d}{\lambda_D} \right)} \right] \quad (1.52)$$

Tenant compte de nos considérations de départ, $r_d \ll \lambda_D$, l'équation (1.52) approche bien l'équation (1.51). La remarque que nous pouvons tirer est : l'écrantage par le plasma de la charge de la poudre pour maintenir sa quasi – neutralité, ne génère pas d'effet secondaire d'écrantage du champ extérieur. Ce résultat a aussi été confirmé par Hamaguchi *et al.* [50]. Par suite, l'équation (2.51) est utilisée.

1.5.3 Force de friction des neutres

La force due aux transferts de quantité de mouvement entre les poudres et les neutres dans un plasma est appelée force de traînée ou de friction des neutres.

Dans les procédés plasma on est en général en présence permanente de flux de gaz. Ces flux transfèrent de la quantité de mouvement aux poudres. D'un autre côté, les poudres en mouvement échangent aussi de la quantité de mouvement avec le gaz plasmagène.

Pour l'évaluation de la force de friction des neutres, deux régimes d'évolution de la poudre sont à prendre en compte. Ces régimes sont : le régime hydrodynamique où le nombre de Knudsen est très inférieur devant l'unité, i.e. $K_n = \frac{l_{pm}}{r_d} \ll 1$, et le régime cinétique où le nombre de Knudsen est supérieur devant l'unité, i.e. $K_n \gg 1$. Dans le régime hydrodynamique (haute pression), la force de friction peut être estimée à partir de la loi de Stokes et elle a été trouvée proportionnelle à la vitesse (v_d) et au rayon (r_d) de la poussière [41].

Dans les procédés plasmas ($P \leq 1 \text{ torr}$), le libre parcours moyen de neutres (l_{pm}) est supérieur à quelques $100 \mu m$ alors que le rayon de la poudre est inférieur à quelques μm . Donc, pour estimer la force de friction des neutres F_n dans les procédés plasmas, nous devons considérer le régime cinétique. Dans le cas des collisions spéculaires entre les atomes neutres et les poudres (i.e. les vitesses de atomes neutres après collision sont perpendiculaires à la surface de la poudre), la force de friction des neutres est donnée par :

$$F_n = -\frac{8}{3} \sqrt{2\pi} r_d^2 m_n n_n v_{th,n} (\vec{v}_d - \vec{v}_n) \quad (1.53)$$

Dans le cas des réflexions diffuses parfaites et en introduisant le coefficient d'accommodation α_{ac} , l'expression de la force de friction des neutres devient [6] :

$$F_{dn} = -\frac{8}{3} \sqrt{2\pi} r_d^2 m_n n_n v_{th,n} \left(1 + \alpha_{ac} \frac{\pi}{8}\right) (\vec{v}_d - \vec{v}_n) \quad (1.54)$$

1.5.4 La force de friction ionique

La force due aux transferts de quantité de mouvement entre les ions positifs et les poudres dans le plasma est appelée force de traînée ou de friction ionique. Deux composantes contribuent à cette force à savoir : la force de collection et la force orbitale. La force de collection traduit le transfert de quantité de mouvement de tous les ions collectés par la surface de la poudre. Chaque ion incident transfère à la poudre sa quantité de mouvement initiale, $(m_i \vec{v}_i)$, et la contribution de tous les ions conduit à la force de collection :

$$\vec{F}_i^c = \pi b_c^2 n_i v_{moy} m_i \vec{v}_i \quad (1.55)$$

où v_{moy} est la vitesse moyenne des ions.

La deuxième composante, la force orbitale, est donnée par [38] :

$$\vec{F}_i^o = 4\pi b_{\pi/2}^2 \Gamma n_i v_{moy} m_i \vec{v}_i \quad (1.56)$$

Cette équation exprime la contribution des ions subissant une déflexion de leur trajectoire dans le champ centrale de la poudre sans atteindre sa surface mais qui lui transfère leur quantité de mouvement par interactions coulombiennes. $b_{\pi/2}$ représente le paramètre d'impact pour une déflexion de 90° , alors que le coefficient Γ est le logarithme coulombien donné par :

$$\Gamma = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\lambda_D^2 + b_{\pi/2}^2}{b_c^2 + b_{\pi/2}^2} \right) \quad (1.57)$$

1.5.5 La force de thermophorèse

La force de thermophorèse consiste en la dérive des poudres en présence d'un gradient de température du gaz neutre. Cette force peut être induite en refroidissant ou en réchauffant une des électrodes qui va générer un mouvement des poudres des régions chaudes vers les régions froides du plasma. Les molécules du gaz neutres ont une plus grande vitesse thermique dans la région chauffée, ce qui se traduit par un plus grand transfert de leur quantité de mouvement vers la poudre dans cette région que dans la région froide. Ce fait génère sur la poudre une force dans le sens opposé du gradient de température [51] :

$$\vec{F}_{th} = -\frac{32}{15} \frac{r_d^2}{v_{th,n}} \left(1 + \frac{5\pi}{32} (1 - \alpha_T) \right) \kappa_T \vec{\nabla} T_{gaz} \quad (1.58)$$

où $\vec{\nabla} T_{gaz}$ représente le gradient de température alors que κ_T est la partie translationnelle de la conductivité thermique. Le coefficient d'accommodation thermique du gaz sur la surface de la poudre, α_T , dépend principalement du rapport de masse des molécules incidentes et la surface des atomes du gaz et de la nature des surfaces chauffées et de l'énergie d'absorption. Une approximation raisonnable de la valeur de ce coefficient pour des températures de gaz comprises entre 300 et 500 K, est : $\alpha_T \approx 1$.

1.6 Ordre de grandeurs des différentes forces

L'importance ou la prédominance de certaines de ces forces détermine grandement les régions du plasma où les poudres peuvent être piégés ou maintenues en suspension.

D'après les formulations données des différentes forces agissant sur les poudres, on constate qu'elles dépendent différemment du rayon de la poudre. La force électrique dépend linéairement du rayon de la poudre r_d , la force de friction des ions, la force de friction des neutres et la force de thermophorèse dépendent du carré du rayon de la poudre (r_d^2) et la force gravitationnelle dépend de son rayon au cube (r_d^3).

Pour les particules de taille nanométrique, la force électrique domine le transport de poudres et maintient les nanoparticules chargées loin des parois du réacteur. Notons aussi que l'amplitude de la force électrostatique dépend de la localisation dans les différentes régions du plasma. En ce sens, qu'un champ électrique large n'est présent que dans les gaines et la force électrostatique dans ces régions excède toutes les autres forces. Dans le volume du plasma, où le champ électrique est plus faible, les forces de friction ionique et de thermophorèse contrebalancent dans certaines situations la force électrostatique et accélèrent les poudres vers les limites du plasma où le champ électrique est plus intense et par suite capable de compenser ces forces de répulsion. La force gravitationnelle dépend de r_d^3 , et de ce fait n'est importante que pour des particules de taille macrométrique et devient vite négligeable pour des tailles nanométriques.

Nous venons de développer dans ce chapitre quelques notions théoriques relatives à la physique des plasmas en général et des plasmas complexes en particulier. L'apparition d'une tension d'autopolarisation dans les décharges RF à couplage capacitif ainsi que les différents régimes de fonctionnement de la décharge ont été expliqués. Nous avons aussi présenté les mécanismes de charge des particules poussières et les différentes forces auxquelles elles sont soumises dans le plasma. Ces notions théoriques seront utilisées pour analyser et expliquer les résultats des chapitres suivants.

Le chapitre suivant traitera des origines et des mécanismes de croissances de nanoparticules dans différentes chimies réactives. Comme on abordera aussi quelques propriétés physiques de ces mêmes nanoparticules.

Références bibliographiques

- [1] T. Makabe, Z. Petrović, "Plasma Electronics : Applications in Microelectronic Device Fabrication", Taylor & Francis Group (2006).
- [2] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, "Principles of plasmas discharges and material processing", John Wiley & Sons Inc., New York (1994).
- [3] A. Grill, "Cold plasma in materials fabrications : from fundamentals to applications", IEEE computer Society press. (1994).
- [4] S.C. Brown, "Introduction to electrical discharges in gases", John Wiley & Sons Inc., New York (1966).
- [5] S.M. Rossmagel, J.J. Cuomo, W.D. Weswood, "Handbook of plasma processing technology : fundamentals, etching, deposition and surface interactions", Noyes Publications, USA (1990).
- [6] A. Bouchoule, Dusty Plasmas: Physics, Chemistry and Technological Impacts in Plasma Processing, Wiley, New York (1999).
- [7] G.V. Paeva, Ph.D. thesis, Eindhoven University of Technology, Netherlands (2005).
- [8] G.G. Raju, "Gaseous electronics, Theory and practice", Taylor & Francis Group (2006).
- [9] A. Garscadden, Emeleus, Proc. Phys. Soc. **79**, (1962) 535.
- [10] A. Dinklage T. Klinger G.Marx L. Schweikhard, "Plasma Physics : Confinement, Transport and Collective Effects", Lect. Notes Phys. **670**, Springer, Berlin Heidelberg (2005).
- [11] A. Salabaş, thèse de doctorat, Université technique de Lisbonne, Portugal (2003).
- [12] J.W. Butterbaugh, L.D. Baston, H.H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. **A 8** (2), (1990) 916.
- [13] V.A. Godyak, A.S. Khanneh, IEEE Trans. Plasma Sci. **14** (2), (1986) 112.
- [14] V.A. Godyak, R.B. Piejak, J. Vac. Sci. Technol. **A 8** (5), (1990) 3833.
- [15] O. Leroy, thèse de doctorat, Université de Paris-Sud Orsay, France (1996).
- [16] O. Leroy, G. Gousset, L.L. Alves, et al., Plasma Sources Sci. Technol. **7**, (1998) 348.
- [17] Y.P. Raizer, "Gas discharge physics", Springer (1991).
- [18] B. Chapman, "Glow discharges processes", John Wiley & Sons Inc., New York (1980).
- [19] M.A. Lieberman, IEEE Trans. Plasma Sci., **17** (2), (1989) 338.
- [20] G. Gozadinos, Ph.D. thesis, Dublin City University, (2001).
- [21] M.A. Lieberman, IEEE Trans. Plasma Sci., **16** (6), (1988) 638.
- [22] M.A. Lieberman, V.A. Godyak, IEEE Trans. Plasma Sci., **26** (3), (1998) 955.
- [23] V.A. Godyak, Soviet Radio Frequency Discharge Research, Delphic Associates Inc., Falls Church, VA (1986).
- [24] A.J. Lichtenberg, M.A. Lieberman, Springer-Verlag, New York (1992).
- [25] V.A. Godyak, N. Sternberg, Phys. Rev. A, **42** (4), (1990) 2299.
- [26] O. Havnes, T.K. Aanesen, F. Melandsø, J. Geophys. Res. **95** (A5) (1990) 6581.

- [27] T. Matsoukas, M. Russell, Particle charging in low-pressure plasmas, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 4285.
- [28] C. Arnas, M. Mikikian, F. Doveil, High negative charge of a dust particle in a hot cathode discharge, *Phys. Rev. E* **60** (1999) 7420.
- [29] I. Langmuir, C.G. Found, A.F. Dittmer, *Science* **LX** (1557), (1924) 392.
- [30] O. Havnes, G.E. Morfill, *Adv. Space Res.* **4** (9), (1984) 85.
- [31] O. Havnes, *Adv. Space Res.* **4**, (1984) 75.
- [32] G.S. Selwyn, J. Singh, R.S. Bennett, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 7** (4), (1989) 2758.
- [33] A.P. Nefedov, G.E. Morfill, V.E. Fortov, H.M. Thomas, et al., *New J. Phys.* **5**, (2003) 33.
- [34] A. Bouchoule, L. Boufendi, *Plasma Sources Sci. Technol* **2**, (1993) 204.
- [35] M. Cavarroc, M.C. Jouanny, K. Radouane, M. Mikikian, L. Boufendi, *J. Appl. Phys.* **99**, (2006) 064301.
- [36] S. Hong, J. Berndt, J. Winter, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, (2003) 46.
- [37] D. Samsonov, J. Goree, *J. Vac. Sci. Technol* **A 17** (5), (1999) 2835.
- [38] M. Mikikian, L. Boufendi, A. Bouchoule, H.M. Thomas, G.E. Morfill, et al., A.P. Nefedov, V.E. Fortov, the PKE-, Nefedov team, *New J. Phys.* **5**, (2003) 19.
- [39] M. Horanyi, H.L.F. Houpis, D.A. Mendis, *Astrophysics and Space Sci.* **144**, (1988) 215.
- [40] M. Rosenberg, D.A. Mendis, *IEEE Trans. Plasma. Sci.*, **23** (2), (1995) 177.
- [41] P.K. Shukla, A.A. Mamun, "Introduction to Dusty Plasma", IOP Publishing, (2002).
- [42] M. Klindworth, Ph.D. thesis, Christian Albrechts Universität zu Kiel, (2004).
- [43] H.M. Mott-Smith, I. Langmuir, *Phys. Rev.* **28**, (1926) 727.
- [44] I.B. Bernstein, I.N. Rabinowitz, *Phys. Fluids*, **2** (2), (1959) 112.
- [45] J.G. Laframboise, Ph.D. thesis, University of Toronto, Institute for Aerospace Studies, (1966).
- [46] J.-P. Boeuf, C. Punset, dans *Dusty Plasmas: Physics, Chemistry and Technological Impacts in Plasma Processing*, chapitre Physics and modelling of dusty plasma, John Wiley and Sons Inc. (1999).
- [47] D. Winske, M.E. Jones, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **23**, (1995) 188.
- [48] T. Nitter, *Plasma Sources Sci. Technol.* **5**, (1996) 93.
- [49] J.E. Daugherty, R.K. Porteous, D.B. Graves, *J. Appl. Phys.* **73**, (1993) 1617.
- [50] S. Hamaguchi, R.T. Farouki, *Phys. Plasmas* **1**, (1994) 2110.
- [51] L. Couëdel, A. Mezeghrane, A.A. Samarian, M. Mikikian, Y. Tessier, M. Cavarroc, L. Boufendi, *Contributions to Plasma Physics*, **3**, (2009).

2 *Les nanoparticules : propriétés, mécanisme et origine de croissance*

Nous allons rappeler dans ce chapitre les différents mécanismes de croissance de poudres dans les plasmas. Cette croissance s'effectue en plusieurs étapes comme dans le cas des aérosols. Ensuite, nous aborderons certaines propriétés des nanoparticules, essentiellement dues à leur taille. En effet, un matériau de dimension nanométrique exhibe des comportements ou des réponses à des excitations externes qui diffèrent considérablement de celles d'un matériau massif de même type. Nous aborderons dans la dernière partie de ce chapitre les divers mécanismes réactionnels, suggérés par différents groupes de recherche, conduisant à la formation de poudres dans les plasmas réactifs.

2.1 Mécanismes de croissance de poudres dans les plasmas

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des mécanismes de croissance de poudres dans les plasmas [1 - 5]. En dépit du fait que la plupart de ces études se réfèrent au plasma réactif de silane, l'analogie avec d'autres procédés de formation de poudres et notamment les plasmas réactifs d'hydrocarbure a été établie [6]. Comme dans le cas de la croissance d'aérosols, on distingue plusieurs étapes dans le processus de croissance de poudres dans les plasmas réactifs.

2.1.1 Nucléation

La croissance de nanoparticules dans les décharges électriques s'amorce par la formation de clusters durant la phase de nucléation et d'accumulation.

La nucléation dans les plasmas réactifs résulte des différentes réactions chimiques entre les espèces produites dans le plasma. En effet, des réactions de polymérisation conduisant à la formation de larges molécules ont été observées dans les plasmas de silane et d'hydrocarbure produits par décharge radiofréquence [7].

Le terme de nucléation renvoie souvent à la formation, à partir d'une vapeur sursaturée, de clusters chimiquement homogène et stable. Ce mécanisme s'accompagne d'une croissance par condensation au cours de laquelle les clusters croissent par collision avec le monomère de départ [8]. Un exemple de formation de clusters consiste à vaporiser une cible en graphite par un faisceau laser impulsif. La vapeur carbonée qui se forme est ensuite refroidie par un jet de gaz synchronisé avec l'impulsion laser. Le refroidissement de la vapeur nécessaire à la condensation est assuré par les collisions avec les atomes du gaz [9].

2.1.2 Coagulation

La seconde phase de formation de nanoparticules dans les plasmas de décharge correspond à la coagulation. Celle-ci consiste en une réaction d'addition entre deux clusters et plus. Les collisions entre clusters sont très probables à cause des fluctuations de leurs charges qui minimisent les forces de répulsion qui s'exercent entre les clusters portant le même type de charge.

La coagulation intervient également lors des collisions entre particules nanométriques, appelées particules primaires [10]. Lorsque le processus de coagulation correspond à une adhésion de particules primaires, on parlera plutôt d'agglomération [11]. Ce processus conduit à des agglomérats sphériques ou filamenteux, dans lesquels les particules primaires restent identifiables [12]. La cohésion des agglomérats formés est fonction de leur composition chimique et des conditions de leur synthèse. Ils peuvent être fortement ou bien simplement liés à travers les forces de Van der Waals entre les particules primaires les constituants [13]. Lorsque la concentration du nuage de particules primaires est importante, l'approche entre clusters s'effectue par mouvement brownien et l'agglomération dans ce cas est dite thermique ou par diffusion brownienne [14].

Dans le cas où la température du gaz est élevée, la coagulation s'effectue par fusion de particules primaires entre elles, on parle alors de coalescence [15]. Les particules formées sont de forme sphérique et les particules primaires ne peuvent plus être distinguées.

On note que la phase de coagulation s'accompagne d'une diminution de la concentration du nuage de particule. De plus, lorsque la taille des particules formées augmente, la charge négative qu'elles portent augmente aussi et si leur énergie cinétique n'est pas suffisante pour vaincre la répulsion coulombienne, alors le mécanisme de coagulation s'estampera [16].

2.1.3 Croissance par dépôt radicalaire

Une fois la phase de coagulation achevée, la croissance de nanoparticules se fait essentiellement par dépôt de radicaux neutres ou ionique, procédé similaire à la croissance d'une couche mince de même nature. La forme des poudres est très variée est dépend essentiellement des paramètres du plasma, de la température des poudres ainsi que de l'énergie cinétique des espèces qui s'y déposent.

Une poudre relativement lisse et compacte suppose que les radicaux déposés ont transmis assez d'énergie cinétique à la poudre pour élever sa température. Ceci est d'autant justifié si ces radicaux sont des espèces cationiques car subissant une accélération dans la zone de charge d'espace entourant la poudre. En effet, une température élevée du substrat (poudre) contribue à une meilleure mobilité en surface, permettant ainsi de combler les sites inoccupés.

Par contre, une poudre dont l'aspect est rugueux avec des défauts en surface suggère que la croissance s'est faite essentiellement par accréation d'espèces neutres ayant une faible énergie cinétique. En effet, une faible énergie cinétique des radicaux conjuguée à la faible température du substrat (poudre) conduisent à la réduction de la mobilité en surface.

Des études de croissance de films par simulations numériques ont montré que pour un coefficient de diffusion proche de zéro, les films (poudres) présentent des formes ramifiées (structure fractale). Ces formes s'expliquent par le fait que les radicaux qui se déposent ne migrent pas vers d'autres sites et restent localisés à l'endroit rencontré en premier, et qui correspond le plus souvent à la terminaison des ramifications. Cette situation est désignée dans la littérature par l'agrégation à diffusion limitée [17]. D'autres simulations ont montré que lorsque les espèces déposées arrivent en incidence oblique et

que le coefficient de diffusion est limité, il se forme des dépôts colonnaires. En effet et par effet d'écrantage, les radicaux se déposent sur les défauts de surface favorisant ainsi leur croissance. D'un autre côté, la diffusion qui est faible, mais néanmoins non nulle, permet de combler partiellement les lacunes. Ainsi ces colonnes radiales ont une structure plus ou moins dense en fonction de l'énergie des espèces incidentes. Cette morphologie rappelle bien celle du chou-fleur, d'où le nom donné aux nanoparticules exhibant cette forme [18].

La figure 2.1 est une représentation schématique de l'ensemble des phases de croissance des poudres dans le plasma.

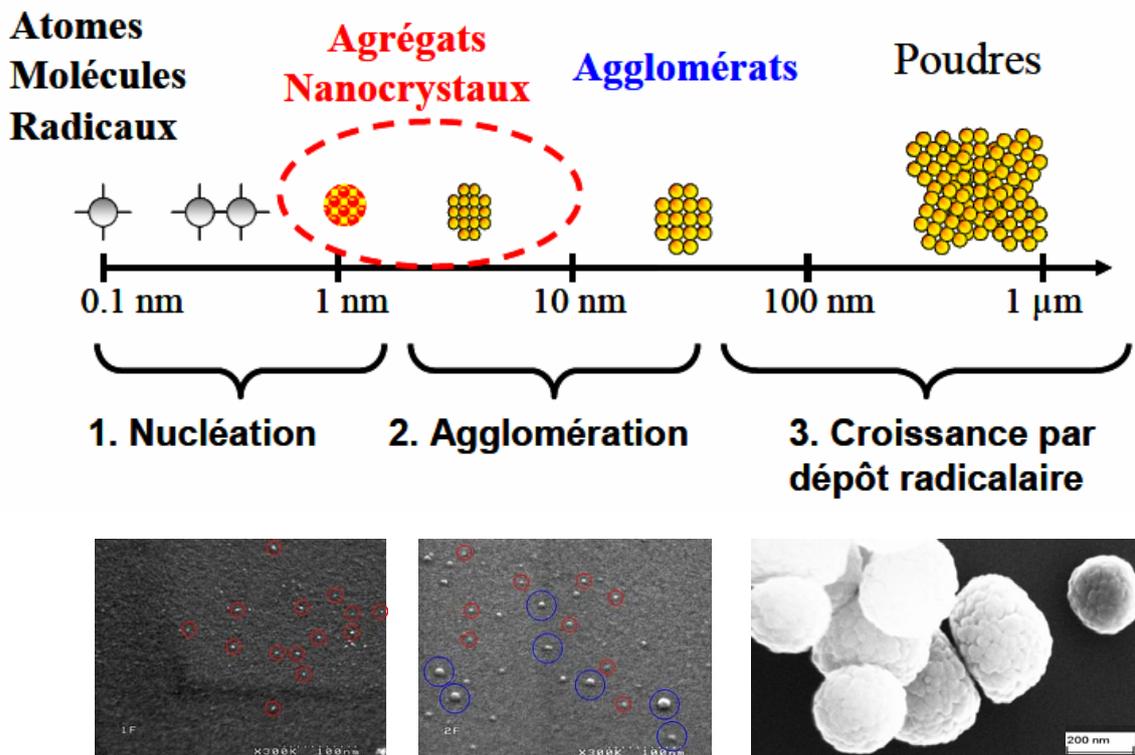


Figure 2.1 : Schéma des étapes successives conduisant à la formation de poudres dans un plasma de silane.

2.2 Propriétés des nanoparticules

La production de nanoparticules par procédé plasma suscite un intérêt considérable dans un large domaine d'application. Ces nanoparticules constituent des systèmes mésoscopiques. En ce sens qu'elles exhibent des propriétés qui diffèrent grandement de celles d'un matériau massif. Leurs propriétés thermodynamiques telle que la réduction de

leur température de fusion, et leurs propriétés optiques tel que le décalage vers le bleu de leur spectre d'émission en sont les illustrations parfaites.

2.2.1 Température de fusion

Pour la plupart des matériaux, la fusion s'initie à l'interface gaz – solide ou liquide – solide. La cause en est que les atomes à la surface sont les moins liés au matériau. Par contre les fines particules ont relativement un rapport surface – sur – volume plus grand, et les modèles théoriques prédisent une réduction de température qui est inversement proportionnelle à la taille de ces particules [19 – 21]. Des expériences effectuées sur des nanoparticules d'or (Au) ont montré que celles-ci fondent à même la température ambiante. La figure 2.2 illustre la variation de la température de fusion des nanoparticules d'or en fonction de leur diamètre.

Cependant, la dépendance de la température de fusion en inverse du diamètre des particules ne se généralise pas à tous les types de matériau [22]. Un autre résultat tout aussi spectaculaire indique que, pour des petits clusters de quelques dizaines d'atomes, leur température de fusion est souvent plus élevée que celle du matériau de même type. La raison est que ces clusters perdent effectivement leur structure de volume mais sans se disloquer, puisqu'ils s'auto-organisent en des configurations moléculaires stables [23].

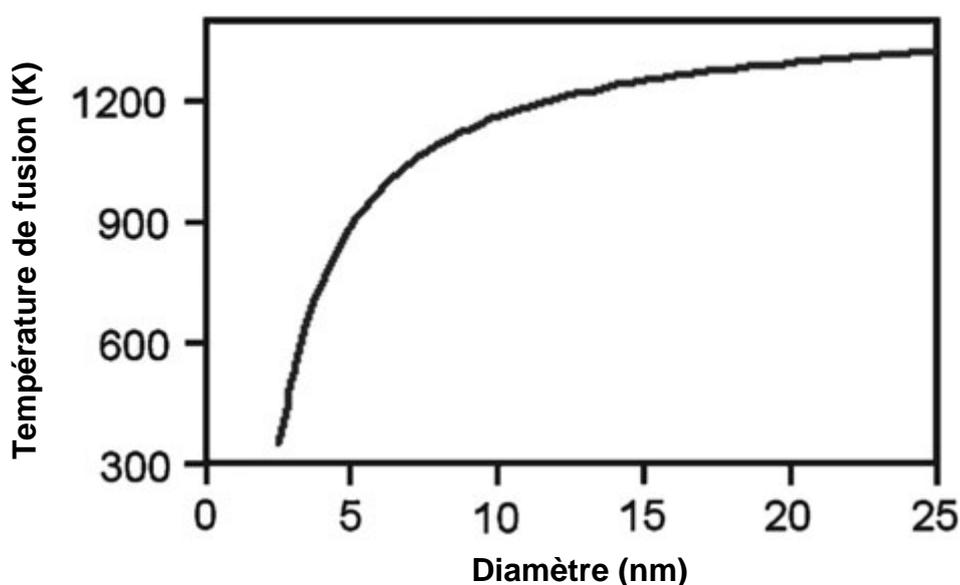


Figure 2.2 : Evolution de la température de fusion en fonction de la taille pour les nanoparticules d'or [24].

Dans un plasma, les nanoparticules sont soumises au bombardement des différentes espèces présentes et qui conduit au dépôt d'une partie de leur énergie sur les nanoparticules. Durant leur croissance les particules absorbent les énergies des réactions qui interviennent, ce qui conduit à l'élévation de la température de ces nanoparticules. Tenant compte du fait que leur température de fusion est relativement basse, on observe dans beaucoup de situations que les nanoparticules dans le plasma sont dans une phase liquide. Ceci explique pourquoi ces particules évoluent vers des phases cristallines stables sur les surfaces de dépôt alors même que les couches déposées sont, à la même température, dans des phases complètement amorphes [24].

2.2.2 Propriétés optiques

Lorsque les dimensions des particules deviennent comparables aux longueurs d'ondes optiques, leurs propriétés optiques se trouvent modifiées et la lumière qu'elles diffusent est décrite par la théorie de Mie. La lumière diffusée par les particules dépend étroitement de leur nature, c'est pourquoi elle est largement exploitée pour estimer la taille et la composition de ces particules. Les propriétés d'émission et d'absorption sont aussi modifiées. La figure 2.3 illustre le changement de couleur de l'or en fonction de sa taille.

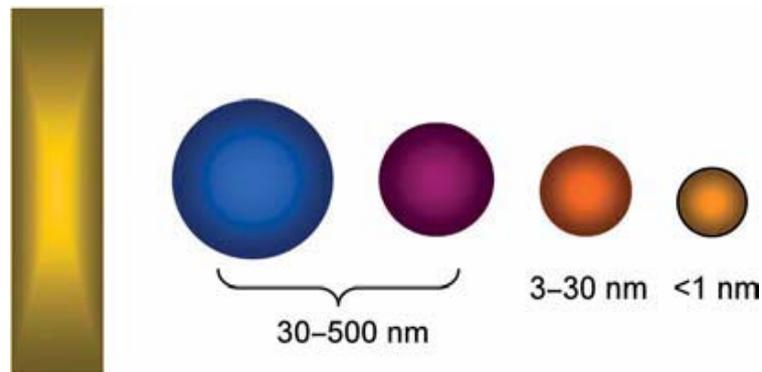


Figure 2.3: Changement de couleur des nanoparticules d'or avec la diminution de leurs tailles [25]

Le matériau massif se comporte comme un corps noir et ses radiations sont décrites par la loi de Planck :

$$P(\lambda) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} \quad (2.1)$$

Les constantes h , c et k représentent respectivement la constante de Planck, la vitesse de la lumière et la constante de Boltzmann. En pratique, l'intensité émise $I(\lambda)$ est réduite par l'émissivité du matériau $\varepsilon(\lambda)$: $I(\lambda) = \varepsilon(\lambda)P(\lambda)$.

Pour un matériau massif, l'émissivité est proche par valeur inférieure de l'unité. Pour des fines particules, l'émissivité est décrite par l'efficacité d'absorption Q_{abs} qui dérive de la théorie de Mie [26] :

$$Q_{abs} = \frac{8\pi r}{\lambda} \text{Im} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \varepsilon(\lambda) \quad (2.2)$$

où n est l'indice complexe de réfraction du matériau. La dépendance en r de l'efficacité d'absorption met en évidence que l'émission, et par conséquent le refroidissement radiatif, est considérablement réduite quand le rayon des nanoparticules diminue. D'un autre côté, l'émissivité qui est inversement proportionnelle à la longueur d'onde fait que le spectre d'émission d'un corps noir de faible dimension est décalé vers les faibles longueurs d'onde (bleu).

Plusieurs expériences ont été menées afin de mettre en œuvre de nouveaux systèmes optiques exploitant cet effet. La plus grande partie du spectre d'émission des matériaux massifs, chauffé fortement, se situe principalement dans l'infrarouge. Le tungstène, matériau largement utilisé dans les lampes à incandescence à cause de sa température de fusion élevée, n'émet qu'une fraction de son énergie dans le visible alors que la plus grande partie est perdue dans l'infrarouge. Le nouveau concept des systèmes optique est basé sur l'utilisation de fines particules suspendues dans une décharge, et à cause de la dérive de leur spectre d'émission vers le bleu, émettent principalement dans le visible plutôt que dans le rouge.

2.3 Origines de la croissance de poudres dans les plasmas réactifs

2.3.1 Plasma de silane

Les plasmas de silane (SiH_4) pur ou en dilution sont largement ré pondus dans diverses technologies des semiconducteurs, i.e. les circuits intégrés, les écrans plats, les cellules solaires en silicium amorphe ou nanostructuré, etc. Il est de notoriété, vu le nombre considérable d'études qui leur sont consacrées [1 – 5, 27 – 29], que les mécanismes de formation et de croissance de fines particules dans ce type de plasma sont

les mieux à même d'être interprétés relativement à ceux des plasmas d'hydrocarbure (méthane, acétylène, ...).

Le modèle homogène stationnaire décrit d'une manière assez satisfaisante les premières étapes de croissance de particules fines dans un plasma de silane pur [30, 31]. Ce modèle repose sur l'hypothèse que le processus de croissance de poudres est initié par les anions SiH_3^- et/ou par les radicaux neutres SiH_m qui se polymérisent en radicaux Si_nH_m avec un nombre d'atomes de silicium très élevé. Ainsi, avec des nombres (n) de plus en plus élevée, il se forme de larges clusters et éventuellement des particules subnanométriques et/ou nanométriques de silicium hydrogénées.

Le rôle du radical SiH_2 hautement réactif dans les différentes étapes de croissance de poudres a été mis en évidence [32]. Il a été montré que les complexes neutres sont capables de s'incorporer à de larges molécules saturées et peuvent de ce fait être considérées comme de sérieux candidats pour la croissance de nanoparticules dans les plasmas réactifs de silane [33].

Les ions positifs peuvent être aussi considérés comme des précurseurs potentiels de formations de nanoparticules malgré la barrière énergétique importante qu'il faudrait vaincre pour former des cations de masse élevée. En effet, des expériences ont permis d'observer des clusters cationiques contenant jusqu'à dix atomes de silicium dans des plasmas thermiques d'argon / silane [34]. Néanmoins, les données relatives au rôle des ions positifs dans la genèse de formation de fines particules dans les plasmas non thermiques sont très limitées [35].

La voie de formation de protoparticules à partir d'ions négatifs est la plus consistante. Il suffit en effet d'évoquer le fait que d'un côté, la formation de poudres requière une densité critique de clusters relativement large et d'un autre côté, le temps de résidence des neutres est insuffisant pour amorcer un processus efficace de croissance de poudres. Il résulte de ce qui précède que le processus de clusterisation nécessite la présence d'ions négatifs piégés dans le plasma par le potentiel ambipolaire. Par suite, cette charge négative portée par les protoparticules accroît leur temps de résidence et favorise ainsi leur croissance jusqu'à leur taille critique [36]. Le confinement des ions négatifs dans le plasma conduit à leur accumulation ainsi qu'à leur croissance à des masses très élevées selon des schémas de réactions préconisées par le modèle homogène [37]. Dans les plasmas de

silane, des mesures expérimentales ont révélé la présence de toute la gamme d'espèces chargées négativement, allant du monosilicium jusqu'à des clusters nanométriques [38].

Les voies de réactions suggérées par le modèle homogène s'écrivent sous la forme :



Fridman et ses collaborateurs [4] ont proposé un schéma qui synthétise toutes les étapes de croissance de poudres, de même que les différentes modifications des paramètres du plasma qui en découlent. Ce schéma est illustré par la figure 2.4.

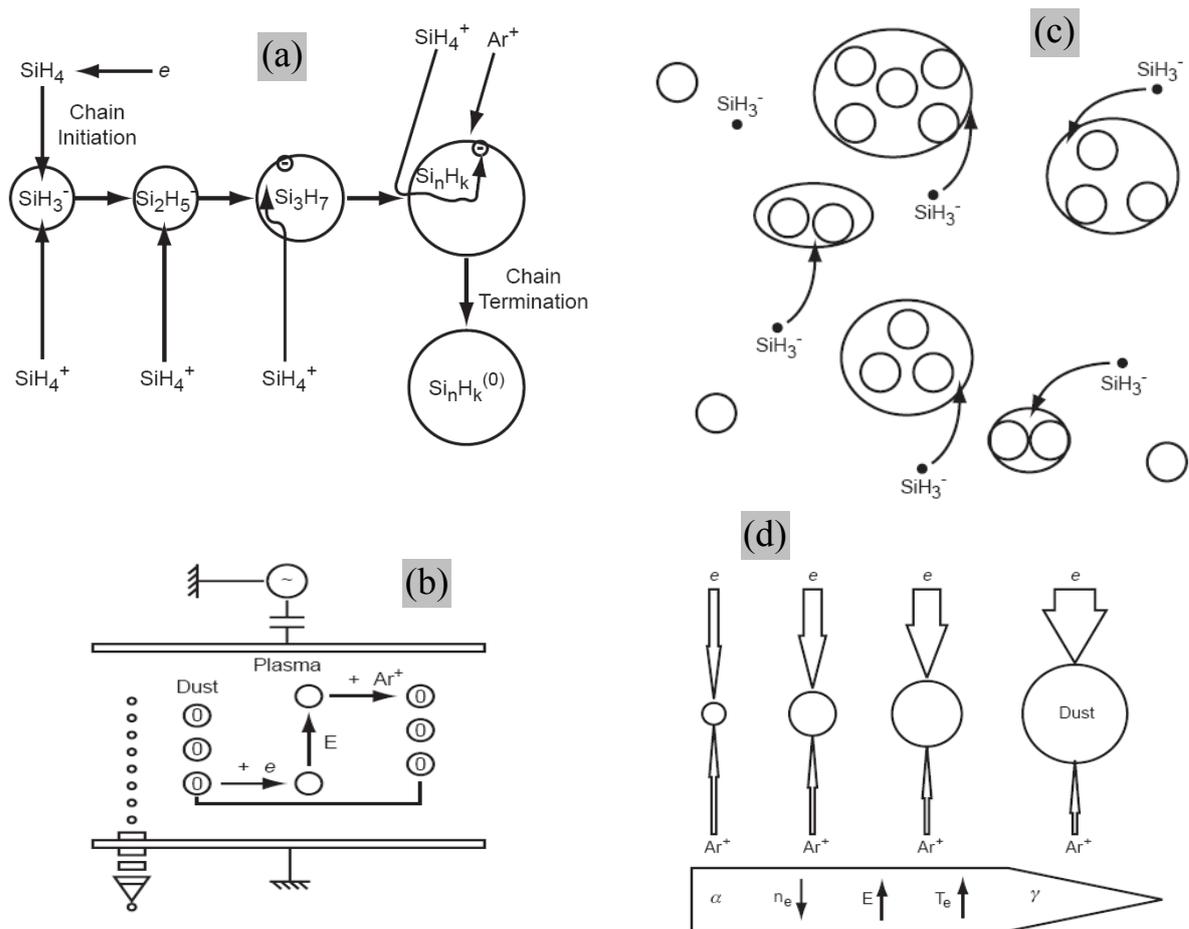


Figure 2.4 : a) Schéma de la génération des premières petites particules. b) Schéma physique du piégeage électrique des particules neutres. c) Mécanisme de coagulation de particules. d) Schéma de la transition $\alpha \rightarrow \gamma'$

La seconde phase de croissance de particules dans le plasma se produit via une rapide agglomération des petits clusters en des clusters très large (entre $\sim 40 - 50 \text{ nm}$). Durant cette phase de coagulation et lorsque la taille des agrégats devient supérieure à une valeur spécifique (environ 6 nm), un autre phénomène appelé : transition $\alpha \rightarrow \gamma'$,

intervient dans la décharge et se caractérise par une forte décroissance de la densité des électrons et une augmentation significative de leur énergie [4].

Après que la phase de coagulation/agglomération soit achevée, la croissance des nanoparticules se fait par dépôt moléculaire ou radicalaire à la manière de croissance des films minces de même nature.

Pour des plasmas de silane en dilution dans de l'argon et/ou de l'hydrogène, les réactions chimiques plasma deviennent plus complexes et la dynamique d'apparition et de croissance de poudres ainsi que les temps de leur détection seront sérieusement affectés. La taille, l'architecture des liaisons chimiques et la morphologie des surfaces des poudres dépendent grandement de la nature du gaz utilisé. Les travaux menés au sein de l'équipe dusty plasma du laboratoire GREMI – Orléans [27 – 29] ont mis en évidence la corrélation étroite entre le temps de résidence τ_{res} et l'apparition des poudres et par suite leur croissance dans le plasma. Ces travaux ont aussi permis d'évaluer la taille critique des protoparticules ($a_{crit} \sim 2 \text{ nm}$) pouvant être piégées et s'accumuler jusqu'à atteindre une densité critique ($\sim 10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$), s'ensuit alors une rapide coagulation.

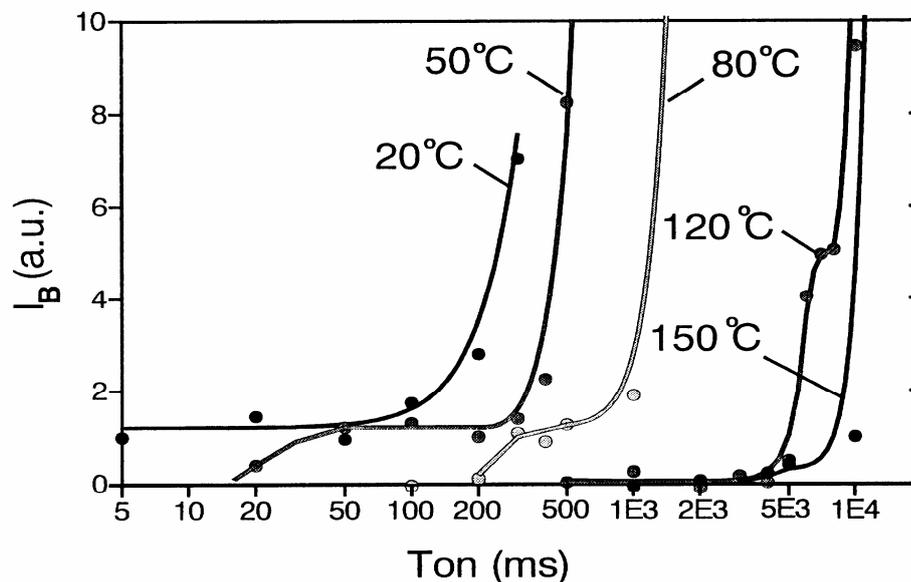


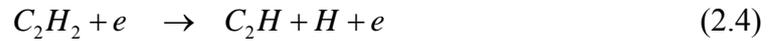
Figure 2.5 : Variation du temps de détection des nanoparticules en fonction de la température du gaz

Notons aussi qu'une élévation de la température du gaz retarde considérablement l'apparition des nanoparticules. L'expérience conduite par Boufendi et *al* [39] sur l'évaporation explosive induite par laser sur des particules (LIPEE) a montré que

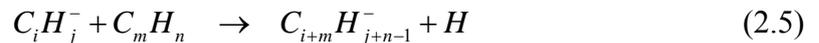
l'apparition des cristallites ($\sim 2 \text{ nm}$) est retardée (la phase de nucléation et d'accumulation devient plus étalée). Par contre, le phénomène de coagulation démarre quasiment après un même intervalle de temps suivant la détection des cristallites et ce pour les différentes températures du gaz (figure 2.5).

2.3.2 Plasma d'hydrocarbure

Les plasmas réactifs d'hydrocarbures interviennent dans de nombreuses applications industrielles tels que les couches minces de diamant, le carbone amorphe ou nanostructuré, les polymères, les nanotubes et bien d'autres applications. Malgré un domaine d'applications en constant développement, et comparativement au nombre d'études consacrées à la croissance de poudres dans les plasmas à base de silane, nous pouvons dire que la compréhension de la cinétique de formation et de croissance de protoparticules dans les plasmas d'hydrocarbure n'est qu'à ses premiers balbutiements. Il n'en demeure que plusieurs avancées ont été récemment enregistrées et qui tendent à expliquer la chimie plasma ainsi que la croissance de nanoparticules. A titre d'exemple, un modèle numérique se rapportant à la cinétique de formation de nanoparticules dans les plasmas froids d'acétylène excités par décharge RF a été développé et testé expérimentalement [40]. Il a été suggéré dans ce modèle que la formation de clusters est initiée par l'abstraction d'hydrogène à partir du monomère d'acétylène par impact électronique



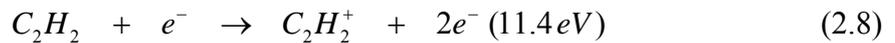
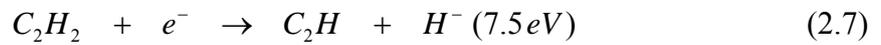
Il s'ensuit alors une génération importante de radicaux C_mH_n à travers une suite de réactions de polymérisation. La voie de formation de protoparticules la plus probable, proposée dans ce modèle, repose sur l'addition d'espèces anioniques $C_iH_j^-$ aux particules neutre C_mH_n et qui s'accompagne par l'élimination d'hydrogène et la formation d'espèces anioniques de masse plus élevée



On notera que l'étape de nucléation chimique peut, sous certaines conditions, évoluer vers un état d'équilibre. Cet état est généralement atteint lorsque la perte de particules sur les parois est compensée par la production de nouvelles espèces. Il est important de souligner que l'état d'équilibre est sérieusement affecté par la température du gaz, la puissance RF déposée et la pression de travail. Il résulte, qu'en fonction des paramètres externes, le processus de coagulation peut être stimulée ou au contraire inhibée.

Une étude comparative des décharges de méthane et d'acétylène [35] a révélé que la formation de poudres dans les décharges d'acétylène est la plus rapide. De plus, il a été démontré que le recyclage du matériau déposé sur les parois joue un rôle important dans la formation de particules, et plus particulièrement dans le cas du méthane. Ceci conforte la thèse que les ions négatifs acétyléniques sont à l'origine de la croissance de poudres. Dans les décharges de méthane, il faudrait que les radicaux acétyléniques soient formés et/ou désorbés des parois en concentration suffisante pour que la nucléation ait lieu, ce qui explique la grande différence entre les temps d'apparition de poudres dans les deux plasmas. Un autre facteur dont il faudrait tenir compte est le taux d'hydrogène formé dans la décharge, qui est plus important dans le cas du méthane. Des études [15] ont démontré qu'une concentration élevée d'hydrogène conduit à une forte inhibition de la formation de poudres.

Un comparatif des seuils d'énergie des électrons pour les réactions d'attachement dissociatif (équations 2.6 et 2.7) et d'ionisations (équation 2.8) montre que l'attachement dissociatif se fait à plus faible énergie. Ceci favorise la formation d'ions négatifs dans les plasmas d'acétylène.



Un travail de modélisation des premiers stades de la formation de poudres dans les plasmas d'acétylène a été réalisé au sein de l'équipe de A. Bogaerts de l'université d'Anvers (Belgique) [41]. Les résultats obtenus ont été comparés aux mesures spectroscopiques de Deschenaux et *al* [42]. Les ions positifs ($C_2H_2^+$) et négatifs (C_2H^-) sont considérés comme des précurseurs potentiels de formation de nanoparticules dans le plasma. D'après ce modèle, les ions négatifs contribuent au même titre que les ions positifs à la formation de poudres à la différence fondamentale que le temps de résidence des ions négatifs dans une décharge RF est plus grand que celui des ions positifs. En effet, le champ électrique à la lisière de gaine repousse les ions négatifs vers le volume du plasma et accélère les ions positifs vers les parois du réacteur, favorisant ainsi leur éventuelle croissance.

Références bibliographiques

- [1] M. Shiratani, H. Kawasaki, T. Fukuzawa, H. Tsuruoka, T. Yoshioka, Y. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* **65**, (1994) 1900.
- [2] Y. Watanabe, *Plasma Phys. Control Fusion* **39**, (1997) A59.
- [3] A. Bouchoule, L. Boufendi, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2**, (1993) 204.
- [4] A.A. Fridman, L. Boufendi, T. Hbid, B.N. Potapkin, A. Bouchoule, *J. Appl. Phys.* **79**, (1996) 1303.
- [5] K. Koga, Y. Matsuoka, K. Tanaka, M. Shiratani, Y. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* **77**, (2000) 196.
- [6] J. Goree, *Plasma Sources Sci. Technol.* **3**, (1994) 400.
- [7] Ch. Hollenstein, , *Plasma Phys. Contr. Fusion* **42**, (2000) R93.
- [8] C. Dominique, thèse de doctorat, Université de Provence (Marseille), France (2006).
- [9] J. Bernhole, J.C. Philips, *J. Chem. Phys.* **85** (6), (1986) 3258.
- [10] L. Boufendi, thèse de doctorat, Université d'Orléans, France (1994).
- [11] R.C. Flagan, M. Lunden, *materials Science and Engineering A* **204**, (1995) 113.
- [12] D. Samsonov, J. Goree, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (5), (1999) 2835.
- [13] F.Y. Huang, M.J. Kushner, *J. Appl. Phys.* **81** (9), (1997) 5960.
- [14] A. Renoux, D. Boulaud, "les aérosols – physique et metrologie", Tec & Doc – Lavoisier (1998).
- [15] Ch. Deschenaux, thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse (2002).
- [16] G. Praburam, J. Goree, *The Astrophysical Journal* **441**, (1995) 830.
- [17] P. Gill, G.E. Webb, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **10**, (1977) 299.
- [18] B. Ganguly, A. Garscadden, J. Williams, P. Haaland, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** (4), (1993) 1119.
- [19] W.A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, (1993) 611.
- [20] A. Bouchoule, "Dusty Plasmas: Physics, Chemistry and Technological Impacts in Plasma Processing", Wiley, New York (1999).
- [21] N. Ichimose, Y. Ozaki, S. Kashu, "Superfine Particle Technology", Springer-Verlag, London (1992).
- [22] K. M. Unruh, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, (1990) 195.
- [23] Zhong-Li Yu, Cai-Zhuang Wang and Kai-Ming Ho, *Phys. Rev.* **B 61**, (2000) 2329.
- [24] W.W. Stoffels, M. Sorokin, J. Remy, *Faraday Discuss.* **137**, (2008), 115.
- [25] K. (Ken) Ostrikov, " Plasma Nanoscience", WILEY-VCH-Verlag, London (2008).
- [26] C.F. Bohren, D.R. Huffman, "Absorption and scattering of light by small particles", John Wiley & Sons, New York (1983).

- [27] S.V. Vladimirov, K. Ostrikov, *Physics Reports* **393**, (2004) 175.
- [28] C. Courteille, C. Hollenstein, J. L. Dorier, P. Gay, W. Schwarzenbach, et al., *J. Appl. Phys.* **80**, (1996) 2069.
- [29] W.W. Stoffels, E. Stoffels, G.M.W. Kroesen, F.J. de Hoog, *J. Appl. Phys.* **78**, (1995) 4867.
- [30] Y. Watanabe, M. Shiratani, K. Koga, *Phys. Scr.* **T 89**, (2001) 29.
- [31] V.N. Tsytovich, G.E. Morfill, H. Thomas, *Phys. Rep.* **28** (2002) 623.
- [32] S.V. Vladimirov, *Phys. Plasmas* **1**, (1994) 2762.
- [33] K.N. Ostrikov, S.V. Vladimirov, M.Y. Yu, G.E. Morfill *Phys. Plasmas* **7**, (2000) 461.
- [34] L. Boufendi, A. Bouchoule, *Plasma Sources Sci. Technol.* **3**, (1994) 262.
- [35] Ch. Hollenstein, *Plasma Phys. Contr. Fusion* **42**, (2000) R93.
- [36] A. Gallagher, *Phys. Rev. E* **62**, (2000) 2690.
- [37] U.V. Bhandarkar, M.T. Swihart, S.L. Girshik, U. Kortshagen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, (2000) 2731.
- [38] S. Stoykov, C. Eggs, U. Kortshagen, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **34**, (2001) 2160.
- [39] L. Boufendi, J. Hermann, A. Bouchoule, B. Dubreuil, E. Stoffels, W.W. Stoffels, M.L. de Giorgi, *J. Appl. Phys.* **76**, (1994) 148.
- [40] A. Leroux, W.M.M. Kessels, D.C. Schram, M.C.M. van de Sanden, *J. Appl. Phys.* **88**, (2000) 537.
- [41] K. De Bleeker, A. Bogaerts, W. Goedheer, *Phys. Rev. E* **73** (2), (2006) 026405.
- [42] Ch. Descheneaux, A. Affolter, D. Magni, Ch. Hollenstein, P. Fayet, *J. Phys. D*, **32**, (1999) 1876.

3 *Dispositif expérimental et moyens de diagnostic*

Dans ce chapitre nous allons donner une description détaillée du dispositif expérimental ayant permis la réalisation de notre travail de thèse. A cet effet, il sera question de présenter le réacteur ainsi que l'ensemble des diagnostics mis en œuvre pour la mesure *in situ* des évolutions temporelles des paramètres de la décharge, mais aussi les différentes techniques utilisées pour la caractérisation *ex-situ* des poudres formées et des films minces déposés.

Le dispositif général se compose d'un réacteur plasma, d'une source de tension radiofréquence pilotée par ordinateur (mode pulsé) et de plusieurs systèmes de pompage. La figure 3.1 donne un aperçu général de ce dispositif. A l'intérieur de l'enceinte à vide, on retrouve la boîte à décharge qui constitue le siège du plasma. Dans ce qui suit nous donnerons une description détaillée de chacun de ces éléments.

3.1 Le réacteur

Le réacteur, plus particulièrement la boîte à décharge (figure 3.2), est constitué d'une électrode, en forme de pomme de douche, reliée à un générateur radiofréquence travaillant à 13.56 MHz via une boîte d'accord, et d'une électrode reliée à la masse constituée des

surfaces latérale et de base de notre boîte. Notant que cette boîte à plasma est un concept développé et utilisé par la société UNAXIS. L'électrode RF est un ensemble en acier inoxydable (inox) de 13 cm de diamètre supportée par une contre-électrode en inox et est portée à la masse. Une rondelle en céramique assure l'isolation électrique entre les deux électrodes.

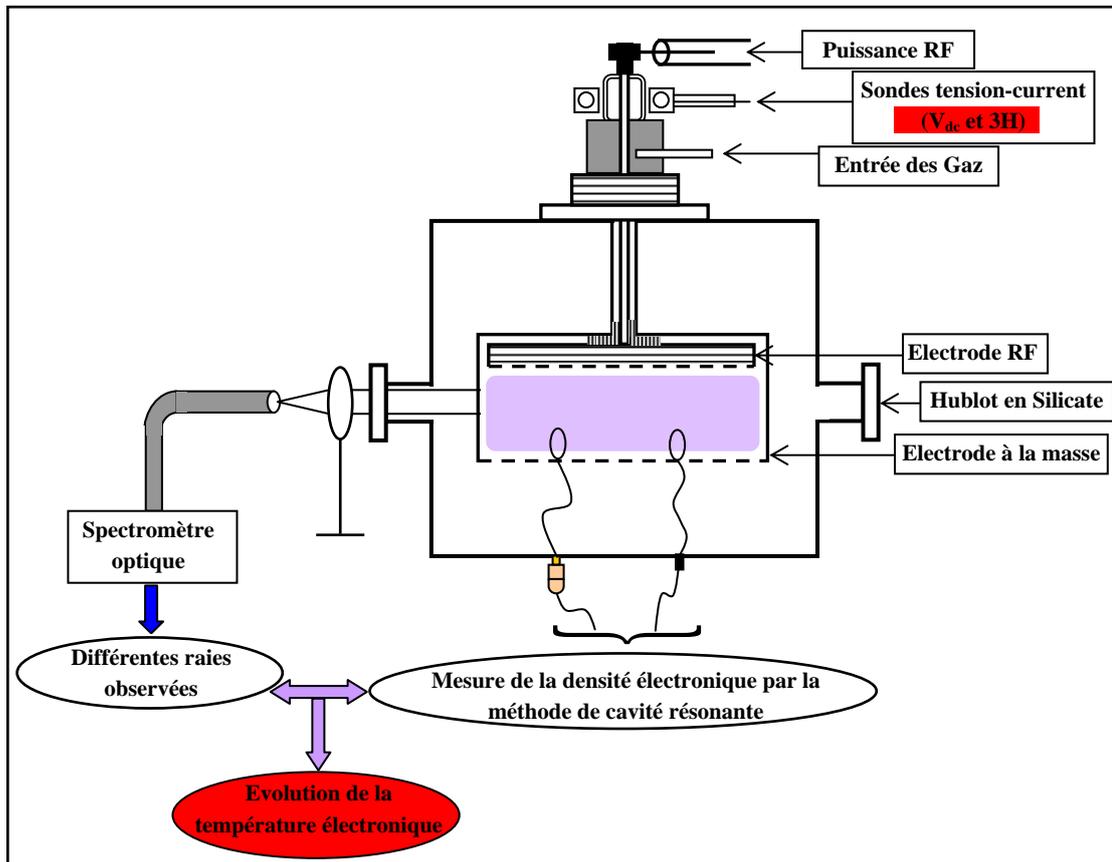


Figure 3.1: Représentation schématique globale du dispositif expérimental

L'introduction des gaz se fait à travers l'électrode RF via un tube de diamètre intérieur de 6 mm et qui fait office aussi de connexion à l'alimentation RF. L'électrode RF de diamètre 12.8 cm et de hauteur 1cm, est fermée à sa base par une grille de 20% de transparence et dont les trous ont un diamètre de 1 mm. Cette grille ainsi qu'un diffuseur placé à l'intérieur assurent un écoulement homogène des gaz dans tout le volume de la boîte. L'électrode à la masse en forme de cylindre d'un diamètre intérieur de 13.4 cm vient se visser sur la contre-électrode. Elle est aussi fermée à sa base par une grille identique à celle de l'électrode RF. Sur sa surface latérale il a été prévu quatre fentes de 2 mm de large et 3 cm de haut. Elles permettent l'accès optique au plasma dans deux directions

perpendiculaires. Ces fentes génèrent dans certaines situations des effets parasites. C'est pourquoi elles sont fermées par des grilles afin d'éviter que le plasma ne s'étende à l'extérieur du réacteur et aussi de réduire l'expulsion de particules hors du plasma. La distance entre les deux électrodes est de 3.3 cm ce qui correspond à un volume de décharge de 465 cm³. Un système de translation permet à la boîte à décharge un mouvement vertical en cours de fonctionnement sans perturber la décharge elle-même.

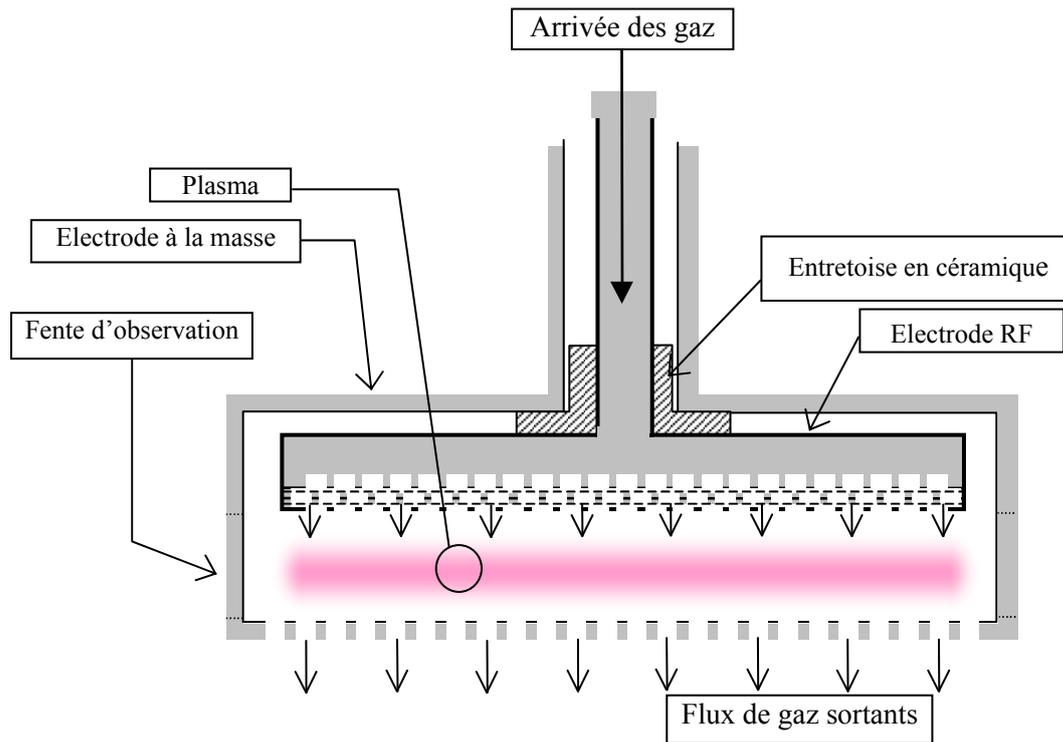


Figure 3.2 : Représentation schématique de la boîte à décharge

L'enceinte à vide qui renferme la boîte à décharge est un cylindre en aluminium de hauteur de 21.5 cm et d'un diamètre de 31.5 cm (figure 3.3) muni de flasques. Le flasque supérieur retient l'ensemble de la boîte à décharge par un soufflet en inox, alors que le flasque inférieur sert de support pour la mise en œuvre d'analyses diverses. Deux hublots en verre d'un diamètre de 4 cm et un autre en quartz de diamètre de 10 cm sont présents sur la paroi latérale de la chambre à vide et permettent, entre autres, un accès optique au plasma.

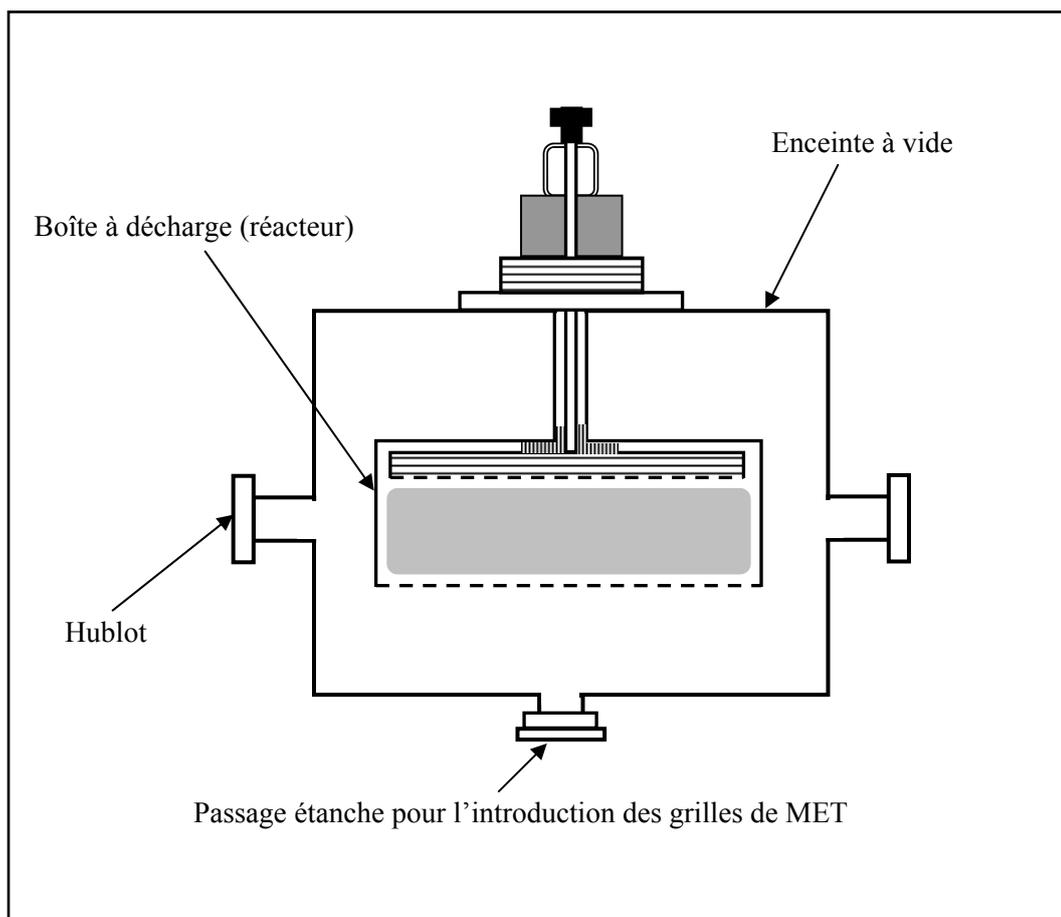


Figure 3.3: Représentation de l'enceinte à vide et de la boîte à décharge

3.2 Le système de pompage

Deux systèmes de pompage mis en parallèle sont reliés à l'enceinte à vide (figure 3.4). Le premier est constitué d'une pompe turbomoléculaire mise en série avec une pompe primaire à palette. Ce système est utilisé avant l'introduction des gaz et permet d'atteindre un vide de base de l'ordre de 10^{-6} mbar. Le deuxième système, constitué d'une pompe chimique primaire compatible avec les gaz réactifs, est utilisé pendant la phase plasma. Ce système permet d'évacuer en continu le mélange gazeux avec une vitesse de pompage constante, et assurant de ce fait une stabilisation de la pression de travail. Une vanne située en amont du système de pompage permet d'ajuster la vitesse de pompage et par suite adapter la pression à la valeur désirée.

Trois jauges sont utilisées pour mesurer la pression dans le réacteur. Une jauge Penning permet la mesure des pressions inférieures à 10^{-3} mbar. Ce domaine de pression est atteint avec la pompe turbomoléculaire. Pour des pressions supérieures à 10^{-3} mbar,

régime atteint avec la pompe primaire, les mesures sont rendues possible par l'intermédiaire d'une jauge Pirani. Une jauge capacitive de type Baratron, beaucoup plus précise, est utilisée durant les manipulations et dont la gamme de mesure se situe entre 10^{-3} et 10 mbar.

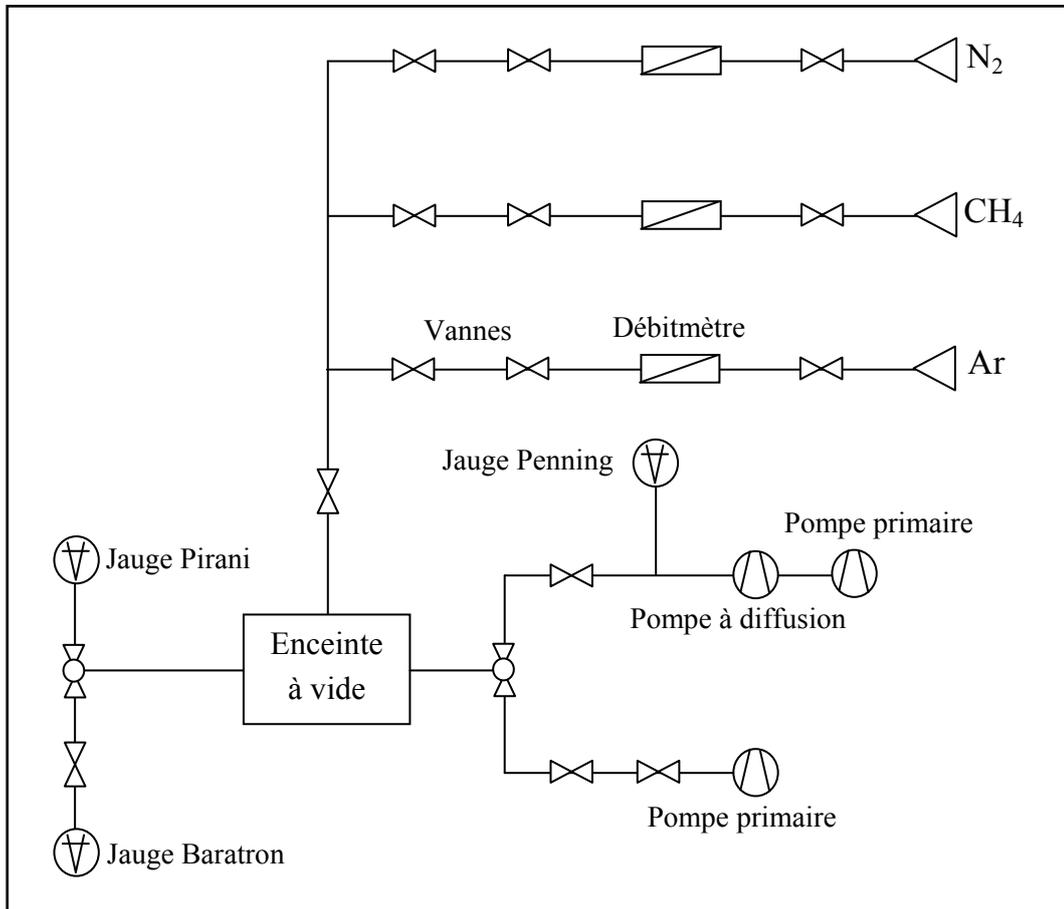


Figure 3.4 : Schéma d'alimentation en gaz et système de pompage

3.3 Alimentation en gaz

Pour les besoins de notre travail, nous avons utilisé trois différents gaz : azote (N₂), méthane (CH₄) et argon (Ar). Le flux de chacun des gaz est contrôlé par un débitmètre massique gradué en sccm (standard cubic centimeter per minute dans les conditions standards de pression et de température). Le mélange des gaz s'effectue à l'entrée du réacteur.

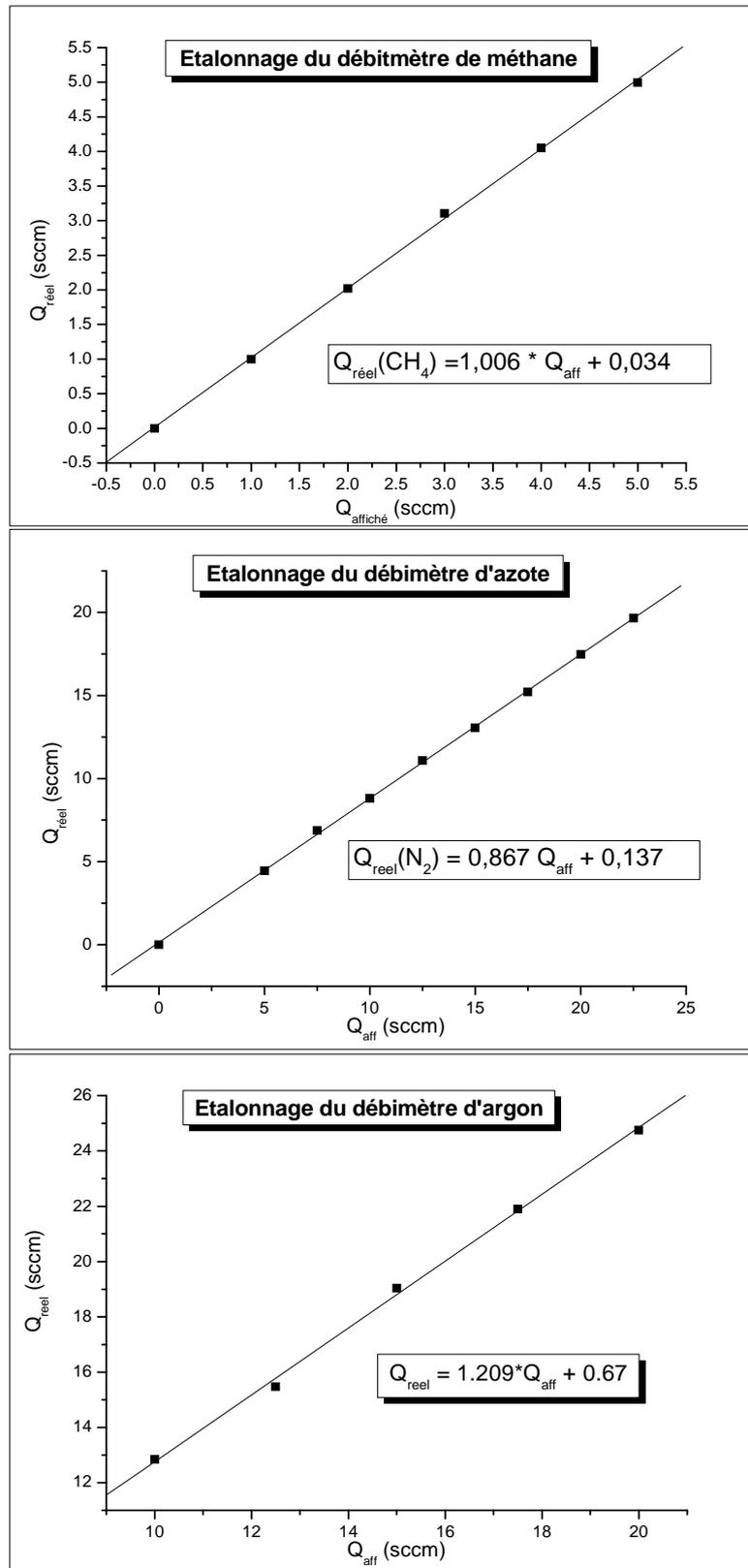


Figure 3.5 : Courbes d'étalonnage des différents débitmètres

Un schéma simplifié d'alimentation en gaz ainsi que les systèmes de pompage est illustré par la figure 3.4. Pour connaître la correspondance entre les valeurs affichées et réelles des flux des gaz, nous avons été amené à étalonner nos différents débitmètres. La figure 3.5 représente les courbes d'étalonnage de ces derniers.

L'ensemble de notre étude a été réalisé dans deux mélanges gazeux types à savoir : azote / méthane et argon / méthane. A l'exception de l'estimation de la température électronique dans le mélange azote / méthane où on a été amené à introduire de faible quantité d'argon.

3.4 Le générateur RF et adaptation d'impédance

Le générateur RF utilisé fonctionne à la fréquence 13.56 MHz. Il délivre une puissance maximale de 100 watts. Il est piloté par ordinateur en fonctionnement tout ou rien, le niveau de puissance étant manuellement ajustable. C'est d'ailleurs le paramètre qui peut être maintenu constant, alors que l'amplitude de la tension RF aux bornes des électrodes dépend fortement de la pression et de la nature du gaz. La figure 3.6 résume les valeurs obtenues de la puissance affichée en fonction de la tension RF mesurée.

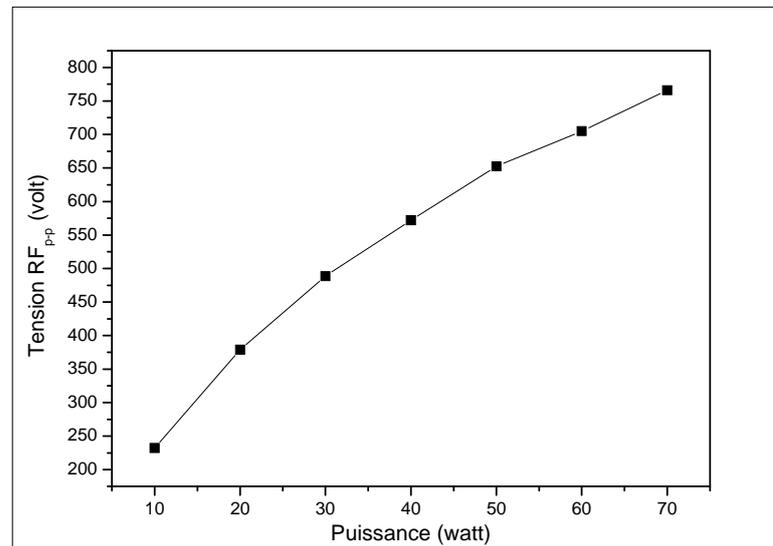


Figure 3.6 : variation de la tension RF (crête – crête) en fonction de la puissance affichée. Les conditions expérimentales sont : une pression de 18 Pa et un plasma d'argon pur

Une boîte d'accord standard (configuration en L) est intercalée entre le générateur et le réacteur pour adapter l'impédance de sortie du générateur (50Ω) à celle de la décharge (figure 3.7). En effet, l'adaptation d'impédance par l'intermédiaire de la boîte d'accord permet de coupler le maximum de puissance au plasma. Le condensateur C_c , appelé condensateur de compensation (ou de charge), optimise l'adaptation d'impédance entre la sortie résistive du générateur et la charge globale vue à l'entrée de la boîte d'accord qui est légèrement inductive. La capacité C_F étant fixe et vaut 500 pF . Enfin l'inductance L , d'une valeur de l'ordre de $3 \mu\text{H}$, en série avec le condensateur de blocage C_B dont la capacité varie de 25 à 500 pF . La capacité C_B est ajustée pour obtenir la résonance, condition optimale pour un transfert maximum d'énergie. Notons enfin que seule une partie de la puissance en sortie du générateur est couplée au plasma. Le reste étant dissipé dans la boîte d'accord, les câbles de connexion et les impédances parasites du réacteur.

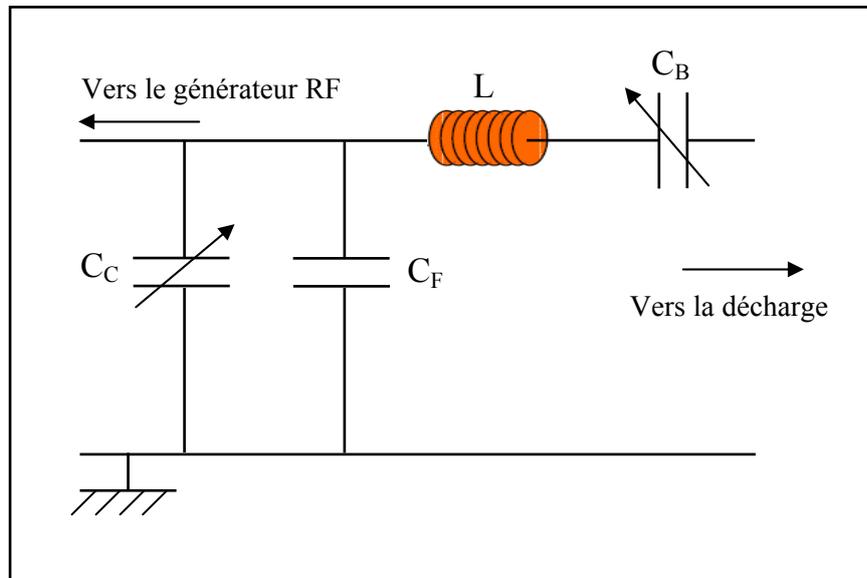


Figure 3.7 : Schéma électrique simplifié de l'adaptateur d'impédance de type L d'un couplage capacitif

3.5 Les diagnostics

Divers diagnostics ont été mis en œuvre dans ce travail et qu'on peut classer en deux groupes. Il y a d'un côté les diagnostics *in-situ* comprenant les mesures électriques, la méthode de la cavité résonante pour la mesure de la densité électronique et la spectroscopie d'émission. De l'autre côté il y a les diagnostics *ex-situ* faisant appel à la microscopie

électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET), la microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Cette présente section est consacrée à la description de ces différentes techniques.

3.5.1 Mesure des paramètres électriques du plasma

Des travaux antérieurs [1 – 5] ont mis en évidence tout l'intérêt de disposer d'un diagnostic électrique permettant la mesure des grandeurs électriques que sont la composante continue de la tension de la cathode (tension d'autopolarisation) et le courant de décharge (l'amplitude de la troisième harmonique). En effet, l'évolution de ces paramètres est une signature de la modification de l'impédance du plasma due à l'apparition de poudres. L'importance de ce diagnostic est d'autant renforcée qu'il est non intrusif en ce sens qu'il ne perturbe pas le plasma ou du moins très faiblement.

Les sondes mesurant ses grandeurs électriques sont placées au niveau de la connexion du câble coaxial, venant de la boîte d'accord, avec le tube relié à l'électrode RF et servant de conduit de gaz (figure 3.8). Pour la mesure de la tension nous avons utilisé une sonde HF de type Tektronix P6015 (1/1000). La mesure du courant de décharge se fait généralement avec des sondes de type Rogowski qui sont constituées d'un enroulement bobiné sur un tore en ferrite qui se place autour du câble RF. L'ensemble forme un transformateur où le câble joue le rôle du primaire alors que la sonde joue celui du secondaire.

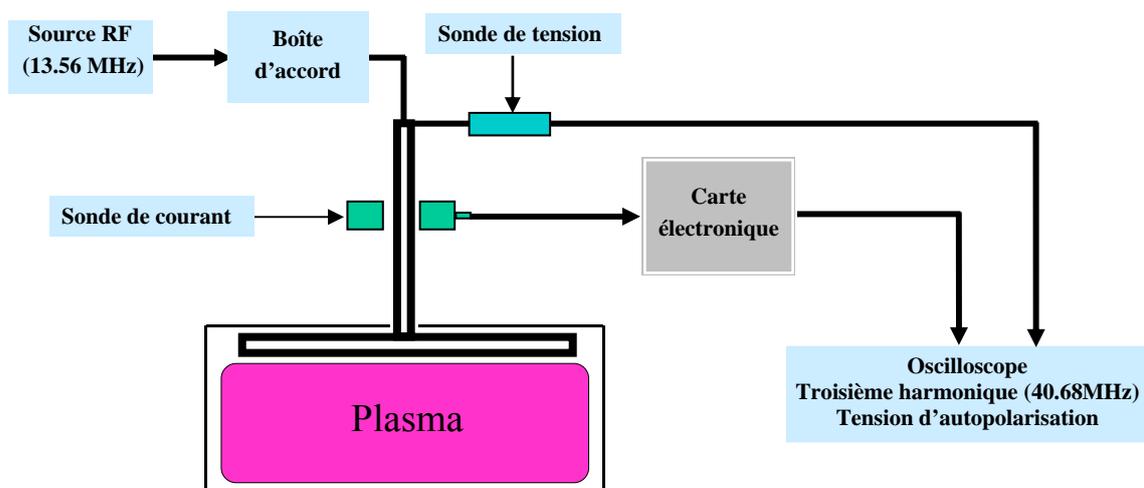


Figure 3.8 : Dispositif expérimental du diagnostic électrique

Les mesures du courant de la décharge montre que celui-ci est la somme de deux courants : un courant de décharge $I_p(t)$ et un courant de déplacement $I_0(t)$ dû à la forte capacité à vide de la boîte à décharge qui est de l'ordre de 140 pF. La valeur du courant de décharge est très petite comparativement à celle du courant de déplacement ce qui rend très difficile sa mesure direct, et il faudrait des mesures expérimentales indirectes pour obtenir sa valeur [6]. Les sondes commerciales (ex EMCO) introduisent une forte perturbation dans le circuit électrique qui se traduit par une résistance estimée à 1.3Ω [3] et qui s'accompagne par des pertes par effet Joule importantes. Ceci nous a conduit à l'utilisation d'une sonde maison (réalisée au laboratoire GREMI) qui présente plusieurs avantages notamment sa faible impédance ($<1\Omega$) et les mesures directes de la tension d'autopolarisation et de l'amplitude du courant de la troisième harmonique.

L'utilisation de la troisième harmonique du courant plasma est justifiée par plusieurs travaux qui mentionnent l'apparition des harmoniques dans la réponse en courant du plasma [7]. Ces harmoniques (essentiellement impaires) sont la conséquence de la non linéarité de la relation tension – courant dans le plasma due à la présence de gaines (zones de charges d'espace). L'utilisation de la 3H comme moyen de détection des poudres est d'autant justifiée qu'on s'affranchit de la contrainte de la mesure du courant de déplacement qui est uniquement présent sur la première harmonique.

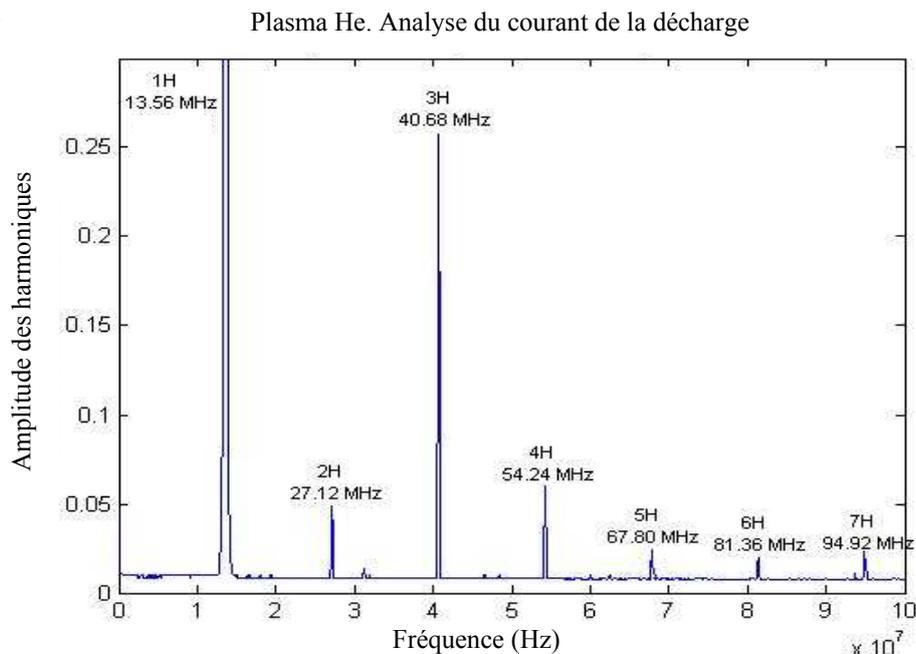


Figure 3.9 : Transformée de Fourier du courant RF d'un plasma d'Hélium pur

La figure 3.9 illustre la transformée de Fourier du courant RF d'un plasma d'Hélium pur (pas de poudres) on constate l'apparition de la 3H mais aussi d'autres harmoniques de très faible intensité. Dans la situation de formation de poudres, l'amplitude de la 3H est variable à cause des variations d'impédance de la décharge engendrées par la présence de ces poudres.

3.5.2 Mesure de la densité électronique

Le maintien d'une décharge radiofréquence basse pression est essentiellement assuré par les électrons. Ces derniers accélérés par le champ électrique transfèrent leur énergie par collisions élastiques et inélastiques aux autres particules induisant ainsi une chimie plasma très complexe. Par conséquent, la connaissance de la densité électronique est indispensable à la compréhension de la décharge et de son évolution. Cependant et malgré leur importance, les électrons ne sont présents dans la décharge RF que faiblement, typiquement 10^5 fois inférieur à la densité des espèces neutres, par suite il est très difficile de procéder à la mesure de leur densité sans perturber le plasma de décharge.

Il existe diverses techniques permettant d'accéder à l'évolution de la densité électronique dans le plasma. Sans être exhaustif, nous citons la sonde électrostatique de Langmuir, la mesure par interférométrie micro-onde et la technique de la cavité résonante micro-onde. Cette dernière a été grandement exploitée dans le cadre de ce travail et sera de ce fait largement développée dans ce qui suivra. La mesure de la densité électronique par la technique de la sonde de Langmuir dans un plasma complexe et de surcroît réactif n'est pas chose aisée et les résultats obtenus sont à interpréter avec beaucoup de précautions à cause entre autres, de la présence d'ions négatifs, de l'émission secondaire d'électrons à partir de la sonde ainsi que la modification de la surface de celle-ci due au dépôt qui s'y effectue. Pour la mesure de la densité électronique dans notre plasma, qui n'est pas constante suite à la formation de poudres, la technique de la cavité résonante micro-onde offre une alternative sérieuse. En effet, son caractère non intrusif, sa bonne résolution temporelle et sa relative simplicité à mettre en œuvre sont autant d'arguments qui justifient son utilisation. De plus, les valeurs de densité électronique accessibles par cette méthode ($10^{12} - 10^{16} m^{-3}$) correspondent à celles rencontrées dans les plasmas radiofréquences à couplage capacitif. Néanmoins, cette méthode présente l'inconvénient de ne fournir que la valeur moyenne de la densité électronique sur tout le volume du plasma (pas de résolution spatiale).

La théorie relative à la méthode de la cavité résonante est bien établie, et nombreux sont les documents de référence qui donnent une description élégante de son développement [8 – 10]. Cette technique a été aussi utilisée dans le cadre des plasmas RF notamment par Bisschops [11], Haverlag [12], Boufendi [1] et bien évidemment dans le présent travail.

3.5.3 Méthode de la cavité résonante micro-onde

(a) Formulation générale

Le but de ce paragraphe n'étant pas de développer l'ensemble du formalisme mathématique ayant conduit à la mise en œuvre de la méthode de la cavité résonante, mais seulement d'en rappeler ses grandes lignes.

Une cavité résonante présente diverses fréquences propres d'oscillation avec des configurations de champ électromagnétique propres à chaque fréquence, appelées modes propres de la cavité. Ainsi pour une cavité cylindrique circulaire de rayon R et de hauteur d , ces fréquences pour les modes transverses magnétiques (TM) sont déduites à partir de la formule suivante:

$$\nu_{mnp} = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{x_{mn}^2}{R^2} + \frac{p^2 \pi^2}{d^2}} \quad (3.1)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide et x_{mn} est le nième zéro de la fonction de Bessel de première espèce d'ordre m .

Les premières valeurs de x_{mn} sont : $x_{01} = 2.4048$, $x_{11} = 3.8317$ et $x_{21} = 5.1356$. Compte tenu de ces valeurs, nous pouvons déduire les trois premières fréquences de résonance à vide de notre cavité associées aux modes : TM010 (1714MHz), TM110 (2731 MHz) et le troisième mode TM210 (3660MHz). En réalité, il en existe d'autres mais la limitation du générateur micro-onde (fréquence maximale de 4GHz) ajouté à la configuration en forme de boucle de nos antennes font que seuls les trois modes susmentionnés sont observables. On pourra noter aussi que les fréquences réelles sont légèrement différentes de ces valeurs théoriques, suite à la modification de la géométrie de la cavité par l'introduction des antennes ou de tout autre dispositif de mesure.

La génération d'un plasma dans la cavité entraîne la modification de sa fréquence de résonance et cela suite à la modification de la constante diélectrique du milieu. Nous allons

voir que ce décalage en fréquence est directement lié à la densité électronique. La démarche adoptée pour l'évaluation de ce décalage en fréquence est basée sur la méthode des faibles perturbations. Par faible perturbation, on sous-entend un léger changement ou une faible modification du milieu. Si la permittivité électrique de la cavité à vide est ε_0 alors celle-ci devient en présence d'un plasma : $\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon$. De plus, nous considérons uniquement un plasma non magnétique, i.e. pas de modification de la permittivité magnétique. Soient \vec{E}_0, \vec{H}_0 et ω_0 les champs électrique et magnétique et la pulsation à vide de la cavité, et soient \vec{E}, \vec{H} et ω les champs électrique et magnétique ainsi que la pulsation de la cavité en présence de plasma.

Les équations de Maxwell pour le champ électromagnétique à l'intérieur de la cavité s'écrivent :

- *La cavité à vide :*

$$-\vec{\nabla} \wedge \vec{E}_0 = j\omega_0 \mu_0 \vec{H}_0 \quad (3.2)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H}_0 = j\omega_0 \varepsilon_0 \vec{E}_0 \quad (3.3)$$

- *La cavité avec plasma :*

$$-\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = j\omega \mu_0 \vec{H} \quad (3.4)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = j\omega(\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon) \vec{E} \quad (3.5)$$

En multipliant scalairement le conjugué de l'équation (3.2) par \vec{H} et l'équation (3.5) par \vec{E}_0^* et en additionnant les résultats obtenus, on aboutit à l'équation suivante :

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{H} \times \vec{E}_0^*) = j\omega(\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon) \vec{E} \cdot \vec{E}_0^* - j\omega_0 \mu_0 \vec{H}_0^* \cdot \vec{H} \quad (3.6)$$

En procédant de la même façon avec les équations (3.3) et (3.4), on trouve :

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{H}_0^* \times \vec{E}) = j\omega \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{H}_0^* - j\omega_0 \varepsilon_0 \vec{E}_0^* \cdot \vec{E} \quad (3.7)$$

On additionne les deux dernières équations et l'équation obtenue est intégrée sur tout le volume de la cavité. En appliquant le théorème de la divergence, le résultat peut se mettre sous la forme

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega} = - \frac{\iiint \Delta\epsilon \vec{E} \cdot \vec{E}_0^* dV}{\iiint (\epsilon_0 \vec{E} \cdot \vec{E}_0^* + \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{H}_0^*) dV} \quad (3.8)$$

Dans la limite des faibles perturbations, $\Delta\epsilon \rightarrow 0$, on peut remplacer \vec{E} , \vec{H} et ω par \vec{E}_0 , \vec{H}_0 et ω_0 et obtenir

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \approx - \frac{\iiint \Delta\epsilon |\vec{E}|^2 dV}{2\epsilon_0 \iiint |\vec{E}|^2 dV} \quad (3.9)$$

Nous avons aussi considéré pour aboutir à cette équation que les densités d'énergie électrique et magnétique sont égales. De plus on a considéré que notre cavité est parfaite, i.e. ses parois sont assimilées à des conducteurs parfaits, ce qui conduit à ne prendre en compte que la partie réelle de la permittivité électrique du plasma.

Nous rappelons aussi que la conductivité électrique d'un plasma amagnétique s'écrit

$$\sigma = \sigma_r + j\sigma_i = \epsilon_0 \omega_p^2 \frac{\nu_{e-N}}{\omega^2 + \nu_{e-N}^2} - j\epsilon_0 \omega_p^2 \frac{\omega}{\omega^2 + \nu_{e-N}^2} \quad (3.10)$$

Où ω_p et ν_{e-N} sont respectivement la fréquence plasma et la fréquence de collision électron – neutre (frottements visqueux).

Ceci permet d'écrire la constante diélectrique (permittivité relative) du plasma sous la forme

$$\epsilon_r = \kappa_r + j\kappa_i = 1 - j \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (3.11)$$

En remplaçant σ par son expression, on déduit les composantes de ϵ_r ,

$$\left\{ \begin{array}{l} \kappa_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \nu_{e-N}^2} \\ \kappa_i = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \nu_{e-N}^2} \frac{\nu_{e-N}}{\omega} \end{array} \right\} \quad (3.12)$$

De plus :

$$\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_0 = \epsilon_0 \epsilon_r - \epsilon_0 = -\epsilon_0 \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \nu_{e-N}^2} \right) \quad (3.13)$$

En portant l'expression de $\Delta\epsilon$ dans l'équation (3.9), on obtient

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} = \frac{1}{(\omega^2 + \nu_{e-N}^2)} \frac{\iiint \omega_p^2 |\vec{E}|^2 dV}{2 \iiint |\vec{E}|^2 dV} \quad (3.14)$$

Or dans un plasma basse pression, la fréquence de collision électron – neutre, qui est de l'ordre de 200MHz, est très inférieure à la fréquence micro-onde utilisée (2700 MHz), et tenant compte de l'expression de la fréquence plasma, l'expression ci-dessus prend la forme suivante

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} = \frac{q^2}{2m_e \varepsilon_0 \omega^2} \frac{\iiint n_e(r, \varphi, z) |\vec{E}|^2 dV}{\iiint |\vec{E}|^2 dV} \quad (3.15)$$

Compte tenu de la géométrie cylindrique de la cavité, de l'écoulement laminaire des gaz et des effets de bords de la décharge qui sont négligeables, on peut considérer que le profil de la densité électronique présente une symétrie cylindrique. Dans ces conditions, la densité électronique se met sous la forme :

$$n_e = n_{e0} f(r) \cdot g(z) \quad (3.16)$$

Les variables r et z sont les coordonnées radiale et axiale respectivement. Alors que n_{e0} est la densité électronique moyenne.

On tenant compte de l'équation (3.16) dans l'équation (3.15), on trouve

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{q^2}{2m_e \varepsilon_0 \omega^2} n_{e0} A \quad (3.17)$$

A est un facteur correctif dépendant de la géométrie de la cavité et de la configuration du champ électromagnétique en son sein. Ce dernier est défini par le mode choisi ainsi que la position de l'antenne (source de la perturbation).

$$A = \frac{\iiint_{cavité} f(r)g(z) |\vec{E}|^2 dV}{\iiint_{cavité} |\vec{E}|^2 dV} \quad (3.18)$$

Des travaux antérieurs (Haverlag *et al* [12].) ont montré que la valeur de ce facteur correctif se situe entre 1 et 1.8. Comme il a été rapporté dans la thèse de Jouanny [3], la densité électronique dans un plasma complexe n'est pas constante et par suite la valeur de

A ne peut être fixé. Aussi, toutes les densités électroniques ont été calculées en prenant la valeur du facteur A égale à l'unité.

Comme la densité électronique n'est pas constante dans un plasma complexe, alors celle-ci est une fonction du temps, et en vertu de l'équation (3.17), elle s'écrit :

$$n_e(t) = \frac{2m_e \varepsilon_0 (2\pi f(t))^2}{q^2} \frac{\Delta f(t)}{f_0} \quad (3.19)$$

Des courbes expérimentales de résonance avec et sans plasma sont données par la figure (3.10). Le décalage en fréquence est nettement visible, ainsi que l'augmentation de la largeur à mi-hauteur en présence du plasma. Ceci traduit d'une part, la variation de la densité électronique et d'autre part, une diminution du facteur de qualité Q de la cavité.

Le mode de résonance perturbé (en présence du plasma), ne peut, en toute rigueur, être représenté par une seule fréquence. En effet, l'énergie de l'onde électromagnétique du mode choisi varie comme le carré du champ, ce dernier ne varie plus de manière purement oscillatoire dans le temps, mais diminue exponentiellement par suite de pertes sur les parois et le plasma:

$$E(t) = E_0 e^{-\omega_0 t / 2Q} e^{-j\omega_0 t} \quad (3.20)$$

Le spectre en fréquences correspondant s'obtient par transformation de Fourier, et l'intensité du champ électrique s'écrit :

$$|E(\omega)|^2 \propto \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\omega_0 / 2Q)^2} \quad (3.21)$$

Il s'agit d'une courbe de type Lorentzien, dont la largeur à mi-hauteur est $\Gamma = \frac{\omega_0}{Q}$.

Plus le facteur de qualité est grand, plus le spectre autour d'une fréquence propre est proche d'une fonction delta.

La décroissance du champ micro-onde dans la cavité est, d'après l'équation (3.20), exprimé par la constante de temps $\tau = 2Q/\omega_0$. Ce temps caractéristique traduit la réponse de la cavité et il représente la résolution temporelle de notre méthode de mesure. Une estimation de la largeur à mi-hauteur du spectre de résonance (figure 3.10) donne $\Gamma \approx 20\text{MHz}$ et $Q \approx 300$. Ceci permet d'estimer la résolution de la méthode à 300 ns, ce

qui est très suffisant pour sonder le comportement de la décharge sur des intervalles de temps de l'ordre de la microseconde.

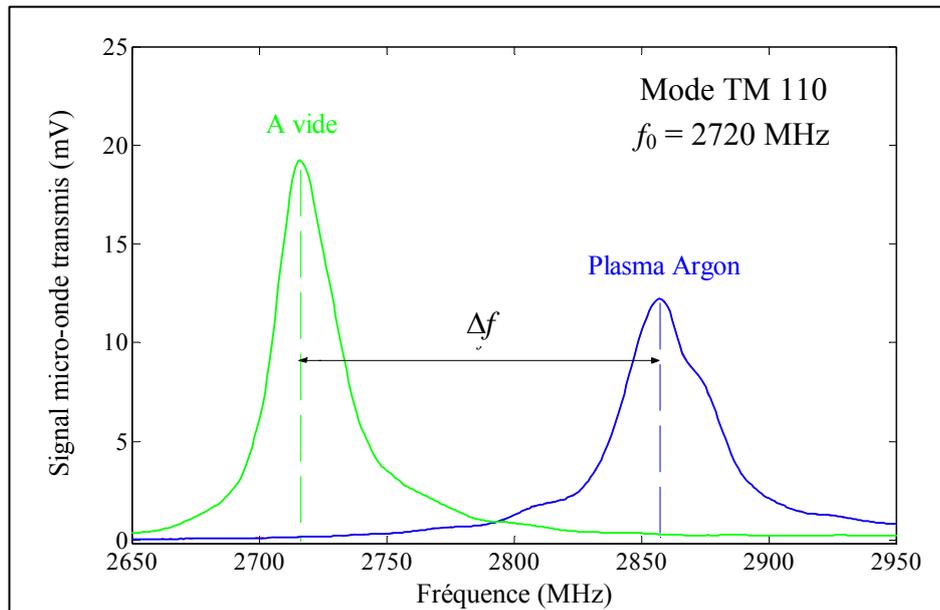


Figure 3.10 : Fréquence de résonance à vide et avec plasma. Le décalage en fréquence est clairement visible de même que la baisse d'intensité avec plasma.

Rappelant que cette méthode a été construite en se basant sur l'approximation des faibles perturbations. Celle-ci est applicable tant que la densité d'électrons libres ne déforme pas sensiblement le champ électromagnétique du mode utilisé. Ce qui impose une densité maximale limite accessible par cette méthode. Le mécanisme majeur conduisant à la restriction de la méthode est l'apparition de la polarisation électrique induite par le champ micro-onde. Cette limite est de l'ordre de $10^{16} m^{-3}$ [13] qui n'est d'ailleurs guère dépassée dans les plasmas RF à couplage capacitif. Une discussion plus détaillée est à consulter dans la thèse de Bisschops [11].

(b) Dispositif expérimental et méthode de mesure

La cavité résonante est constituée de la boîte à décharge. Le signal micro-onde est délivré par un générateur de type Rohde et Schwarz pouvant délivrer une fréquence maximale de l'ordre de 4 GHz. Le couplage du signal à la cavité s'effectue via une antenne inductive en forme de boucle introduite dans le plasma par l'entremise d'un trou percé dans la base de la boîte à décharge. Une seconde boucle réceptrice, placée aussi au fond de la boîte en vis-à-vis avec la première boucle et à une distance de 6 cm, collecte le signal

micro-onde réfléchi sur les parois. Le signal ainsi transmis est converti en tension continue par une diode Schottky (Agilent Technologies) et visualisé sur un oscilloscope. Le dispositif expérimental est illustré par la figure (3.11).

Le plasma étant utilisé en mode pulsé et une fois la durée d'une séquence d'allumage (T_{ON}) choisie, il est important de fixer la durée d'extinction (T_{OFF}) suffisamment longue pour permettre non seulement de renouveler les conditions initiales du mélange gazeux mais aussi de pouvoir évacuer les poudres formés.

Sachant que la fréquence de résonance est décalée en présence du plasma et en mesurant l'écart entre la fréquence de résonance à vide et la fréquence de résonance aux différents instants de la phase plasma, les courbes de densité électronique ont été reconstruites grâce à la formule (3.19).

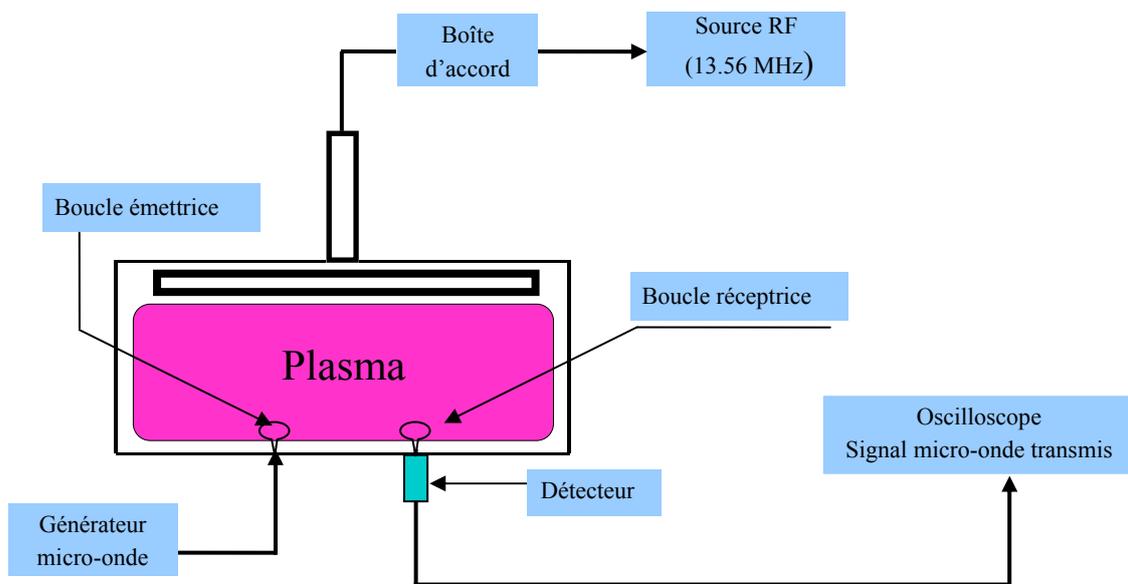


Figure 3.11 : Dispositif expérimental de mesure de densité électronique

3.5.4 Spectroscopie d'émission

La caractérisation optique de notre plasma a été effectuée à l'aide d'un spectromètre SOFIE de distance focale égale à 60 cm . Le système optique servant à la collecte de la lumière émise par le plasma est constitué d'une lentille (fixée sur un des hublots de l'enceinte à vide) qui focalise la lumière sur un faisceau de fibres optiques en quartz de

90 μm de diamètre chacune et maintenues par une gaine. Une fenêtre de protection en quartz de 2 mm de diamètre, est fixée à l'entrée de la gaine. L'autre extrémité de la fibre optique est placée à l'entrée du spectromètre. Ce dernier donne accès à une gamme de longueurs d'onde comprise entre 200 nm et 900 nm . Plusieurs paramètres du spectromètre tels que : la longueur de la bande spectrale observée, la tension de polarisation du photomultiplicateur, la largeur de la fente d'entrée (50 – 500 μm) et l'acquisition des données sont contrôlés par ordinateur via une interface de commande. Le système optique offre aussi la possibilité de suivre l'évolution temporelle d'une seule raie soit directement sur ordinateur soit en envoyant le signal à la sortie du spectromètre sur un oscilloscope à haute fréquence d'échantillonnage. L'intérêt de suivre cette évolution temporelle d'une raie est d'autant important que son intensité est considérablement modifiée suite à l'apparition de poudre dans notre plasma. Nous avons ainsi pu suivre l'évolution de trois raies que sont la raie H_{α} (656.2 nm), la raie 750.3 nm de l'argon et enfin la tête de bande du système Swan C_2 (516.5 nm).

Le niveau d'énergie émetteur de la raie 750.3 nm (niveau $2p_1$) est principalement peuplé à partir du niveau fondamental de l'atome d'argon (1S_0) par collisions électronique. L'évolution de cette raie nous a servi à obtenir une indication sur l'évolution de la température électronique moyenne.

3.5.5 La microscopie électronique à balayage et à transmission

Ces deux techniques nous permettent d'accéder à des informations relatives à la morphologie des poudres formées ainsi que leurs tailles. La microscopie électronique à balayage nous a permis aussi d'accéder à la morphologie des films déposés et les observations en coupes des échantillons ont permis l'évaluation des épaisseurs de ces films.

(a) Microscopie électronique à balayage

L'échantillon est balayé par un faisceau focalisé d'électrons accélérés dans un canon sous vide. Le matériau bombardé par les électrons émet en retour des électrons secondaires et des photons X qui seront recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

Nous nous sommes intéressés aux électrons secondaires qui donnent une image purement réfléchie de la surface examinée. Les électrons secondaires, de faibles énergies, sont arrachés du matériau par suite de collisions inélastiques avec les électrons incidents. En raison de leur faible énergie, seuls les électrons secondaires issus de la surface du matériau sont détectés. Ils formeront des images de haute résolution qui est de l'ordre de la taille du faisceau sonde soit de l'ordre de quelques nanomètres.

Le microscope électronique à balayage que nous avons utilisé est de marque Hitachi S4200 et possède un canon à émission de champ qui permet de travailler à basse tension. En effet, l'utilisation d'une basse tension permet de bombarder l'échantillon avec des électrons de faibles énergies et ainsi éviter l'émission d'électrons rétrodiffusés et des photons X. Ceci permet d'obtenir des images à haut rapport signal sur bruits très sensibles au relief de l'échantillon.

Il est utile de mentionner que nous avons été amené à métalliser les surfaces de certains échantillons par un dépôt de carbone afin de les rendre conductrices pour éviter l'accumulation de charges, néfaste pour l'acquisition d'images de qualité.

(b) Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons. Le principe du microscope électronique en transmission a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska ; ce dernier a d'ailleurs reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention.

La microscopie électronique en transmission repose sur le principe suivant : dans une colonne maintenue sous vide, un filament chauffé émet un faisceau d'électrons qui, par l'intermédiaire d'un système de lentilles électromagnétiques est condensé et focalisé sur l'échantillon. La tension d'alimentation dépend du type de microscope et peut varier entre 100 et 400 keV. Si l'échantillon est suffisamment mince ($\leq 1000 \text{ \AA}$) alors le faisceau d'électron pourra diffuser à travers le système d'atomes composant l'échantillon. Le faisceau ainsi transmis arrivera sur la lentille objectif et donnera de l'objet une image intermédiaire. Des diaphragmes placés après la lentille objectif permettront de limiter le faisceau à différents niveaux : illumination, objectif et image. Ainsi l'image obtenue dans le plan image de la lentille objectif puis projetée sur le film est appelée image en fond clair et représente une projection de l'objet dans un plan perpendiculaire au faisceau d'électrons.

Aucune information n'est donc accessible sur le relief de surface par cette méthode d'analyse.

Afin d'accéder d'une part à la taille des poudres et d'autre part au relief de leur contours, nous les avons collectées sur des grilles spécialement conçues pour la microscopie électronique à transmission. Ce sont des grilles de cuivre de 3.05 mm de diamètre comportant 400 mailles et recouverte d'un film de carbone amorphe de quelque 5 nm d'épaisseur. Ces grilles destinées à la collecte de poudres sont montées sur un support appelé carrousel et introduites dans le réacteur en position post-décharge dans le sens du flux de gaz.

3.5.6 La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) provient du développement de toute une série de techniques regroupées sous le nom de microscopie à sonde locale, dont l'origine remonte aux années quatre-vingts avec la mise au point d'un nouveau type de microscope : le microscope à effet tunnel. Gerd Binnig et Heinrich Rohrer ont montré en 1981 que l'on pouvait former une image des atomes d'une surface conductrice en mesurant le courant tunnel circulant entre cette surface et une fine pointe conductrice déplacée à son voisinage. L'excellente résolution de ce microscope à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscopy) était la source de nouvelles techniques dérivées, dont l'une d'entre elles, l'AFM, bénéficiera d'un essor important sur les isolants. En effet, le succès des microscopes à force atomique est principalement dû à la possibilité d'imager la structure, à l'échelle nanométrique, de très nombreuses surfaces, alors que le STM ne permettait d'imager que des surfaces conductrices.

La géométrie générale d'un microscope à force atomique est représentée sur la figure 3.12. La tête localisée à l'extrémité du levier et qui lui y solidaire est pressée contre la surface de l'échantillon lors de son balayage. L'échantillon est placé sur un support mobile dont le mouvement est contrôlé par un système piézo-électrique piloté par ordinateur.

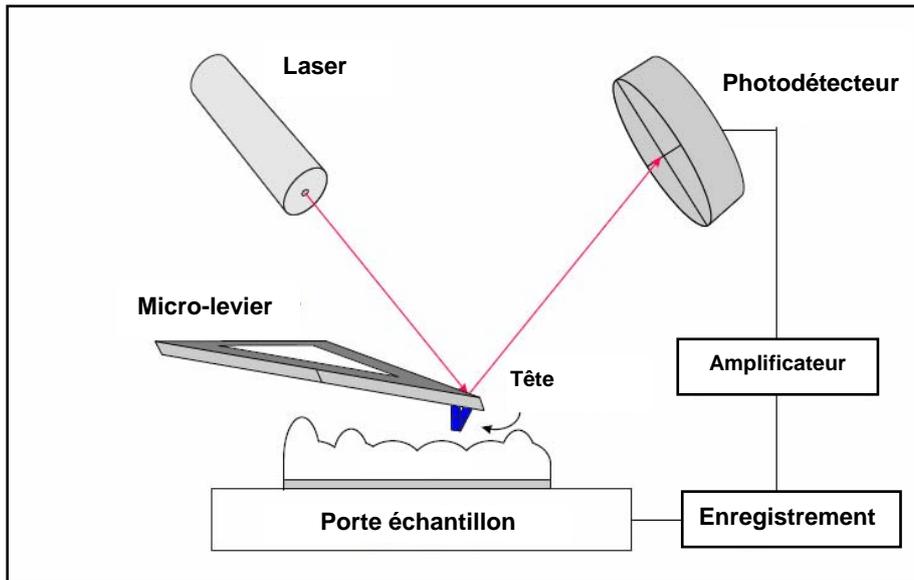


Figure 3.12 : Schéma de principe du microscope à force atomique AFM.

La microscopie à force atomique mesure la force entre la tête et la surface de l'échantillon et cela en repérant les déflexions du micro-levier. Cette force en général est inférieure à 10^{-9} N. Cependant l'AFM ne mesure pas directement les forces interatomiques (forces de Van der Waals) qui s'exercent entre la pointe (tête) et les atomes de la surface, mais plutôt la déformation du micro-levier qui est mesurée par la déflexion d'un faisceau laser qui est réfléchi sur son extrémité. Le détecteur utilisé est une photodiode à quatre quadrants qui permet de mesurer la flexion (déformation dans le plan perpendiculaire au micro-levier) et la torsion du micro-levier.

Il existe deux modes de fonctionnement de la AFM :

(a) le mode contact. Pendant le balayage de l'échantillon, la flexion du micro-levier (due à la force d'interaction pointe – échantillon) est maintenue constante. La tension appliquée au système piézo-électrique, nécessaire pour maintenir cette flexion constante, constitue alors le signal utilisé pour l'imagerie de la topographie de la surface.

(b) Le mode non-contact. Dans ce cas le micro-levier vibre, via une modulation périodique de la tension appliquée au piézo-électrique. Cette fréquence utilisée est proche de la fréquence de résonance du micro-levier de telle sorte qu'une faible modification de la force agissant sur la pointe générera une modification notable de l'amplitude de son

mouvement. Lors de la mesure, cette amplitude est maintenue constante et le signal utilisé pour l'imagerie de la topographie est mesuré optiquement par la déflexion du faisceau laser.

3.5.7 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. La théorie des transitions IR a été largement étudiée par de nombreux auteurs [14 – 17]. C'est en outre une technique quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer – Lambert.

La loi de Beer – Lambert exprime macroscopiquement l'atténuation d'un rayonnement traversant un échantillon homogène d'épaisseur d . Elle s'exprime comme :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-K(\lambda)d) \quad (3.22)$$

avec I_0 intensité du rayonnement incident
 I intensité du rayonnement transmis
 $K(\lambda)$ coefficient d'absorption, dépend de la longueur d'onde du rayonnement.

Le schéma de principe de l'analyse par spectroscopie infrarouge est donné par la figure 3.13. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

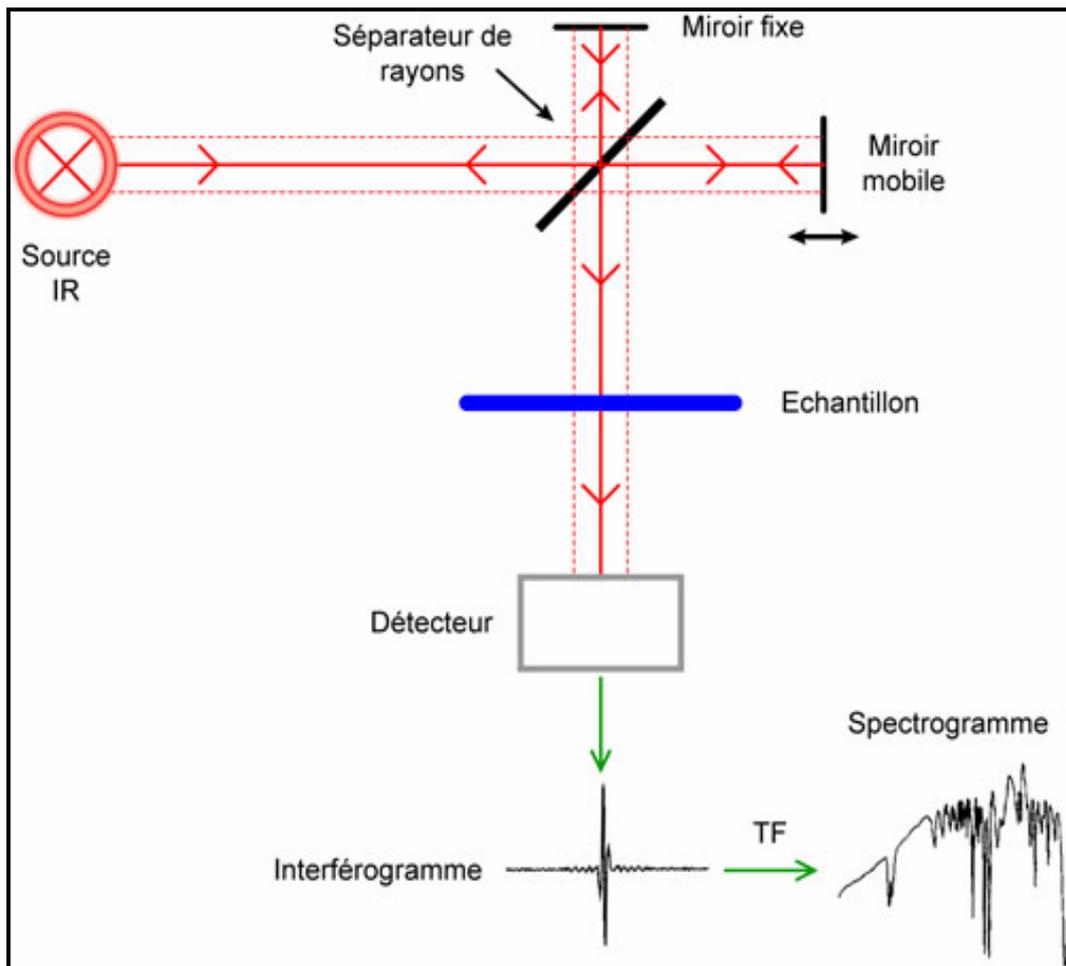


Figure 3.13 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

Cette technique présente des avantages inhérents par rapport à la spectroscopie dispersive :

- Toutes les fréquences de la radiation IR émise sont reçues par le détecteur simultanément. Au contraire, dans les spectromètres classiques, le spectre est enregistré en mesurant l'intensité pour chaque nombre d'onde sélectionné par le monochromateur. L'enregistrement d'un spectre est donc beaucoup plus rapide en FTIR.
- Les ouvertures des faisceaux utilisés en FTIR sont plus larges que celles permises par l'emploi d'un monochromateur. L'intensité reçue par le détecteur est donc supérieure, ce qui améliore le rapport signal/bruit.

Cette technique présente néanmoins certaines restrictions. En effet, seules les molécules dont le moment dipolaire varie au cours des transitions entre niveaux de vibrations présentent des modes actifs en spectroscopie infrarouge.

La spectroscopie infrarouge concerne particulièrement les niveaux vibrationnels des molécules. Il est donc important de noter qu'il existe essentiellement deux types de vibrations que sont les vibrations d'étirement ou d'élongation (stretching) et les vibrations de courbure (bending) (voir figure 3.14). Ces dernières nécessitent généralement moins d'énergie et ont lieu à basses fréquences. Exception faite bien sûr des structures aromatiques et cycliques.

En note en général la présence de deux sortes d'étirement ; symétrique et asymétrique. L'excitation des vibrations symétrique d'étirement nécessite moins d'énergie que les asymétriques.

Dans le cas des vibrations de courbure, il est possible d'observer différents modes : balancement (wagging), rotation (rocking), cisaillement (scissoring), torsion (twisting) et bien d'autres.

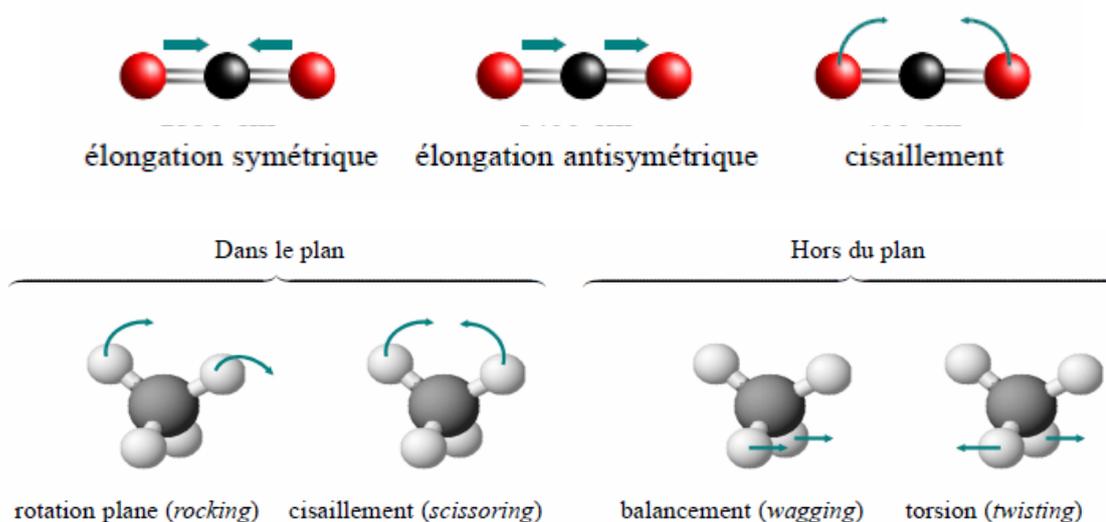


Figure 3.14 : Les différents modes de vibration des molécules

En ce qui concerne l'exploitation des spectres issus de la spectroscopie FTIR, il est important de se référer aux tables des fréquences de groupe caractéristiques (un exemple est donné par la figure 3.15). L'attachement d'un groupe chimique à une ossature polymère n'affecte pas sensiblement sa fréquence de groupe. De ce fait, la présence dans un spectre de certaines fréquences caractéristiques peut être considérée comme significative de la présence d'un groupe chimique donné.

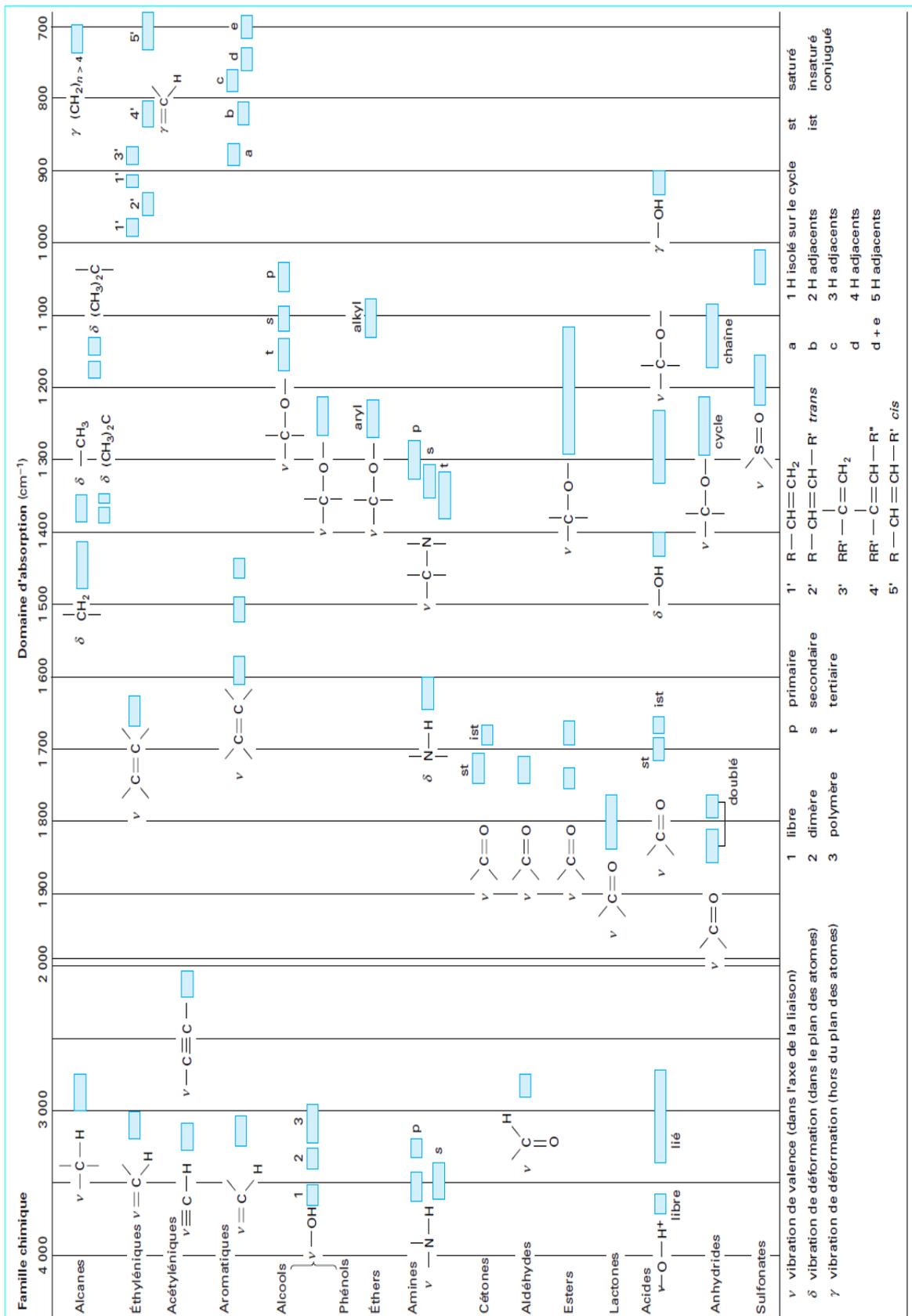


Figure 3.15 : corrélation vibrations – fréquences de groupe en infrarouge. Tirée de la référence [15]

Nous venons de passer en revue l'ensemble du dispositif expérimental ayant permis la réalisation de nos différentes manipulations. Comme nous avons aussi décrit les diagnostics électriques et optiques utilisés pour la caractérisation *in situ* du plasma de décharge. L'évolution de la densité électronique dans les plasmas complexes est un paramètre déterminant pour la compréhension de la cinétique du plasma. C'est pourquoi l'aspect théorique relatif à la technique de la cavité résonante micro-onde pour la mesure de la densité électronique a été particulièrement traité. Nous avons aussi abordé dans ce chapitre les différentes techniques de caractérisation *ex situ* ayant été employées pour la caractérisation à la fois des poudres collectées et des films déposés.

Le chapitre suivant portera sur l'étude, par mesure de paramètres électriques, de la cinétique de formation de poudres dans une décharge de méthane en dilution dans de l'azote ou dans de l'argon. Comme on présentera les résultats de la caractérisation par spectroscopie d'émission du plasma de décharge.

Références bibliographiques

- [1] L. Boufendi, thèse de doctorat, Université d'Orléans, France (1994)
- [2] L. Boufendi, A. Plain, J.Ph. Blondeau, A. Bouchoule, C. Laure, M. Toogood, *Appl. Phys. Lett.* **60**, (1992) 169
- [3] M.C. Jouanny, thèse de doctorat, Université d'Orléans, France (2005)
- [4] S. Huet, thèse de doctorat, Université d'Orléans, France (2001)
- [5] A. Bouchoule, L. Boufendi, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2**, (1993) 204
- [6] J.Ph. Blondeau, thèse de doctorat, Université d'Orléans, France (1992)
- [7] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, "Principles of plasmas discharges and material processing", John Wiley Inc., New York (1994)
- [8] J.C. Slater, *Reviews of Modern Physics* **18**, (1946) 441
- [9] R. Papoular, J. Balazard, "Applications des ondes hyperfréquences et infrarouges à l'étude des plasmas", Dunod Ed., Paris (1991)
- [10] R.F. Harrington, "Time-Harmonic Electromagnetic Fields" The IEEE Press Series On Electromagnetic Wave theory, USA (2001)
- [11] T.H.J. Bisschops, PhD thesis, Eindhoven University of Technology, Netherlands (1987)
- [12] M. Haverlag, G. M. W. Kroesen, T.H.J. Bisschops, et al., *Plasma Chem. Plasma Process.*, **11** (3), (1991) 357
- [13] W.W. Stoffels, E. Stoffels, G.M.W. Kroesen, et al., *J. Appl. Phys.* **78**, (1995) 4867
- [14] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, "Fourier Transform Infrared Spectrometry", John Wiley Inc., (2007)
- [15] M. Dalibart, L. Servant, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation (P 2 845)*
- [16] J. Kauppinen, J. Partanen, "Fourier Transforms in Spectroscopy", Wiley-VCH, Berlin (2001)
- [17] R. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, "Spectrometric identification of organic compounds", John Wiley Inc. (2005)

4 *Cinétique de formation de poudres dans les plasmas RF d'hydrocarbures*

4.1 Introduction

Les plasmas complexes sont composés d'électrons, d'ions, d'atomes ou de molécules neutres et de poussières chargées, et l'ensemble constitue un milieu électriquement neutre. La formation de poussières a été observée dans divers procédés plasmas de décharge tels que la pulvérisation, la gravure et les dépôts chimiques assistés par plasma (PECVD) dans des gaz réactifs (ex., silane, méthane et acétylène). Malgré cet engouement, et contrairement aux plasmas de silane qui ont été largement étudiés [1-2], nombre d'aspects ayant trait à la cinétique de croissance des poussières d'hydrocarbures restent à ce jour non bien compris. Notre prétention est d'apporter quelques nouveaux éléments pouvant contribuer à une meilleure compréhension des étapes de croissance de ce type de particules.

Ce chapitre est consacré au contrôle de la formation et de la croissance des poudres à l'aide des modifications qu'elles induisent sur les caractéristiques électriques des décharges où elles se forment. Pour mener cette étude, nous avons mesuré l'évolution dans le temps des amplitudes de la troisième harmonique du courant de décharge et de la tension

d'autopolarisation de l'électrode RF. Parallèlement, nous avons mesuré la densité électronique. Son évolution temporelle, associée aux variations des mesures électriques, constituent des éléments essentiels pour comprendre le développement et la progression des poudres au sein des plasmas. L'étude est réalisée en dilution azote / méthane et en dilution argon / méthane. Ces deux types de plasma sont très utilisés dans divers domaines de la science telles que l'astronomie pour la synthèse d'analogues de Titan, la microélectronique pour les dispositifs à un électron, la technologie des matériaux pour le revêtement dur de pièces industrielles, et bien d'autres applications.

4.2 Les décharges RF de $N_2 - CH_4$ et les analogues de Titan

Durant les deux dernières décennies, plusieurs publications scientifiques ont été consacrées à l'étude de la formation de poudres dans les plasmas de $N_2 - CH_4$. Ces études sont motivées par le champ d'application très larges de ces plasmas tels que la conception de nouveaux matériaux nanostructurés à base de nitrure de carbone, à l'instar du silicium polymorphe qui a démontré des capacités nettement supérieures à celles du silicium amorphe [3 – 5]. Une autre motivation de cette étude, et non la moindre, est la synthèse d'analogues de Titan, appelés aussi tholins.

Découvert en 1655 par Christian Huygens, Titan est le plus grand satellite de Saturne et le second de l'ensemble du système solaire par la taille. Sa taille, sa température, sa densité, sa distance au Soleil et sa densité atmosphérique en font une quasi-planète très particulière. De dimensions intermédiaires entre Mercure et Mars, Titan peut maintenir une atmosphère conséquente, sans empêcher l'échappement de l'hydrogène atomique et moléculaire. Les températures de cet environnement sont comprises entre 70 et 180 K avec un minimum de température vers une altitude de 40 km. Les principaux composés chimique constituant son atmosphère sont : l'azote (85 – 98%), le méthane (2 – 15%) et l'argon (< 6%).

L'existence d'une atmosphère, couplée avec l'apparence rougeâtre de ce satellite, a permis de suggérer que des aérosols solides organiques pouvaient être produits dans l'atmosphère de Titan par la photolyse de CH_4 . L'étude des propriétés optiques des brumes de Titan indiquait que cette matière était sombre dans le violet et l'ultraviolet et relativement brillante dans le visible et le proche infrarouge. D'autres observations réalisées par la suite ont donné de plus amples informations sur la distribution, la taille des

particules et les propriétés optiques des aérosols photochimiques dans la haute et moyenne atmosphère de Titan.

Pourquoi Titan en particulier? La composition actuelle de l'atmosphère de Titan semble être relativement semblable à celle de la Terre primitive, c'est-à-dire celle de la Terre avant que les premiers êtres vivants ne commencent à produire de l'oxygène. La présence de molécules organiques complexes, identiques à celles qui pourraient être à l'origine de la vie sur Terre, font de Titan un excellent objet d'étude pour les exobiologistes. On rappellera que la science de l'exobiologie consiste à explorer la possibilité de l'existence de la vie dans d'autres parties de l'univers, et cherche également à relier les processus chimiques se produisant dans ces parties à l'origine de l'évolution de la vie sur Terre.

Les décharges électriques continues ou encore les décharges RF à couplage inductif peuvent produire des particules qui se déposent sur des surfaces solides. Alors que les décharges RF à couplage capacitif permettent la croissance de particules dans le plasma. Ces particules se maintiennent en suspension dans le volume de la décharge sans être en interaction avec les parois du réacteur. Ainsi, ces décharges RF à couplage capacitif offre l'opportunité d'étudier la croissance en phase gazeuse des analogues de Titan [6].

4.3 Le dispositif expérimental et les moyens d'exploration

Ce travail a été réalisé dans des décharges de $N_2 - CH_4$ et $Ar - CH_4$ excitées par une tension radiofréquence à couplage capacitif. La décharge est créée dans une boîte cylindrique (reliée à la masse) de 13 cm de diamètre et l'espace inter électrode est de 3.3 cm. Ce système est enfermé dans une enceinte sous vide. L'électrode supérieure est reliée au générateur radiofréquence à 13.56 MHz à travers une boîte d'accord incluant une capacité de blocage. Cette électrode a la forme d'une pomme de douche afin d'assurer une distribution homogène du gaz. Une description détaillée de ce dispositif expérimental a été rapportée dans le chapitre 3. Concernant les décharges de $N_2 - CH_4$, le débit d'azote et la pression totale sont maintenus constant à 43.5 sccm et 0.9 mbar respectivement. Le flux de méthane varie entre 2 et 5 sccm et la puissance RF varie entre 10 et 60 watts. La décharge fonctionne en mode pulsé par alternance de T_{ON} et de T_{OFF} afin de contrôler la taille des poussières. Ayant eu en perspectives l'élaboration de couches minces de nitrures de carbone amorphe hydrogéné, nous avons effectué une étude paramétrique de notre plasma

en fonction de la dilution de méthane et de la puissance déposée. Pour les expériences effectuées sur les décharges $Ar-CH_4$ et après une étude paramétrique, nous avons déterminé les conditions optimales de formation de poudres dans notre réacteur. Ainsi, la pression est fixée à 1.1 mbar, le débit d'argon est réglé à environ 40 sccm et celui du méthane à approximativement 0.8 sccm. La puissance injectée varie entre 10 et 30 watts. Le plasma est modulé par un signal périodique comprenant une alternance d'allumage (T_{ON}) et une autre d'extinction (T_{OFF}).

Les mesures de densité électronique ont été réalisées par la technique de la cavité résonante micro-onde. On rappelle que la résolution de cette méthode est d'environ 300 ns, ce qui est très satisfaisant pour l'étude de phénomènes sur une échelle micrométrique.

Nous avons aussi mesuré l'évolution de la température électronique de la décharge par le moyen de la spectroscopie d'émission. Dans le cas des décharges N_2-CH_4 , nous avons introduit dans la décharge de l'argon comme gaz traceur. nous avons d'abord étudié l'influence de cet ajout de gaz sur les paramètres électriques de la décharge. Par la suite et en s'appuyant sur l'hypothèse de l'équilibre coronal, nous avons pu déterminer les coefficient d'excitation de la raie d'argon choisie (750.37 nm) et par conséquent remonter à la température électronique. La mesure de l'intensité absolue est rendue accessible en réalisant un étalonnage du spectromètre à l'aide d'une lampe à ruban de tungstène.

4.4 Les mesures électriques et les étapes de formation de poudres

Pour mesurer la densité électronique, nous avons procédé selon le protocole expérimental suivant. Les fréquences de résonances à vide (sans plasma) ont été déterminées et le mode de résonance à 2710 MHz (mode TM 110), qui est l'un des plus sensibles, a été utilisé. Ensuite nous avons effectué un balayage en fréquence à partir de la fréquence à vide par pas de 0.5 MHz. En mesurant l'écart entre la fréquence de résonance à vide et la fréquence de résonance aux différents instants de la phase plasma, les courbes de densité électronique ont été reconstruites grâce à la formule donnée par l'équation 3.19.

4.4.1 La chimie azote / méthane

Sachant que la mesure de la densité électronique par la méthode de la cavité résonante se fait sur plus d'une centaine de cycles plasma (un cycle correspond à une période d'allumage suivie d'une période d'extinction), il est donc nécessaire de s'assurer de la reproductibilité des conditions expérimentales. Pour se faire, nous avons fixé après chaque temps d'allumage (T_{ON}) un temps d'extinction (T_{OFF}) suffisamment long (autour de 60s) afin de retrouver les mêmes concentrations de gaz pour chaque mesure. Cette procédure est nécessaire pour permettre aux poudres formées d'être évacuées du réacteur et aussi pour éviter la diffusion du méthane à partir du volume du réacteur et du système de pompage et qui viendrait s'ajouter au flux introduit.

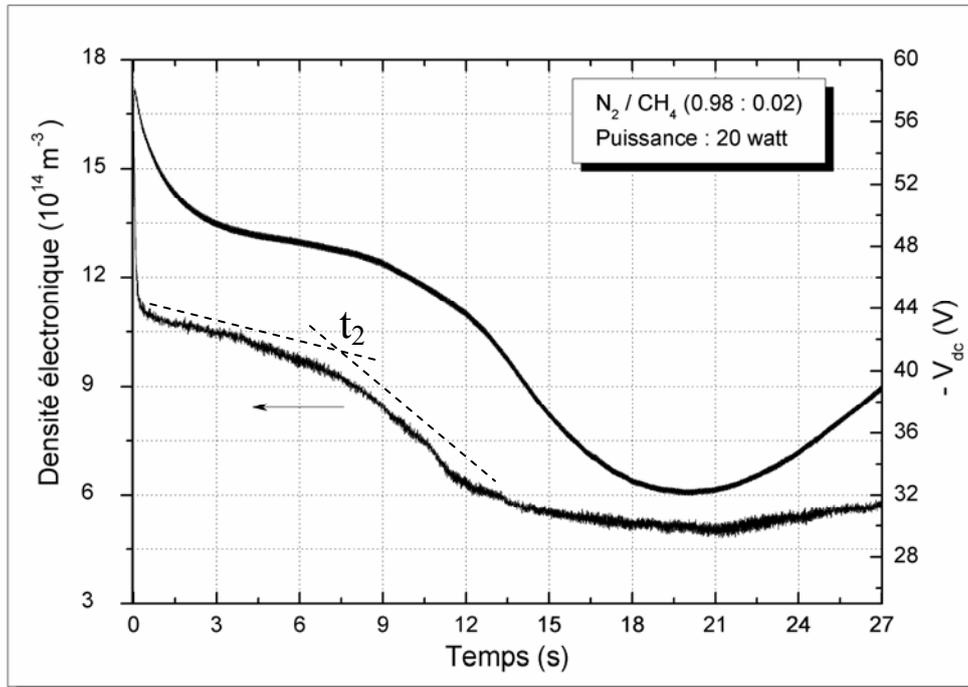
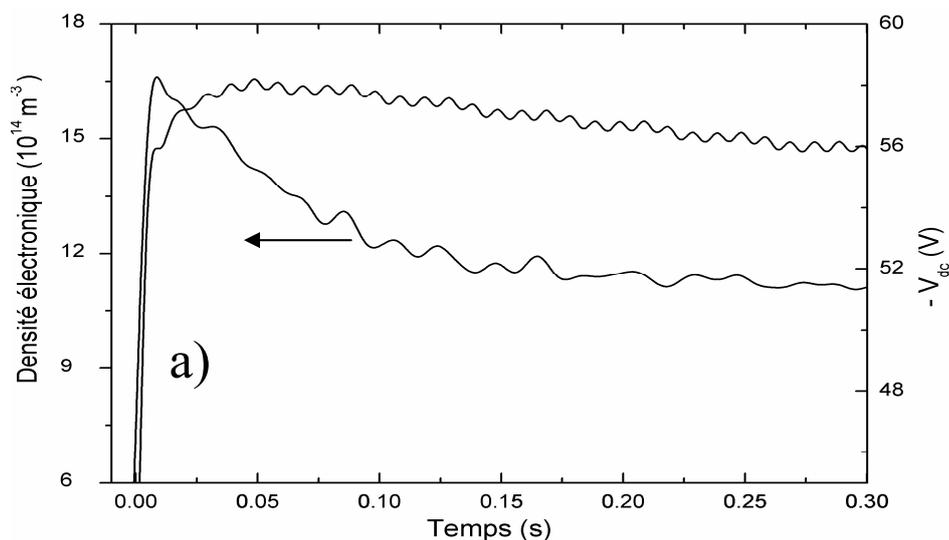


Figure 4.1 : Variation de la valeur absolue de la tension d'autopolarisation et de la densité électronique en fonction du temps

Sur la figure 4.1 nous avons représenté l'évolution de la densité électronique (n_e) superposée à la variation de la tension d'autopolarisation (c'est $|V_{dc}|$ qui est représentée) durant les premières secondes d'allumage d'un plasma de N_2-CH_4 . On rappelle que la densité électronique dans une décharge d'azote (ou argon) pur reste constante comme

d'ailleurs les autres paramètres électriques du plasma. Cependant dans les décharges de méthane / azote, une chute rapide de la concentration électronique est clairement visible. D'après la figure (4.2.a), on constate qu'après vraisemblablement plusieurs microsecondes du pic maximal de densité électronique, la production d'ions négatifs commence à être prédominante et on constate une diminution progressive de la densité électronique jusqu'à atteindre une certaine valeur d'équilibre. Ceci correspond aux deux premières phases de croissance des nanoparticules que sont la nucléation et l'accumulation. Pour corréler les mesures de densité électronique avec les autres paramètres de la décharge, nous avons procédé aux mesures simultanées de la densité électronique, de la tension d'autopolarisation et de l'amplitude de la troisième harmonique du courant. Les figures (4.2.a) et (4.2.b) illustrent la variation de ces trois grandeurs durant les premiers instants suivant l'amorce de la décharge. La tension V_{DC} et l'amplitude de la 3H exhibent un temps de réponse très rapide à l'allumage du plasma, mais ne reflètent pas les changements survenus sur la densité électronique suite à la formation de nanoparticules. Seule une légère variation sur la tension d'autopolarisation est observable. Ceci s'explique par le fait que la tension d'autopolarisation aussi bien que le courant de décharge sont la conséquence ou la réponse globale du plasma suite à la modification de son impédance.



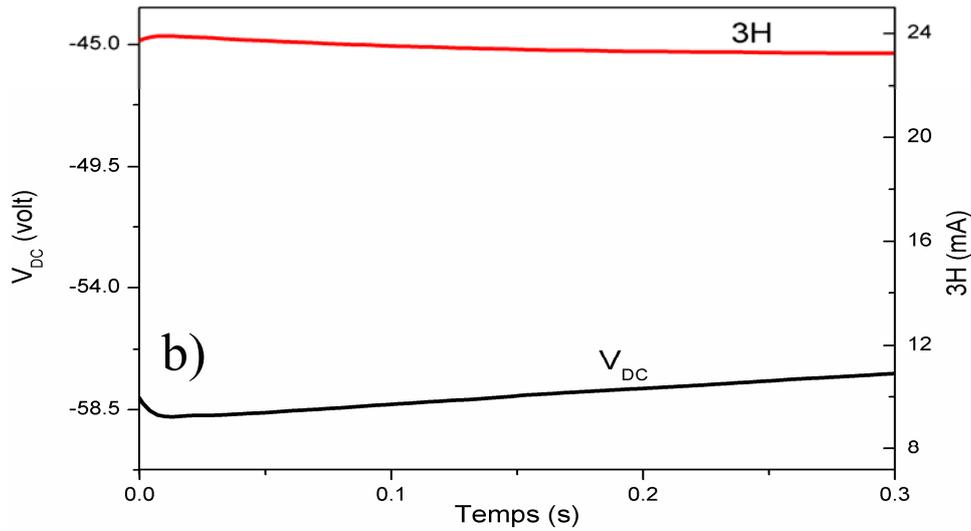


Figure 4.2 : Evolution durant les premières 300 ms de : a) la densité électronique et la valeur absolue de la tension d'autopolarisation et b) la tension d'autopolarisation et l'amplitude de la troisième harmonique du courant. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles de la figure 4.1.

4.4.2 La chimie argon / méthane

Durant ces deux dernières décennies, de nombreux travaux scientifiques ont été dédiés à l'étude et à la compréhension de la formation de poudres dans les plasmas $Ar-CH_4$. Ces études sont motivées par le champ d'applications de plus en plus large de ce type de plasmas. Notons que les poussières se forment spontanément dans les plasmas d'acétylène alors qu'il est difficile d'amorcer leur formation dans les plasmas de méthane [5]. En préambule, nous avons réalisé une étude paramétrique qui nous a permis de déterminer les conditions optimales de formation spontanée de poudres dans notre réacteur. Le suivi de la formation de poudres c'est fait par la mesure simultanée des grandeurs électriques macroscopiques. La figure 4.3 illustre la variation de la densité électronique (n_e) superposée à celle de la tension d'autopolarisation (V_{DC}). Pour des temps (t) tel que $t < t_1$, la densité électronique varie lentement. Compte tenu des incertitudes sur les mesures de densité électronique, nous pouvons dire qu'elle est relativement constante sur cet intervalle, ce qui correspond à une absence de poudres dans la décharge. Ce comportement nous renseigne que le processus de formation de poudres n'est pas aussi instantané qu'il ne l'est dans les décharges N_2-CH_4 . A la fin de t_1 , on constate une chute de la densité électronique de près de 30% de sa valeur sur un intervalle de temps de l'ordre

de 10 ms (figure 4.4), correspondant à la formation d'ions négatifs dans la décharge. Le comportement de V_{DC} et de la 3H n'enregistre pas de variation brutale, mais plutôt une variation lente et continue. Ceci confirme le caractère collectif et global de ces réponses électriques du plasma.

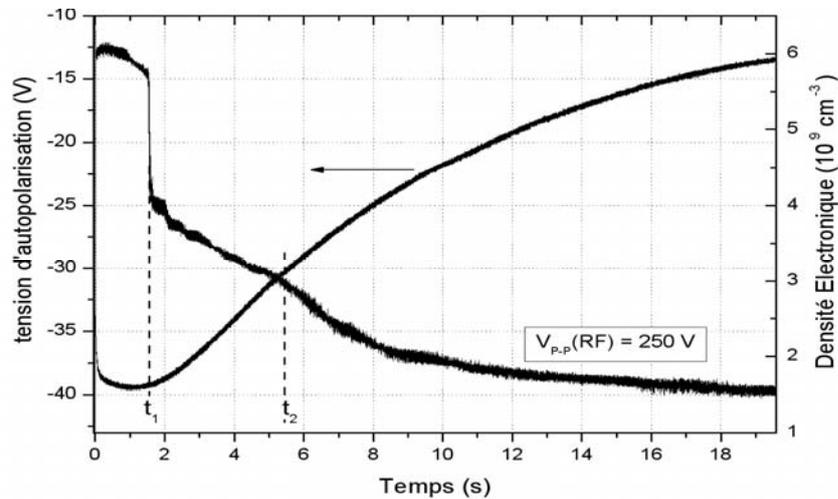


Figure 4.3 : Variations de la densité électronique et de la tension d'autopolarisation dans une décharge $Ar-CH_4$. La puissance est de 20 watts, les autres paramètres étant maintenus inchangés.

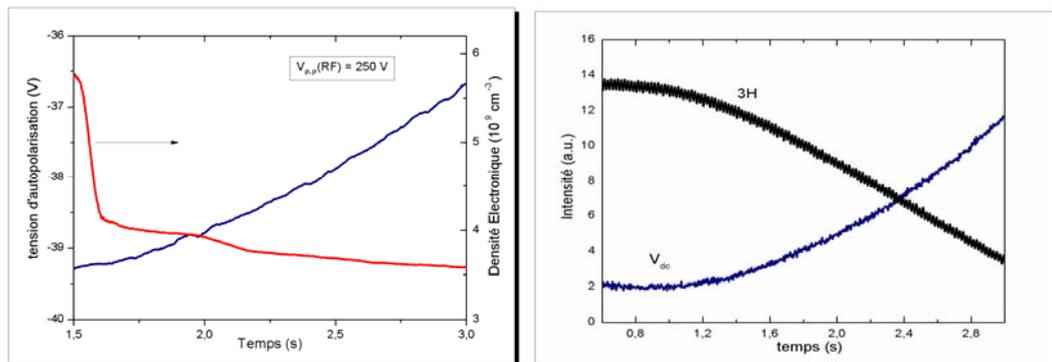


Figure 4.4 : Variations de n_e , V_{DC} et 3H dans une décharge $Ar-CH_4$. Resserrage de l'intervalle de variation autour de la chute de la densité électronique

4.4.3 Discussion des résultats et étapes de formation de poudres

Il a été rapporté [8 – 10], que la chute de la densité électronique s'accompagne de l'apparition d'instabilité sur les signaux V_{DC} et 3H. M. Cavarroc [10] associait ces

instabilités à l'accumulation de nanoparticules de 2 nm de taille et le début de leur coalescence (agglomération). La figure 4.5 est une illustration de l'apparition de ces perturbations. Ces instabilités ne sont pas détectables sur nos mesures. L'explication qu'on pourrait avancer est que ces instabilités sont beaucoup plus manifestes à basse pression. En effet, notre pression de travail est d'un ordre de grandeur plus élevée que celle des manipulations sur silane qui ont permis leur visualisation.

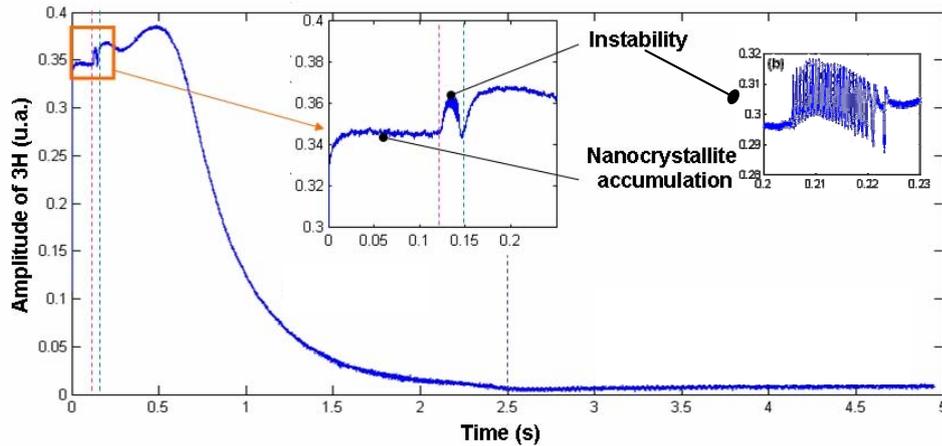


Figure 4.5 : Les instabilités observées sur l'amplitude du courant de la 3H [10]

- **Identification des phases de formation de poudres**

Les résultats de nos mesures confrontés aux connaissances acquises au sein de l'équipe dusty plasma du laboratoire GREMI concernant les mesures électriques, nous permettent d'identifier les différentes phases de croissance de poudre dans nos plasmas. Les amplitudes de la troisième harmonique et de la tension d'autopolarisation se comportent globalement de façon analogue pour chacune des chimies étudiées. Ces mesures ainsi que celles de densité électronique nous permettent de distinguer trois phases distinctes.

- La phase de nucléation et d'accumulation : celle-ci commence avec la chute de la densité électronique, correspondant à la formation d'ions négatifs dans la décharge. En effet le processus de formation de poudres est initié par ces ions qui réagissent, selon un schéma de réaction homogène [11], avec les espèces du plasma pour former des molécules de plus en plus grandes jusqu'à atteindre des tailles de l'ordre du nanomètre. Ces protoparticules ainsi formées s'accumulent dans le plasma jusqu'à atteindre une concentration critiques. Vu leur petite taille, ces nanoparticules subissent des

fluctuations de charges ce qui engendre l'apparition d'un intervalle de temps qui s'étale sur une centaine de millisecondes, et sur lequel la densité électronique varie légèrement (figures 4.2 et 4.4). C'est durant cet intervalle aussi que prend fin la première phase de croissance.

- b) La phase de coagulation : cette seconde phase débute vraisemblablement après quelques millisecondes de la chute constatée sur la densité électronique. La concentration critique de nanoparticules en suspension dans le volume du plasma crée la condition de vapeur sursaturée favorable à l'enclenchement de la coagulation. Comme rapporté précédemment, ce sont les instabilités observées sur V_{DC} et 3H qui déterminent son déclenchement. Malheureusement elles ne sont pas observables sur nos mesures. Néanmoins, cette phase se caractérise en début de phase, par une décroissance linéaire de l'amplitude de la troisième harmonique [8]. Cette décroissance linéaire est visible sur la figure 4.4. L'augmentation de la taille des poussières est principalement due à la coagulation avec des particules identiques ou avec les protoparticules primaires. Cette phase dure quelques secondes et elle se termine par un changement de variation (la pente qui devient plus prononcée) observable sur les évolutions de la densité électronique. En effet lors de la coagulation, la surface des poudres augmente mais leur densité diminue, ce qui correspond à une surface spécifique de collecte d'électrons qui varie peu. Et lorsque la phase de coagulation prend fin, la taille des poudres continue de croître (dépôt radicalaire) et leur densité reste relativement constante, d'où une surface spécifique plus grande correspondant à une plus grande collection d'électrons. Pour les deux chimies, ce changement de pente se situe vers $t_2 = 7 s$ après le déclenchement de la décharge (figures 4.1 et 4.3). Bien évidemment cette égalité des deux temps n'est qu'une coïncidence et, comme on le verra par la suite, sa valeur dépend fortement des conditions expérimentales.

Comme on peut le constater, ce changement de pente n'est pas très visible sur les autres paramètres de la décharge que sont la tension d'autopolarisation et l'amplitude de la 3H, étant donné le caractère collectif de ces grandeurs. C'est durant cette phase qu'intervient le changement de régime de fonctionnement de la décharge : la transition $\alpha \rightarrow \gamma'$. Cette transition se caractérise par une diminution de la densité électronique et l'augmentation de la température électronique, et le gain d'énergie est assuré par le champ électrique dans le plasma qui devient plus exalté [12].

- c) La phase de croissance par dépôt radicalaire : cette dernière phase se caractérise par une croissance de la taille des particules par dépôt radicalaire de la même façon que la croissance de films minces de même nature. De plus, la densité de ces particules reste relativement constante [13]. Cette phase débute à partir de t_2 et se termine à l'instant où la densité électronique et V_{DC} atteignent leurs valeurs minimales (uniquement observable sur la figure 4.1).

Au-delà de ce minimum, on constate une nouvelle croissance de ces valeurs. A mesure que la taille des particules augmente, leur force gravitationnelle ($\propto \text{rayon}^3$) devient importante et les entraînent de se faire vers les lisières des gaines où le champ électrique est le plus intense, et donc plus à même de les maintenir dans la décharge. Mais au-delà d'une certaine taille, l'équilibre entre les forces gravitationnelle et électrique est rompu et seront de ce fait expulsées du plasma. Ceci provoque un déséquilibre de la neutralité électrique et le plasma réagit instantanément par une augmentation de la densité électronique afin de préserver la neutralité électrique et le maintien de la décharge. A partir du minimum atteint, la tension d'autopolarisation augmente à nouveau ce qui est synonyme de l'expansion de la largeur des zones de charge d'espace (gaines). Ainsi, la décharge tend à retrouver un comportement capacitif.

- **A propos des phases de formation de poudres**

Les courbes de densités électroniques obtenues pour différentes puissances électriques sont illustrées par la figure 4.6. Ces courbes ont été obtenues sur une décharge de $Ar-CH_4$. Nous avons également représenté la variation de la densité électronique observée sur un plasma de N_2-CH_4 (figure 4.7). La première constatation est que le processus de formation de poudres dans les décharges de $Ar-CH_4$ n'est pas aussi instantané que dans les décharges de N_2-CH_4 , et cela même avec une puissance couplée plus élevée. Plusieurs hypothèses peuvent être émises :

- la conversion de méthane en acétylène n'est pas aussi efficace que dans la chimie N_2-CH_4 . En effet, des études [14] ont montré que la présence d'azote stimule la conversion du méthane en acétylène et par suite la formation d'ions négatifs selon les réactions données par les équations (2.4) et (2.5).
- Les précurseurs de formation de poudres dans les décharges de $Ar-CH_4$ peuvent résulter de la pulvérisation des dépôts qui se forment sur les parois de la boîte à décharge.

- (c) L'autre hypothèse dont il faudrait tenir compte est que la formation de poudres dans les plasmas de $N_2 - CH_4$ ne se fait pas uniquement selon la voie acétylène, mais d'autres précurseurs peuvent jouer un rôle non négligeable et notamment les radicaux HCN [15]. En effet, la chute de densité électronique observée est moins prononcée que celle des plasmas de $Ar - CH_4$. De plus le temps caractéristique de cette chute ($\sim 200\text{ ms}$) est plus long que celui correspondant à la densité électronique dans les décharges de $Ar - CH_4$.

Bien évidemment, d'autres mesures complémentaires sont nécessaires, spectroscopiques en particulier, pour déterminer le rôle exact que joue ces différents radicaux dans la formation de poudres dans les plasmas d'hydrocarbure.

Nous avons aussi constaté que la puissance couplée tend à accélérer la phase de coagulation mais n'a pas d'influence sensible sur la formation d'ions négatifs. La chute de densité électronique intervient quasiment au même moment pour chacune des décharges.

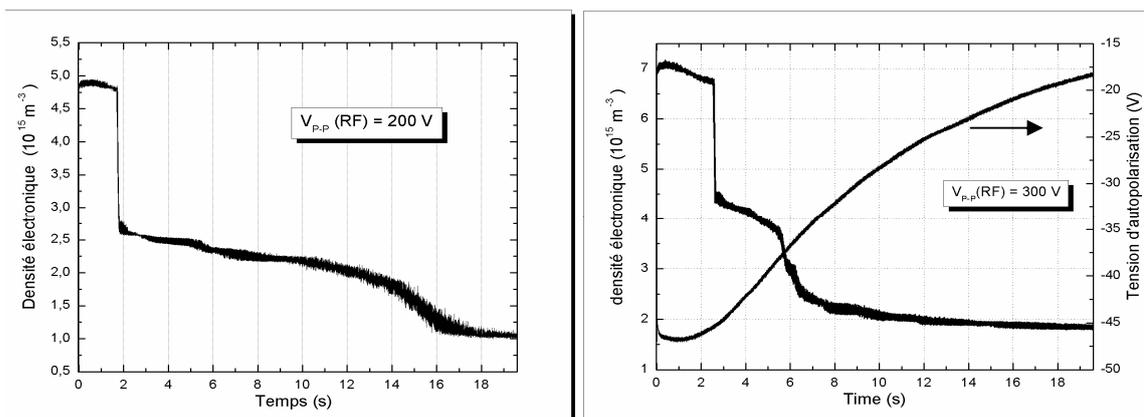


Figure 4.6 : Évolution de la densité électronique dans une décharge de $Ar - CH_4$ en fonction de la puissance appliquée.

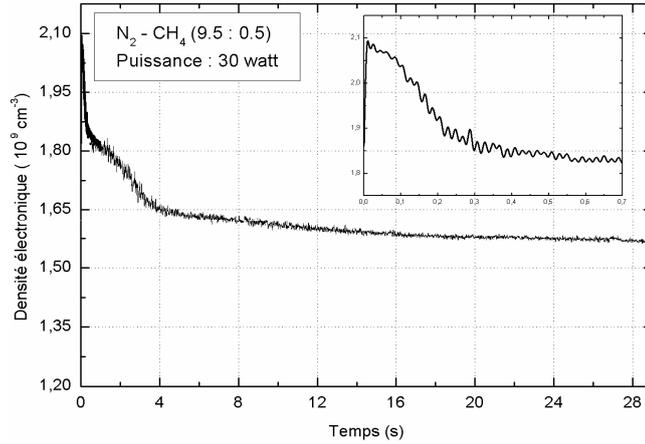
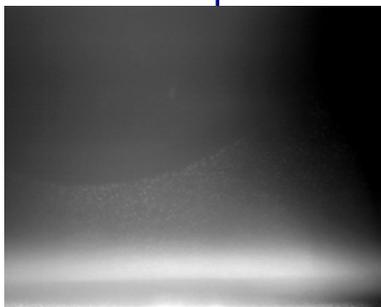
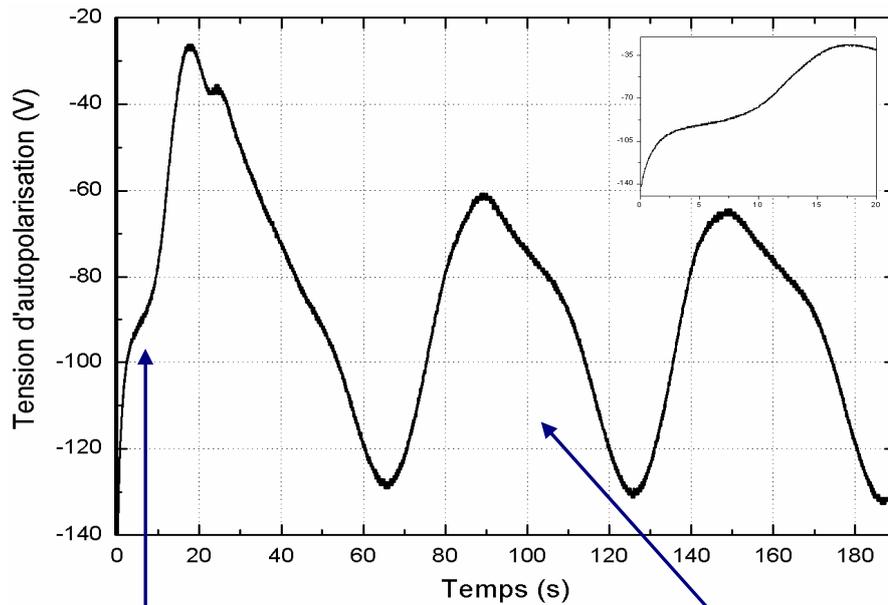


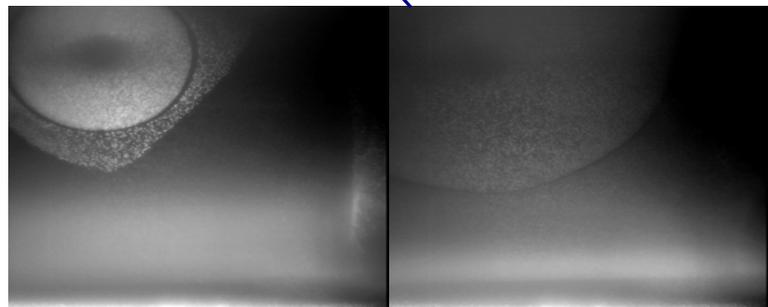
Figure 4.7 : Variation de la densité électronique dans une décharge de $N_2 - CH_4$.

- **Génération successive de poudres**

La figure 4.6 montre l'évolution temporelle de la tension d'autopolarisation sur un intervalle de temps allant au-delà de la phase de croissance par dépôt radicalaire, obtenu sur une décharge RF de $N_2 - CH_4$. Cette évolution se décompose en deux parties distinctes. La première est comprise dans l'intervalle $[0, 18s]$. Elle commence à l'allumage du plasma et se termine au premier minimum atteint par la tension d'autopolarisation. Les autres minima de V_{DC} sont également espacés mais leurs intensités sont plus grandes que celle du premier minima. Ce comportement périodique a déjà été observé par M.C. Jouanny [8] et W.W. Stoffels *et al.* [16] sur l'évolution de la densité électronique. S. Hong *et al.* [17] ont expliqué le comportement périodique observé sur l'amplitude de la septième harmonique de courant par l'apparition d'un void; zone exempte de poudre. Comme pour les trois phases précédentes, les variations d'amplitudes observées peuvent être reliées à l'évolution des poudres dans le plasma. Ainsi, chaque cycle comprenant deux parties : la première correspond à l'apparition du void (augmentation de l'amplitude de V_{DC}) et la seconde (diminution de l'amplitude de V_{DC}) correspond à la génération de poudres.



1^{ère} partie : formation d'un void



2^{ème} partie : générations successives de poudres

Figure 4.6 : variation de la tension d'autopolarisation durant les génération successives de poudres. Les images illustrant le void et les générations successives de poudres sont tirées de la référence [18].

4.4.4 Etude paramétrique du plasma azote/méthane

4.4.4.1 Influence de la puissance

Une étude paramétrique de l'évolution de V_{dc} et de l'amplitude de la 3H en fonction de la puissance affichée a été réalisée. Nous avons pour cela fixé la pression totale à 0.9 mbar et la dilution du méthane à 2%. Le choix de la proportion de dilution n'est pas fortuit mais a été fait, comme on le verra par la suite, après avoir comparé plusieurs valeurs, ce qui nous a permis de constater que la valeur de 2% est celle pour laquelle on observe une variation significative sur l'amplitude de la 3H.

La figure 4.7 montre l'évolution dans le temps de la tension d'autopolarisation et de l'amplitude de la 3H pour différentes valeurs de la puissance affichée. On constate que l'augmentation de la puissance accélère la cinétique de formation de poudres comme le confirme les décroissances observées sur les valeurs de V_{dc} et 3H au cours du temps. Ces décroissances sont dues à l'attachement électronique sur les poudres ainsi qu'au nombre de particules synthétisées qui est plus important. L'autre indication de l'accélération de la cinétique de formation de poudres est l'apparition de nouvelles générations de poudres sur une même durée d'allumage du plasma. Sur la courbe correspondant à la puissance de 10 watts, on constate que V_{dc} et 3H n'ont pas atteint leurs valeurs minimales après 60 s d'allumage du plasma, ce qui signifie que les poudres continuaient à croître en taille et attachées de ce fait plus d'électrons. Alors que sur la courbe correspondant à 20 watts, les valeurs minimales de V_{dc} et 3H ont été atteintes vers 40 s et s'ensuivit un accroissement de leurs valeurs. Ceci montre que les poudres dans le plasma ont atteint leur taille maximale et ont commencé à être expulsées du volume du plasma, ce qui se traduit par un taux d'attachement d'électrons sur les poudres plus faible et d'où l'accroissement constaté sur les valeurs de V_{dc} et 3H. Sur la courbe à 30 watts, une nouvelle diminution sur les valeurs de V_{dc} et 3H est nettement visible, ce qui suggère une apparition d'une nouvelle génération de poudres dans le plasma.

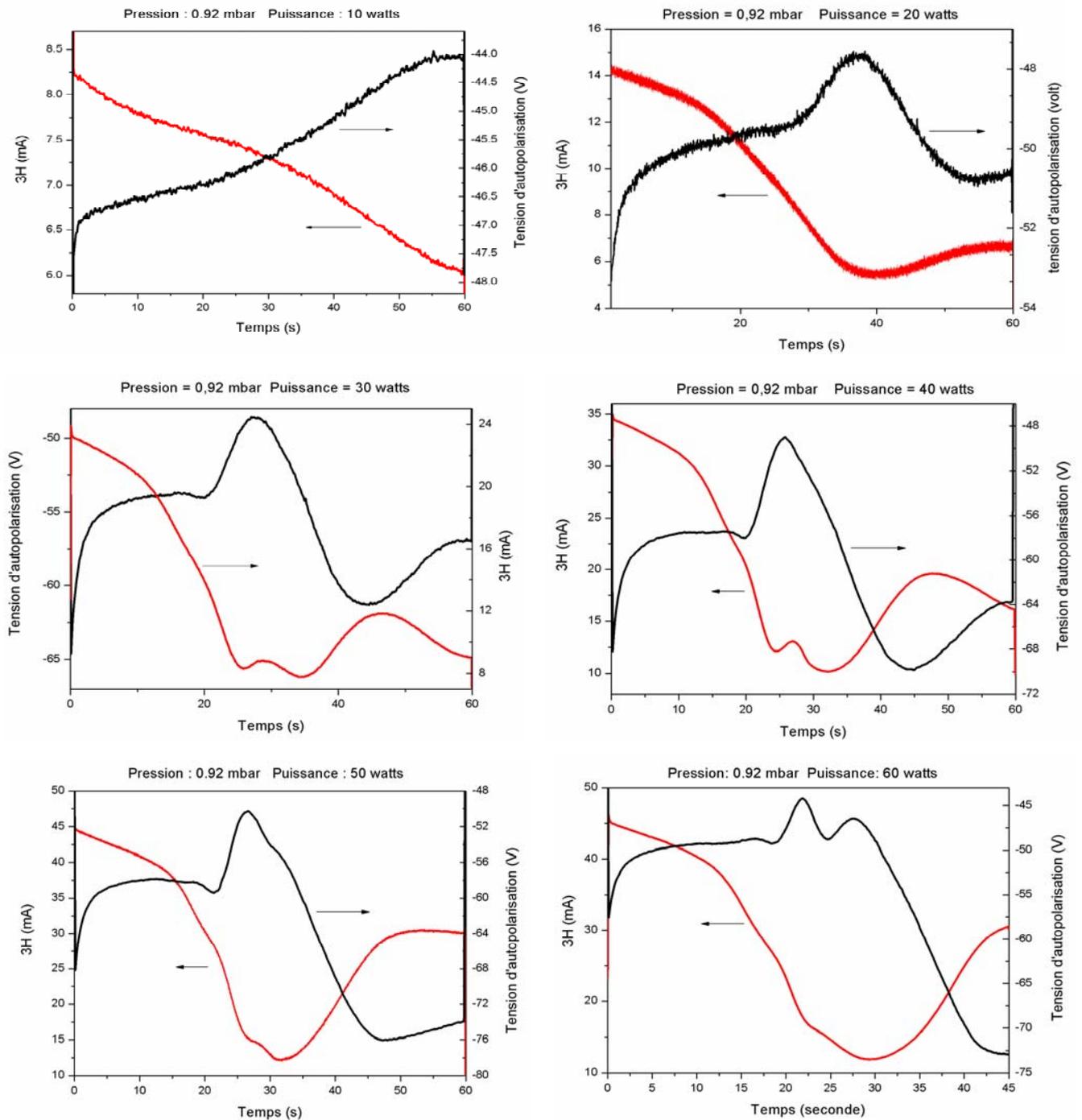


Figure 4.7 : Variation temporelle de la tension d'autopolarisation et de l'amplitude de la 3^{ème} Harmonique en fonction de la puissance affichée.

4.4.4.2 Influence du débit de méthane

La figure 4.8 montre l'évolution de l'amplitude du courant de la troisième harmonique pour différents débits de méthane avec une pression totale et une puissance affichée fixes. Il est bien établi que la décroissance du courant de la 3H est attribuée à la perte d'électrons sur les poudres. Le minimum de l'amplitude de la 3H est atteint quand la taille maximale des poudres est atteinte. Quand l'amplitude du courant de la 3H commence à croître à nouveau, les poudres de taille importante sont expulsées du plasma et une nouvelle génération de poudres prend naissance dans le volume du plasma. On constate d'après la figure 4.8 que la cinétique de croissance de poudres est plus importante pour un débit de méthane correspondant à 2 sccm et au delà de cette valeur, la cinétique de croissance de poudres devient inversement proportionnelle au débit de méthane. C'est pourquoi notre choix s'est porté sur cette valeur pour la synthèse de nanoparticules dans les plasmas de $N_2 - CH_4$.

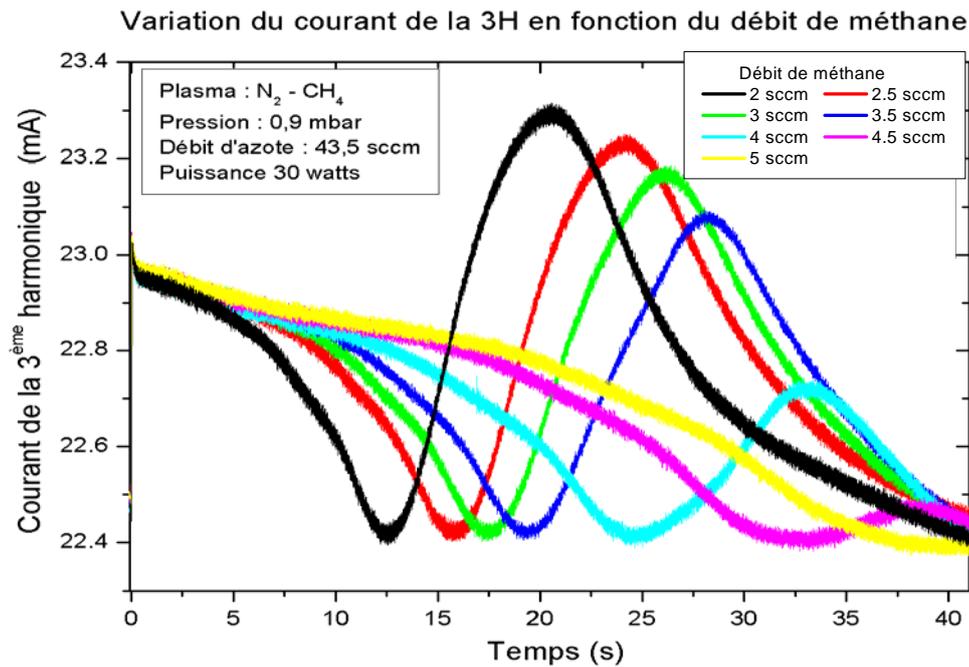
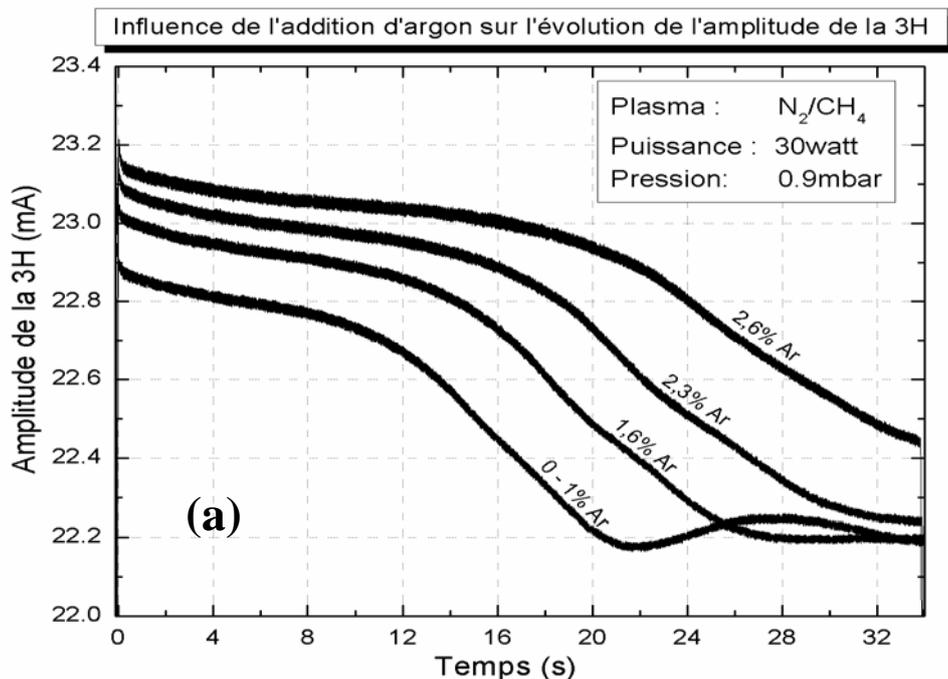


Figure 4.8 : Variation de l'amplitude de la 3^{ème} harmonique du courant de décharge en fonction du débit de méthane

4.4.4.3 Influence de l'ajout d'argon

Pour les besoins de la mesure de la température électronique par la technique de la spectroscopie d'émission, nous avons été amené à introduire dans le réacteur de l'argon comme gaz traceur. La figure 4.9 illustre l'évolution de l'amplitude de la troisième harmonique (3H) ainsi que la tension d'autopolarisation (V_{dc}) pour différents taux de dilution d'argon dans le mélange gazeux $N_2 - CH_4$. La première observation est relative à la modification de l'amplitude de la 3H en fonction de la quantité d'argon introduite. Ceci pourrait s'expliquer par l'augmentation de la densité électronique. En effet, pour une pression et une puissance données, la densité électronique d'une décharge d'argon pur (gaz atomique) est plus élevée que celle d'une décharge d'azote pur (gaz moléculaire). De plus, le courant de la troisième harmonique est très sensible à la variation de la densité électronique étant donné qu'il n'exprime que la variation du courant de décharge $I_p(t)$. Par contre cette sensibilité à la variation de la densité électronique n'est pas visible sur les courbes de V_{dc} . On constate également que l'ajout d'argon génère un ralentissement de la cinétique de croissance de poudres en mettant plus de temps à atteindre leur taille critique qui précède leur expulsion du plasma. Une corrélation des observations faites sur les figures (4.8) et (4.9) nous permet de déduire que l'addition de méthane et/ou d'argon influence principalement les phases de croissance par coagulation et par dépôts radicalaires qui deviennent plus longues.



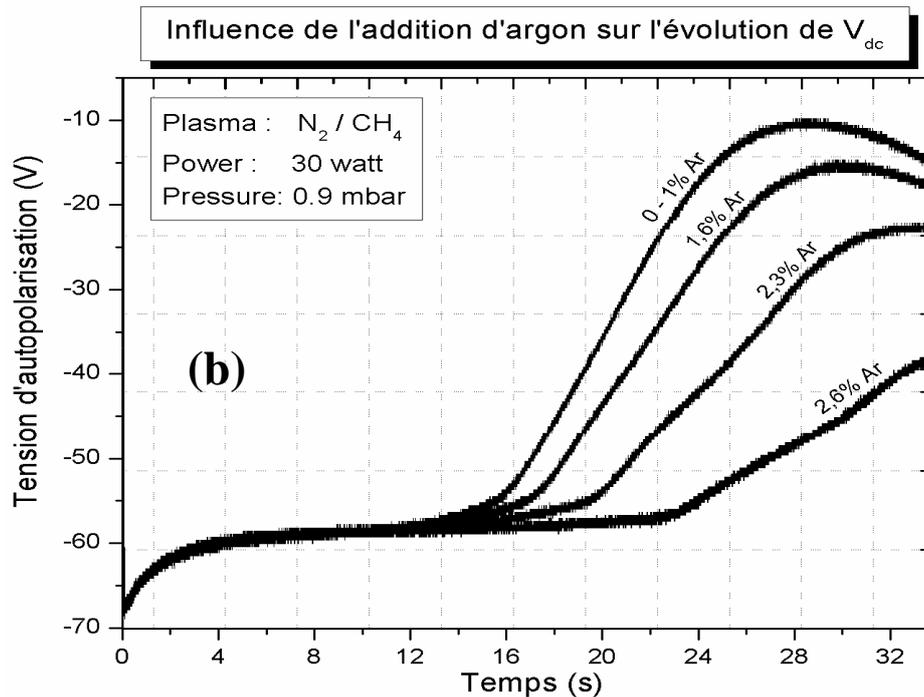


Figure 4.9 : Influence de l'addition d'argon sur l'évolution de l'amplitude de la 3H (En haut) et de la tension d'autopolarisation (en bas).

4.5 Caractérisation des plasmas de décharge par spectroscopie d'émission

Cette partie est consacrée à la caractérisation par spectroscopie d'émission de notre plasma de décharge. Sachant que la chimie plasma est considérablement modifiée durant le processus de formation de poudres, il était donc nécessaire de suivre l'évolution temporelle de chaque raie pour mieux se rendre compte des évolutions survenues dans le plasma. Nous avons aussi utilisé la raie 750.37 nm d'argon pour l'estimation de la température électronique. L'étalonnage en intensité du spectromètre s'est fait à l'aide d'une lampe à ruban de tungstène qui émet un spectre continu proche de celui du corps noir.

- **Cas des plasmas de $N_2 - CH_4$**

Dans le cas des décharges d'azote/méthane, nous avons été amené à introduire, en faible quantité, de l'argon dans la décharge comme gaz traceur. Nous avons déjà signalé (§4.4.4.3) que l'introduction d'argon provoque une modification des paramètres électriques

de la décharge. Ces modifications provoquées par l'ajout d'argon sont aussi visibles sur l'évolution de l'intensité de la raie 750.37 nm d'argon (voir la figure 4.10). Il est donc indispensable de contrôler la quantité d'argon introduite pour ne pas modifier sensiblement le comportement de la décharge.

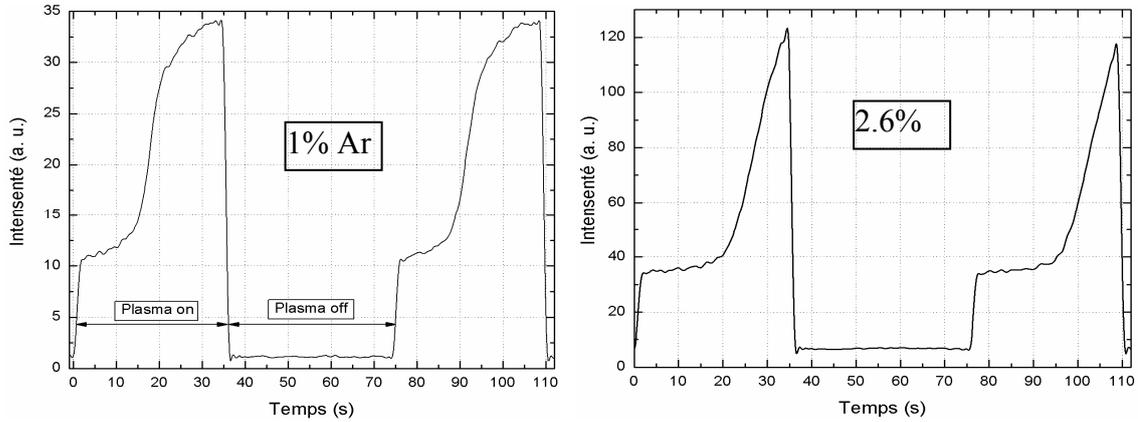


Figure 4.10 : Variation de l'intensité de la raie 750.37 nm d'argon dans une décharge de $N_2 - CH_4$. Les conditions de décharge sont : Puissance : 20 watts, N_2 : 43.5 et CH_4 : 1.3 sccm.

Après avoir procédé à l'étalonnage en énergie du spectromètre, nous avons pu estimer la densité des atomes d'argon dans l'état excité $2p_1$. En se basant sur l'hypothèse de l'équilibre coronal [13, 19], on a pu estimer le coefficient d'excitation k_{exc} à partir de la relation :

$$\frac{\partial N_i(2p_1)}{\partial t} = n_e N_0(1s_2)k_{exc} - \frac{N_i(2p_1)}{\tau} \quad (4.1)$$

Dans le cas stationnaire, la dérivée temporelle tend vers zéro. On en déduit alors la valeur de k_{exc} et par suite celle de la température électronique. Ceci est rendu possible en s'appuyant sur des valeurs appropriées de la section efficace d'excitation. Nous avons trouvé que la température électronique est d'environ 1.1 eV à l'allumage du plasma et atteint une valeur maximale d'environ 1.4 eV après 20 seconde. Malheureusement, ces valeurs sont à prendre avec beaucoup de précautions car le facteur incertitude est trop important pour cause de variation rapide du coefficient d'excitation dans cette zone de température. Comme le montre la figure 4.11, une variation du coefficient d'excitation entre $5 \cdot 10^{-19}$ et $2 \cdot 10^{-18}$ ne s'accompagne que d'une légère variation de la température électronique ; $T_e = 2 \pm 0.1 eV$.

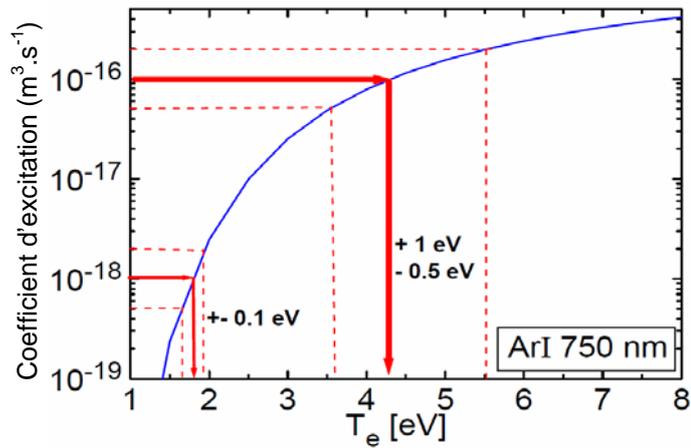


Figure 4.11 : Evolution du coefficient d'excitation de la raie d'argon 750.37 nm en fonction de la température électronique [20].

- **Cas des plasmas de $Ar - CH_4$**

La figure (4.12) illustre l'évolution de l'intensité de la raie 750.37 nm d'argon, associée à la transition $2p_1 \rightarrow 1s_1$. Nous y avons aussi superposé les évolutions de V_{DC} et de $3H$. Nous remarquons d'emblé que la raie $Ar_{750.3}$ présente un profil d'évolution similaire à celui de V_{DC} . C'est cette raie que nous avons utilisée pour estimer l'évolution de la température électronique ($T_e(t)$).

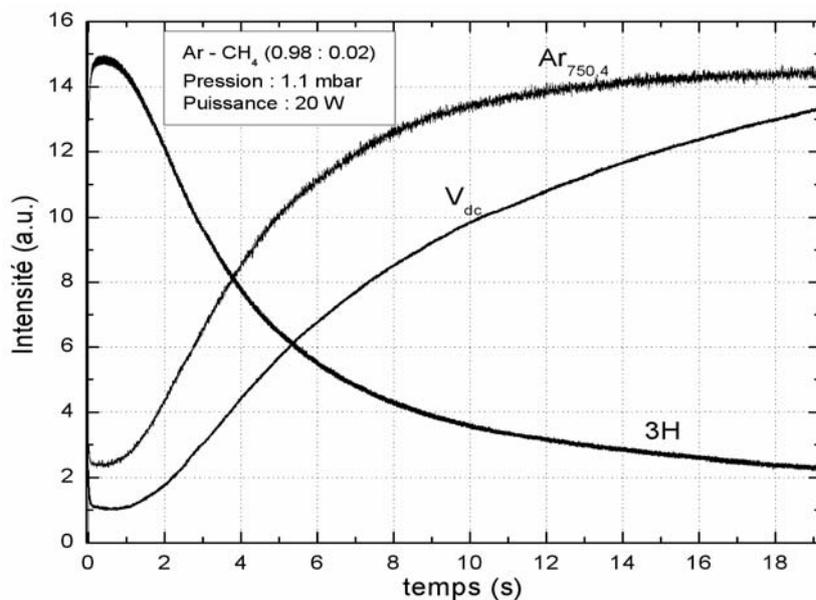


Figure 4.12 : Evolutions temporelles de la raie $Ar_{750.37}$, de V_{DC} et de $3H$

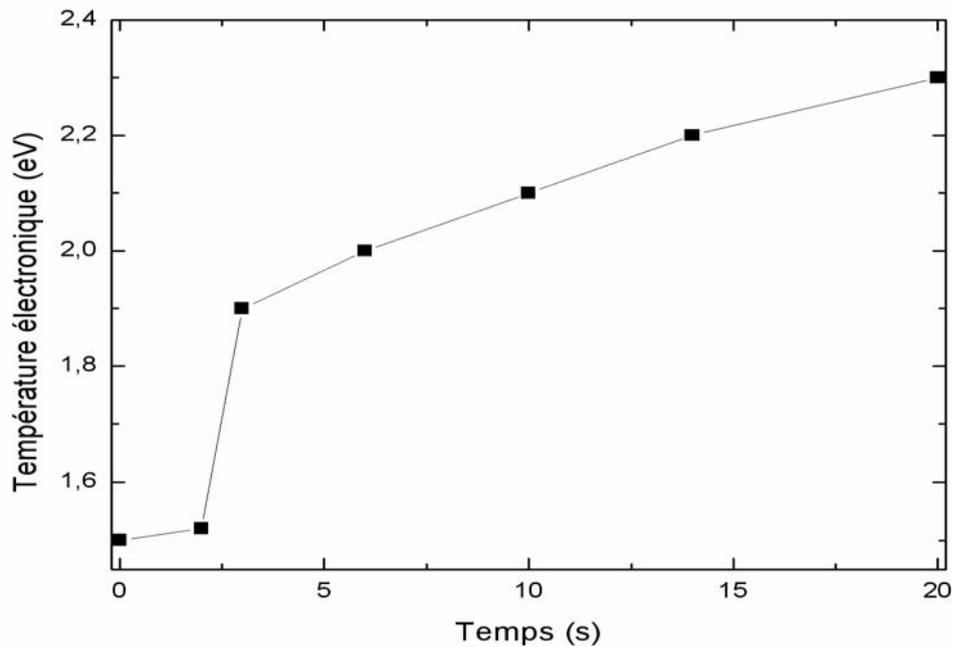


Figure 4.13 : Variation temporelle de la température électronique en $N_2 - CH_4$

La figure 4.11 correspond à l'évolution de la température électronique au cours de la décharge. Le profile représenté exhibe une nette croissance de $T_e(t)$, celle-ci passe de 1.5 eV à l'amorce de la décharge à 2.3 eV à la fin de celle-ci. Cette croissance de la température électronique renseigne sur l'exaltation du champ électrique dans le volume du plasma et démontre aussi que le plasma est passé d'un régime capacitif (α) à un régime résistif (γ').

4.6 Caractérisation morphologique des poudres collectées

Nous savons que dans nos conditions, la décomposition du méthane en présence d'azote ou de méthane conduit à la fois, à la formation de poudres hydrocarbonées en phase plasma et aux dépôts de couches minces sur les électrodes à la masse et RF.

Les poudres formées dans les deux chimies utilisées se sont formées directement en phase plasma et ne proviennent pas de la pulvérisation de dépôts préalablement déposés. Les figures 4.14 et 4.15 illustrent les images TEM et MEB de poudres obtenues dans des décharges d'azote/méthane et d'argon/méthane. Ces poudres sont de forme sphérique, et de surfaces relativement rugueuses, ce qui indique qu'elles sont de structure solide. En effet, les surbrillances observées autour des poudres sur les image TEM indiquent que ces contours sont irréguliers.

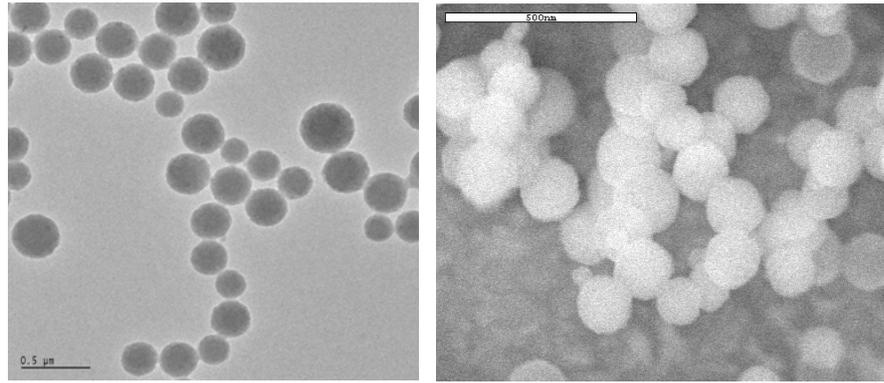


Figure 4.14 : Images MET (à gauche) et MEB (à droite) des poudres collectées dans une décharge de $N_2 - CH_4$.

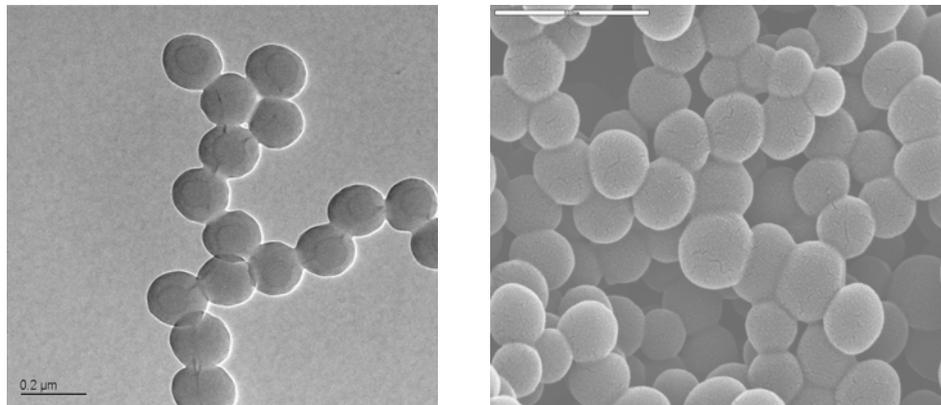


Figure 4.15 : Images TEM (gauche) et MEB (droite) des poudres formées dans une décharge d'argon/méthane.

Les distributions de taille des particules collectées dans les deux chimies peuvent être approchées par des gaussiennes. Pour les poudres de type $CN_x : H$ (figure 4.16), obtenues en chimie $N_2 - CH_4$, la taille moyenne est de l'ordre de 68 nm avec une déviation standard de 12 nm. Pour les poudres de type $C : H$ (figure 4.17), obtenues en chimie $Ar - CH_4$, la taille moyenne est de l'ordre de 100 nm avec une déviation standard d'environ 12 nm. Cette distribution régulière de la taille des poudres formées est probablement due à leur processus de formation, mais également au fait que le temps d'allumage (T_{ON}) est choisi de telle sorte que les minima de densité électronique et de V_{DC} ne soient pas atteints. Notre affirmation qui stipulait que lorsque ces minima ne sont pas dépassés, on est en présence d'une seule génération de poudres est confirmée par la distribution très régulière de la taille de ces poudres.

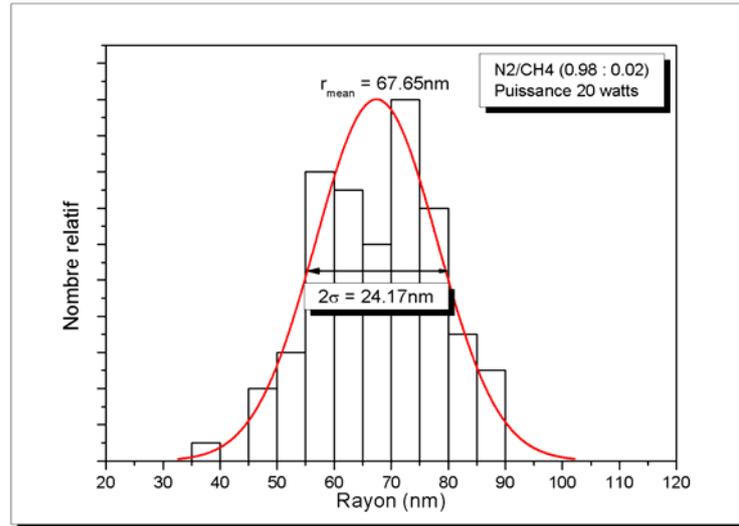


Figure 4.16 : distribution de la taille des poudres collectées dans une décharge d'azote/méthane.

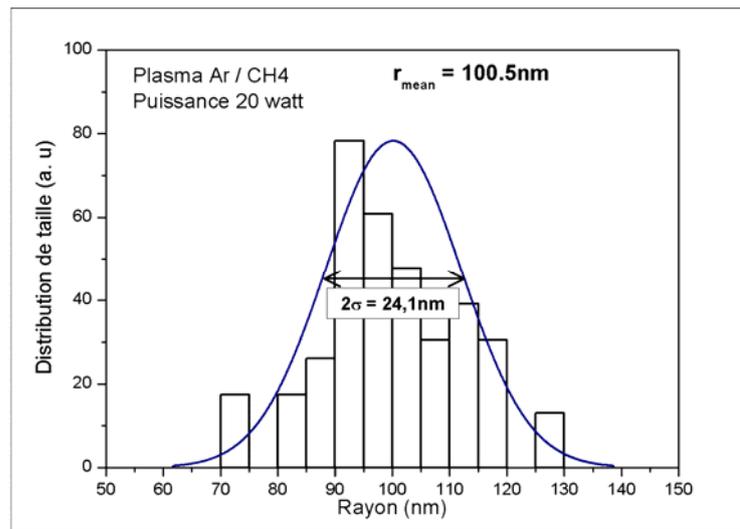


Figure 4.17 : distribution de la taille des poudres collectées dans une décharge d'argon/méthane.

L'analyse des clichés MEB de la figure 4.15 laisse apparaître que les poudres sont collées les unes aux autres en forme d'agrégats. La question qui se pose est de savoir si ces poudres se sont agglomérées, à cause notamment de leur nombre élevé, en phase plasma ou durant leur collection après extinction du plasma. L'analyse des clichés de la figure 4.18, et qui correspondent à des poudres collectées directement sur des substrats placés à l'intérieur de la décharge sur l'électrode à la masse, ne montre aucun agrégat de particules mais plutôt des particules individuelles réparties sur toute la surface du substrat. Donc ces agrégats sont soit dus aux fioles utilisées pour le transport de poudres ou encore aux

solutions chimiques (principalement des alcools) employées pour obtenir une répartition homogène des poudres sur les grilles de microscopie électronique.

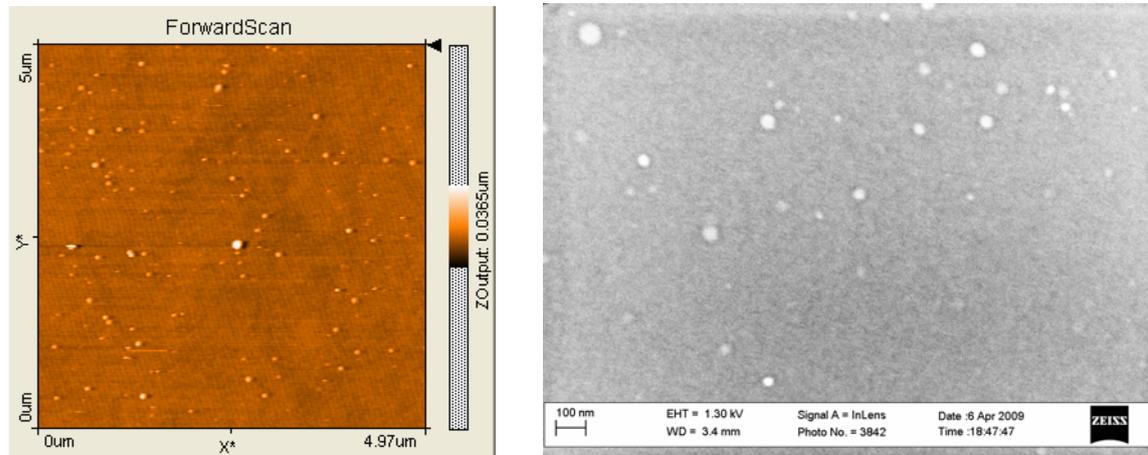


Figure 4. : Poudres collectées dans une décharge d' Ar – CH₄. Les poudres sont directement récupérées sur des substrats déposés sur l'électrode à la masse inférieure.

4.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la formation de poudres d'hydrocarbures dans les décharges radiofréquences à couplage capacitif. Ainsi, nous avons suivi la modification de l'impédance du plasma, due à la présence de poudres, par la mesure *in situ* des évolutions temporelles de la densité électronique ($n_e(t)$), de la tension d'autopolarisation (V_{dc}) et de l'amplitude de la troisième harmonique du courant (3H). La spectroscopie d'émission a été exploitée pour notamment estimer l'évolution de la température électronique ($T_e(t)$) dans les plasmas argon/méthane. Les poudres collectées ont été analysées par les spectroscopies électroniques à transmission et à balayage.

La corrélation entre les mesures électriques a permis d'identifier clairement les différentes phases de formation de poudres dans nos plasmas réactifs. Il a été montré que la cinétique de croissance de poudres hydrocarbonées est un processus à trois étapes semblable à celui des particules dans les plasmas de silane mais à la différence que les échelles de temps sont très différentes. La chute brutale de la densité électronique est la signature de la formation d'ions négatifs, prélude à la nucléation et à l'accumulation des protoparticules (clusters). La coagulation de ces protoparticules est la seconde phase de croissance de ces poudres. Elle se caractérise par une variation linéaire de la troisième harmonique du courant et de la tension d'autopolarisation accompagnée d'une faible

variation de la densité électronique. La dernière phase de croissance de poudres dans les plasmas se fait par dépôts radicalaires sur leur surface de la même manière que la croissance de films minces de même nature. Au-delà d'une certaine taille, l'équilibre entre la force gravitationnelle des poudres et la force électrique est rompu, d'où leur expulsion du plasma. Sur des plasmas continus, cela correspondra à des générations successives de poudres. L'évolution de la température électronique dans le plasma renseigne sur l'exaltation du champ électrique dans le volume de la décharge suite à la transition de régime ($\alpha \rightarrow \gamma'$) dans le plasma.

Dans les plasmas de N_2-CH_4 , la formation de poudres est quasi-instantanée comparativement à la chimie $Ar-CH_4$. Nous avons déduit que la voie acétylène de formation de poudres n'est pas la seule à prendre en compte dans les plasmas N_2-CH_4 . Nous avons aussi montré que l'addition de faibles quantités de méthane ou d'argon ralentit la cinétique de formation de poudres et cela en étalant la phase d'agglomération.

Les clichés MEB et TEM des poudres formées ont montré qu'elles sont de forme sphérique et ont une surface relativement rugueuse. Les distributions de taille de ces poudres ont montré que nous sommes en présence d'une seule génération de poudres.

Références bibliographiques

- [1] A. Bouchoule, L. Boufendi, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2**, (1993) 204.
- [2] Y. Watanabe, *Plasma Phys. Control Fusion* **39** (1997) A59.
- [3] G. Viera, M. Mikikian, E. Bertran, P. Roca i Cabarrocas, and L. Boufendi, *J. Appl. Phys.* **92**, (2002) 4684.
- [4] P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids* **31**, (2000). 266.
- [5] P. Roca i Cabarrocas, N. Chaabane, A. Kharchenko, and S. Tchakarov, *Plasma Phys. Controlled Fusion* **46**, (2004). B235.
- [6] C. Szopa, G. Cernogora, L. Boufendi, et al., *Planet. Space Sci.*, **54**, (2006) 394.
- [7] M.C. Jouanny, thèse de doctorat, Université d'Orléans, France (2005)
- [8] M. Cavarroc, M.C. Jouanny, K. Radouane, M. Mikikian, L. Boufendi, *J. Appl. Phys.* **99**, (2006) 064301
- [9] M. Cavarroc, thèse de doctorat, Université d'Orléans, France (2007)
- [10] Ch. Hollenstein, , *Plasma Phys. Contr. Fusion* **42**, (2000) R93.
- [11] A.A. Fridman, L. Boufendi, T. Hbid, B.N. Potapkin, A. Bouchoule, *J. Appl. Phys.* **79**, (1996) 1303.
- [12] L. Boufendi, J. Hermann, A. Bouchoule, B. Dubreuil, E. Stoffels, W.W. Stoffels, M.L. de Giorgi, *J. Appl. Phys.* **76**, (1994) 148.
- [13] A. Fridman, "Plasma Chemistry", Cambridge University Press, (2008).
- [14] G. Alcouffe, M. Cavarroc, G. Cernogora, F. Ouni, A. Jolly, L. Boufendi, C. Szopa, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, (2010) 015008.
- [15] W.W. Stoffels, E. Stoffels, G.M.W. Kroesen, F.J. de Hoog, *J. Appl. Phys.* **78**, (1995) 4867.
- [16] S. Hong, J. Berndt, J. Winter, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, (2003) 46.
- [17] M Mikikian, L Couëdel, M Cavarroc, Y Tessier and L Boufendi, *New Journal of Physics* **9**, (2007) 268.
- [18] Gerhard Franz, "Low Pressure Plasmas and Microstructuring Technology", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2009).
- [19] Summer School, "Low Temperature Plasma Physics: Basics and Applications", Bad Honnef, 26.9. – 5.10. (2004).

5 *Charge électrique résiduelle sur des poudres à l'extinction d'un plasma*

5.1 *Introduction*

Le comportement des poudres dans le plasma est déterminé par leur charge électrique via leurs interactions avec les ions, les électrons, les autres poudres et les champs électriques environnants. De nombreux articles ont été consacrés à l'étude des processus de charge des poussières aussi bien dans les plasmas de laboratoire [1, 2] que dans les plasmas astrophysiques [3, 4]. Néanmoins, il existe peu d'études sur les pertes de charges à l'arrêt du plasma [5, 6]. Ainsi chaque nouvelle expérience sur les plasmas complexes en post-décharge permet de mieux comprendre les différents phénomènes physiques intervenants. Dans ce présent chapitre, nous présentons des résultats sur la mesure de la décroissance de la densité électronique durant cette phase ainsi que des résultats de mesure de charges électriques résiduelles sur les poudres après extinction du plasma. La nature et la valeur de cette charge résiduelle sont en effet très importantes. Elle peut par exemple être source de problèmes sur les futurs dispositifs électroniques à un électron où une charge résiduelle attaché aux nanocristaux déposés serait à l'origine de

dysfonctionnement. Elle peut en revanche être utile pour la décontamination des réacteurs plasmas industriels grâce à l'utilisation de champs électriques appropriés. La charge électrique résiduelle étant reliée aux phénomènes de diffusion des espèces chargées (ions et électrons) dans la phase post-décharge, il est donc nécessaire de mesurer et de comprendre l'influence des poudres sur ceux-ci.

5.2 Dispositifs expérimentaux

Cette section est consacrée à la description des montages expérimentaux utilisés pour la réalisation de cette étude. En effet, une partie des expériences n'a pu être réalisée sur notre réacteur, qui est décrit en détail au chapitre 3, car ne disposant pas d'accès aux caméras CCD.

Le réacteur PKE-Nefedov (Plasma Kristal Experiment)

Ce réacteur a été conçu à l'origine pour des expériences en microgravité [7]. C'est une décharge radiofréquence (RF) excitée en mode push-pull. Elle est constituée de deux électrodes parallèles de 4 cm de diamètre séparées de 3 cm. La puissance injectée varie entre 0 W et 4 W. Les poudres sont formées dans un plasma d'argon (0,2 – 2 mbar) par pulvérisation d'une couche polymère déposée sur les électrodes et composée de poussières injectées ultérieurement (3,4 μm , mélamine formaldéhyde). Une description détaillée de cette expérience ainsi que certains résultats obtenus antérieurement sont donnés dans les références [1, 7, 8].

Pour l'étude des charges résiduelles, l'électrode supérieure a été refroidie (figure 5.1) créant ainsi une force de thermophorèse compensant la force gravitationnelle [9] quand le plasma est éteint. Pour mesurer la charge résiduelle des poudres, une tension sinusoïdale, créée par un générateur de fonctions, d'amplitude ± 30 V et de fréquence 1 Hz a été appliquée à l'électrode inférieure. Le champ électrique sinusoïdal basse fréquence induit ($E(r,t)$) entraîne l'oscillation des poudres si celles-ci gardent une charge électrique résiduelle.

Une nappe laser de faible épaisseur éclaire le nuage de poudres est la lumière diffusée est enregistrée à 90° par des caméras CCD de 25 images par seconde. Les signaux vidéo sont transférés sur un ordinateur grâce à une carte d'acquisition sur une échelle de gris de 8 bits de profondeur et une résolution de 560 \times 700 pixels. Afin d'éviter les effets

de bord, le domaine analysé pour la mesure des charges résiduelles est restreint à une région de $8,53 \times 5,50 \text{ mm}^2$ centrée au milieu de l'espace inter-électrode. Par superposition des images vidéo, les trajectoires des poudres ont été obtenues. Les coordonnées des grains ont été relevées toutes les 3 images et l'amplitude des oscillations a été obtenue grâce à ces mesures.

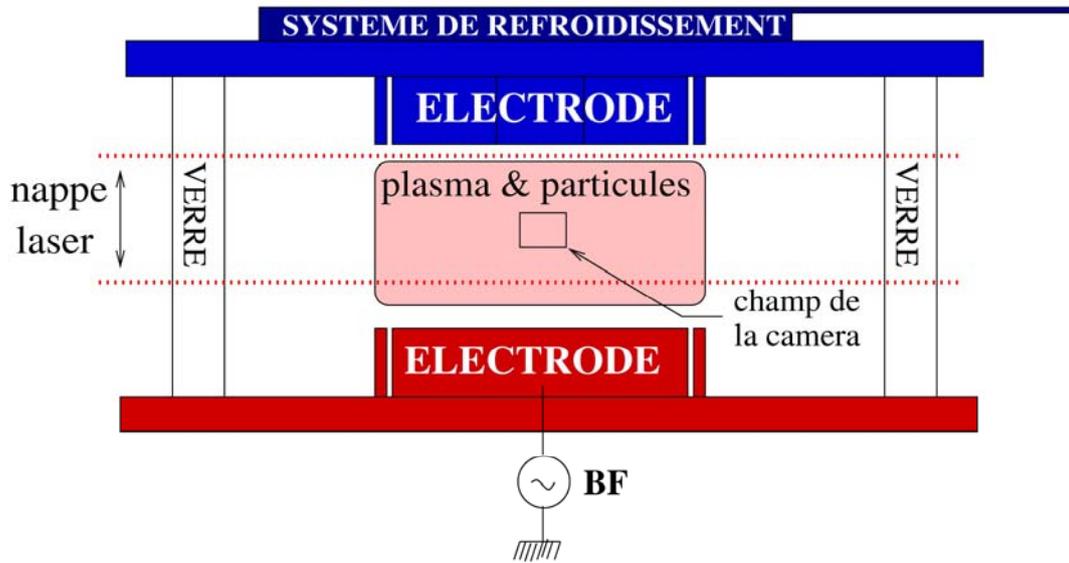


Figure 5.1 : Schéma de base du réacteur PKE – Nefedov.

Les mesures de densité électronique ont été réalisées sur notre réacteur qui a fait l'objet d'une description détaillée au chapitre 3. En effet et en raison de sa conception qui exigeait qu'il soit le plus compact possible pour son embarcation sur la station spatiale internationale (ISS), le réacteur PKE–Nefedov n'offre pas de possibilités pour l'intégration de notre dispositif de mesure de densité électronique.

5.3 Conditions expérimentales pour la mesure de la densité électronique en post-décharge

Les expériences sont effectuées en argon pur et dans le mélange argon / méthane. La pression de gaz est de 1,1 mbar et la puissance injectée est de 20 W. Le débit d'argon est de 40 sccm alors que celui de méthane est à approximativement de 0,8 sccm.

Les mesures de densité électronique sont réalisées en utilisant la technique de la cavité résonante micro-onde qui a d'ailleurs été utilisée tout au long de cette thèse.

5.4 Forces agissant sur les poudres

Les poudres immergées dans un plasma sont soumises à plusieurs forces qui soit les confinent dans le plasma soit au contraire les éjectent de celui-ci vers les parois du réacteur ou les ports de pompage [10]. On dénombre les forces électrostatiques, la force gravitationnelle, la force de thermophorèse, la force de friction des ions et la force de friction des neutres.

Lorsque la décharge est éteinte, certaines forces, telles que la gravité F_g , la force de thermophorèse F_T et la force de friction avec les neutres F_{dn} continuent d'agir sur les poudres. Dans le but de vérifier si les poussières conservent une charge électrique résiduelle à l'extinction du plasma, un champ électrique sinusoïdal basse fréquence est créé par la polarisation de l'électrode inférieure engendrant le cas échéant une force électrique F_E sur les poudres. Dans cette expérience, la gravité est compensée par la force de thermophorèse et les frottements avec les neutres amortissent les oscillations induites par la force électrique.

- *La force gravitationnelle ou le poids de la particule est donné par :*

$$F_g = (4/3)\pi r_d^3 \rho g \quad (5.1)$$

où g est l'accélération de la pesanteur, r_d le rayon de la poudre et ρ sa masse volumique.

- *La force de friction due aux neutres est donnée par [11] :*

$$F_{dn} = -(8/3)\sqrt{2\pi}r_d^3 m_n n_n \nu_{Tn} (1 + \alpha_{ac} \frac{\pi}{8})(\nu_d - \nu_n) \quad (5.2)$$

où m_n est la masse des atomes neutres du gaz, n_n leur densité, $\nu_{Tn} = \sqrt{8k_B T_n / \pi m_n}$ leur vitesse thermique avec $T_n = T$ la température du gaz neutre, k_B la constante de Boltzmann, α_{ac} le coefficient d'accommodation, ν_d la vitesse des poudres et ν_n la vitesse moyenne des atomes du gaz neutre. Dans nos expériences, ν_n est nulle car il n'y a pas de flux de gaz.

- *La force électrique s'écrit :*

$$F_E(r, t) = Q_d E(r, t) \quad (5.3)$$

où Q_d est la charge électrique de la poudre et $E(r,t)$ le champ électrique entre les électrodes après l'extinction du plasma. Durant la phase post-décharge, la densité du plasma devient rapidement très faible et $E(r,t)$ peut être approximé par le champ électrique au dessus d'un disque chargé. En prenant en compte la taille de la zone étudiée, celle des électrodes et le fait qu'on étudie une zone proche du centre du réacteur, seule la composante verticale du champ électrique intervient :

$$\vec{E}(r,t) \approx E_z(z,t)\vec{e}_z \equiv E(z,t)\vec{e}_z \quad (5.4)$$

- *La force de thermophorèse :*

L'expression de la force de thermophorèse doit quant à elle être choisie soigneusement. En effet, elle dépend fortement du nombre de Knudsen $K_d = l/r_d$ [12] où l est le libre parcours moyen des espèces du gaz. Dans nos différentes manipulations, nous travaillons avec des pressions qui avoisinent 1 mbar. Dans une étude précédente [1], la taille des poudres formées a été mesurée entre 200 nm et 800 nm. Cela donne, en utilisant les résultats de Varney [13] pour la section efficace de collision atome – atome, un nombre de Knudsen $250 < K_n < 1000$. Par conséquent, nous sommes en régime moléculaire où une poudre peut être considérée comme une très grosse molécule. Beaucoup de théories ont été développées [12, 14 – 17] et utilisées [9, 12, 18] pour la thermophorèse en régime moléculaire. L'équation la plus souvent employée est celle de Waldmann [14] qui a été vérifiée expérimentalement [19, 20] :

$$F_T = -(32/15)r_d^2(k_{tr}/\nu_{in})\nabla T \quad (5.5)$$

où ∇T est le gradient de température dans le gaz et k_{tr} la partie translationnelle de la conductivité thermique donnée pour un gaz monoatomique par [21] :

$$k_{tr} = (15k_B/4m_n)\mu_{ref}(T/T_{ref})^\nu \quad (5.6)$$

où μ_{ref} est la viscosité à la température de référence $T_{ref} = 273K$. L'exposant ν est obtenu par ajustement des données expérimentales aux alentours de la température de référence. Pour l'argon $\mu_{ref} = 2.117 \cdot 10^{-1} Pa \cdot s$ et $\nu = 0.81$ [21].

Un autre effet important qui doit être pris en compte pour estimer la force de thermophorèse est l'influence du volume fini de gaz. Si la pression est suffisamment basse, le libre parcours moyen du gaz peut être comparable aux longueurs caractéristiques du

dispositif expérimental et le gaz ne peut plus être considéré comme un milieu continu. Sous de telles conditions, un nombre de Knudsen supplémentaire doit être ajouté [12] $K_{nL} = l/L$ où L est la longueur caractéristique du réacteur. Dans nos conditions, l'espacement entre les électrodes est de $L = 3 \text{ cm}$ donnant $K_{nL} \approx 5 \cdot 10^{-1}$ indiquant que l'on peut assimiler notre gaz à un milieu continu.

Le gradient de température entre les deux électrodes a été calculé en utilisant le logiciel FEMLAB© (analyse de l'état à l'équilibre des transferts de chaleur avec convection et conduction en utilisant des conditions aux limites de flux de chaleur, de températures et les éléments de Lagrange quadratiques). La température des électrodes a été mesurée grâce à un thermocouple et utilisée comme conditions aux limites pour le problème. Le résultat ainsi obtenu a montré que la composante verticale du gradient de température est constante au centre du réacteur. Sa valeur est d'environ $2K/cm$. Ce gradient présente aussi une faible composante horizontale provoquant une faible dérive horizontale des poudres. Cette dérive nous permet néanmoins de reconstruire plus facilement les trajectoires de ces dernières et facile par conséquent la mesure des charges résiduelles.

5.5 Résultats expérimentaux

5.5.1 Charges électriques résiduelles sur les poudres

Les charges électriques résiduelles sont mesurées en procédant selon le protocole expérimental suivant. Le réacteur est d'abord pompé jusqu'à la plus faible pression (environ $\sim 2 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$) accessible par pompage primaire et ensuite on procède à la mise en marche du système de refroidissement. L'autre étape consiste en l'introduction de l'argon jusqu'à la pression souhaitée et l'allumage du plasma. Des poudres se forment et grossissent dans le plasma et s'organise suivant des structures comme le "void" [18]. Enfin, le plasma est éteint et une tension basse fréquence est appliquée à l'électrode inférieure.

En post-décharge, la dynamique des poudres est déterminée par le gradient de température ainsi que le champ électrique d'excitation. La figure 5.2 montre une superposition d'images prises après l'extinction du plasma. On peut observer deux différents types de mouvements : des poudres dérivent vers le haut, vers le bas ou

horizontalement et oscillent à cause de la force électrique appliquée. Il est évident que la force de thermophorèse agit sur toutes les poussières alors que la force électrique n'agit que sur celles qui conservent une charge électrique en phase post-décharge. Ainsi la présence de poudres oscillantes indique clairement que celles-ci gardent une charge résiduelle. Des poudres oscillant en opposition de phase ainsi que d'autres n'oscillant pas ont également été observées indiquant par conséquent la présence de poudres chargées positivement ou négativement ainsi que des poudres non chargées.

Afin d'observer des charges résiduelles, la décharge doit être éteinte rapidement. En effet, si on diminue progressivement la puissance couplée au plasma jusqu'à extinction de celui-ci alors aucune oscillation n'est détectable. Les charges électriques sur les poudres présentent un temps de relaxation qui ne dépend pas à priori du champ électrique appliqué en post-décharge. En effet, des poudres oscillantes sont observées pendant plus d'une minute après l'extinction du plasma, que le générateur de fonctions soit mis en marche avant ou après cette extinction.

Comme on peut le voir toujours sur la figure 5.2, certaines poudres tombent après l'extinction de la décharge. Celles-ci sont trop lourdes pour être maintenues par la force de thermophorèse. D'autres dérivent horizontalement indiquant que leur poids est compensé par la force de thermophorèse. Ce sont ces particules qui sont utilisées pour la mesure des charges résiduelles. La figure 5.2 montre également que l'utilisation d'une caméra ayant un champ de vue large n'est pas adaptée à nos mesures car ne pouvant supprimer les effets de bord. Ainsi une caméra ayant un champ réduit au centre de la décharge est employée. Une superposition d'images issues de cette caméra est présentée sur la figure 5.3. Celle-ci nous donne une empreinte claire des oscillations des poudres et peut donc être utilisée pour la reconstruction des trajectoires (voir figure 5.4).

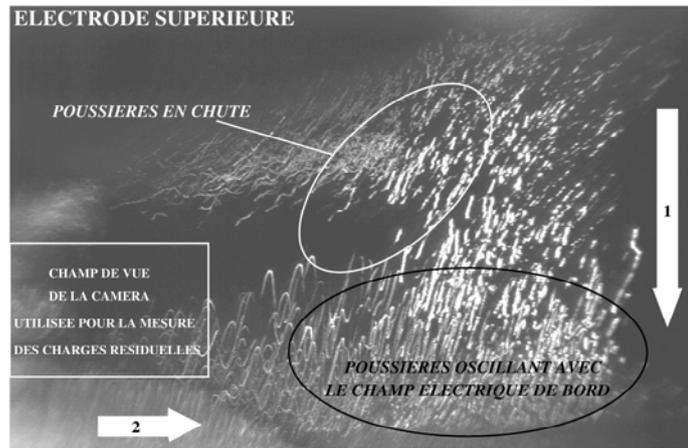


Figure 5.2 : Superposition d'images prises avec la caméra ayant un champ de vue large. Les lèches 1 et 2 représentent respectivement les composantes verticales et horizontales du gradient de température. Les effets de bords ainsi que des poudres tombantes peuvent être observés.

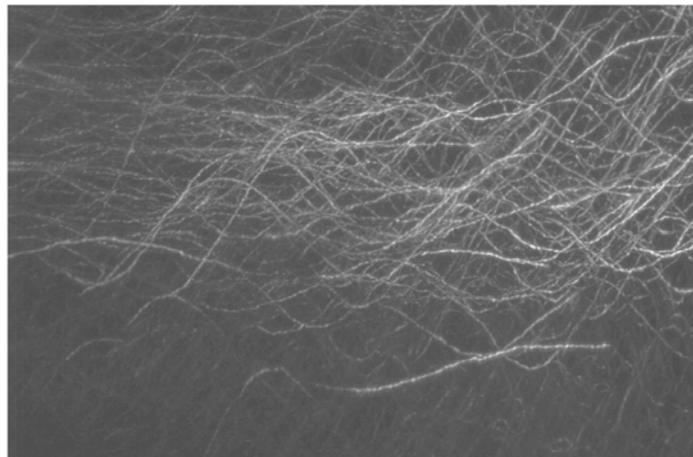


Figure 5.3 : Superposition d'images vidéo quelques secondes après l'arrêt du plasma. Les oscillations des poudres sont clairement observables. Le gradient de température ayant une légère composante horizontale, les oscillations sont caractérisées par un déplacement des poudres vers la gauche de l'image.

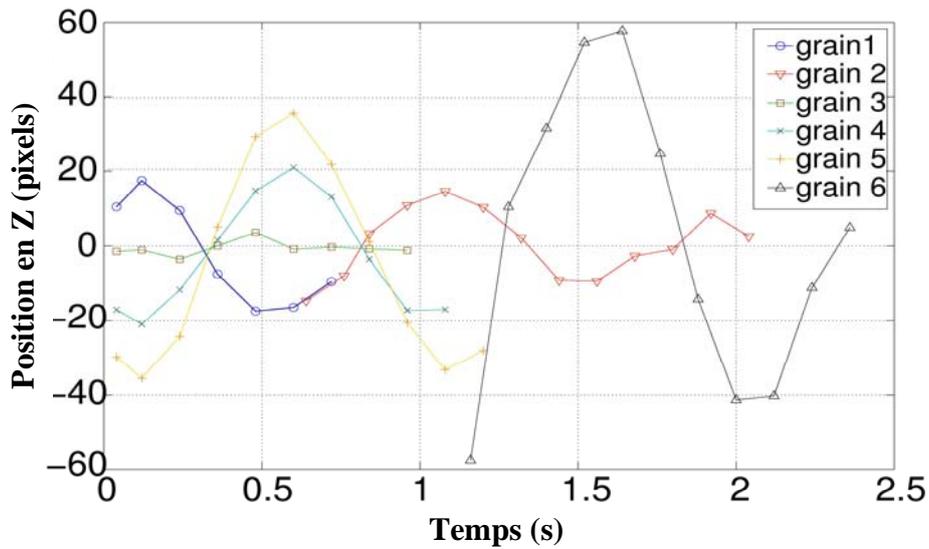


Figure 5.4 : Oscillations de 6 poudres, 10 secondes après l’extinction du plasma. Des poudres n’oscillant pas ainsi que des oscillations en opposition de phase sont observées.

5.5.2 Taille et masse des poudres en suspension en post-décharge

La mesure des charges résiduelles est fortement liée à la détermination de la taille (masse) des poudres. Par conséquent, il est nécessaire d’évaluer ces paramètres. Les poussières qui lèvitent à une hauteur constante après l’extinction du plasma sont celles dont le poids est compensé par la force de thermophorèse. Par conséquent, leur rayon est obtenu en utilisant les équations (5.1) et (5.5) :

$$r_d = \frac{8}{5\pi\rho g} \frac{k_{tr}}{\nu_{th}} \nabla T \quad (5.7)$$

Ces poudres sont supposées sphériques et principalement constituées de carbone (pulvérisation d’un polymère carboné) [1]. Ainsi la masse m_d est donnée, en utilisant l’équation (5.6), par :

$$m_d = (4/3)\pi r_d^3 \rho \quad (5.8)$$

où ρ est la masse volumique du graphite. Dans nos conditions expérimentales, le rayon des poudres est estimé à $r_d = 190\text{nm}$ et leur masse à $m_d = 6.5 \cdot 10^{-17}\text{kg}$.

5.5.3 Mesure de la charge électrique résiduelle

A partir de la mesure de l'oscillation des poudres, on peut obtenir leurs charges résiduelles. Comme le poids des poussières est compensé par la force de thermophorèse, l'équation du mouvement pour une poudre peut s'écrire en négligeant les interactions avec ses voisines :

$$m_d \ddot{z} = F_e(z, t) + F_{nd}(\ddot{z}) \quad (5.9)$$

En prenant $E(t) = E_0(z_{mean}) \cos(\omega t)$ (l'amplitude du champ électrique E_0 est celle à la hauteur moyenne de lévitation de la poudre z_{mean}) et en utilisant les équations (5.2), (5.4) et (5.8), l'oscillation b de la poudre peut être obtenue [22] :

$$b(\omega, Q_d, E_0(z_{mean})) = \frac{Q_d E_0(z_{mean})}{m_d \omega \sqrt{\omega^2 + (4\gamma^2/m_d^2)}} \quad (5.10)$$

où $\gamma = (4/3)\sqrt{2\pi r_d^2 m_n n_n \nu_{Tn}} (1 + \alpha_{ac}(\pi/8))$ est le coefficient d'amortissement et $\omega = 2\pi f$, où f est la fréquence imposée par le générateur de fonctions. L'équation (5.10) peut être inversée facilement pour obtenir la charge résiduelle $Q_{d_{res}}$ de la poudre :

$$Q_{d_{res}} = \frac{m_d b(\omega, Q_d, E_0(z_{mean})) \omega \sqrt{\omega^2 + (4\gamma^2/m_d^2)}}{E_0(z_{mean})} \quad (5.11)$$

Des amplitudes d'oscillations pouvant atteindre $1.1mm$ ont été mesurées et des charges de $-12e$ à $+2e$ ont été déterminées où e est la charge élémentaire. En reconstruisant les oscillations de plusieurs poudres et en mesurant leurs amplitudes, nous avons obtenu les distributions de charges résiduelles (figure 5.5). On remarque que les distributions peuvent être ajustées par des gaussiennes. Il a de plus été trouvé que les poudres gardent une charge résiduelle moyenne plus importante à haute pression (figure 5.5). L'incertitude sur les mesures est d'environ $2e$.

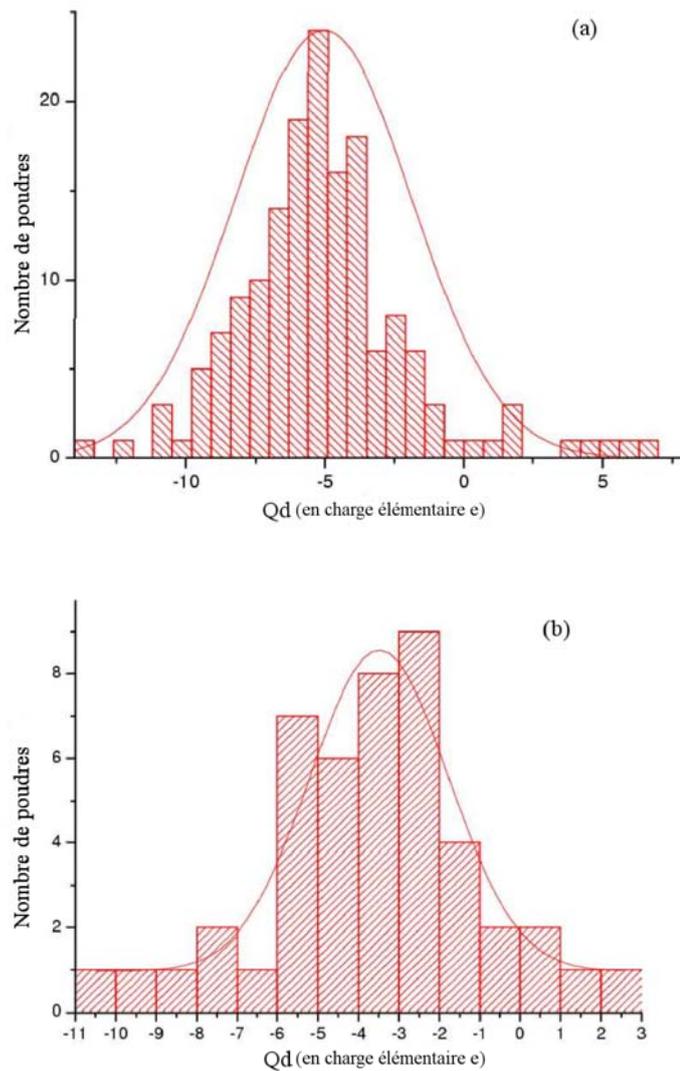


Figure 5.5 : Distribution de charges pour une pression de (a) 1,2 mbar, (b) 0,4 mbar

5.5.4 Mesure de la densité électronique en plasma post-décharge

Comme mentionné dans l'introduction de ce chapitre, les mesures de densité électronique ne pouvait se faire sur le réacteur PKE–Nefedov faute d'accès pour l'introduction des antennes (éléments essentiels pour la mesure de la densité électronique) dans la décharge, alors c'est le réacteur dédié aux gaz réactifs qui a été utilisé. Pour la mesure de la densité électronique, nous avons procédé selon le protocole expérimental suivant. L'enceinte est d'abord pompée jusqu'à un vide secondaire (de l'ordre de 10^{-6} mbar) et maintenu une nuit durant. Le vide secondaire est ensuite cassé et

l'introduction des gaz se fait en accord avec les débits choisis. La vitesse de pompage est réduite jusqu'à atteindre la pression de 1.1mbar .

Comme pour nos expériences de mesure de densité électronique en phase plasma, nous avons continué d'utiliser le mode TM_{110} , correspondant à la fréquence de résonance 2710MHz , car étant le plus sensible parmi les autres modes observés.

Pour un mélange gazeux et une durée d'allumage donnés, les résultats expérimentaux sont globalement reproductibles. Nous avons donc mesuré la réponse de la cavité pour chaque fréquence autour de la fréquence à vide par pas de 1MHz et une résolution temporelle estimée à 300ns . Nous avons ensuite reconstruit les courbes de résonance à chaque instant de la phase post-décharge.

Pour les mesures en argon pur, la durée d'allumage est de 15s avec un temps d'attente de 30s entre deux plasmas, nécessaire pour revenir aux conditions initiales. Pour le mélange argon – méthane, le temps d'allumage était de 43s avec un temps d'attente de 85s entre deux plasmas. La puissance injectée (affichée) dans le plasma est de 20W dans les deux situations.

En mesurant l'écart entre la fréquence de résonance à vide et la fréquence de résonance aux différents instants de la phase post-décharge, les courbes de densité électronique peuvent être reconstruites grâce à la formule (3.18). Les résultats ainsi obtenus sont présentés sur la figure 5.6.

On remarque d'emblée que la densité électronique en phase plasma ($t < 0$) est plus faible en mélange argon / méthane (figure 5.6.a) qu'en argon pur (figure 5.6.b). Cela est dû à l'attachement électronique sur les poudres qui se forment dans le plasma.

Nous avons mesuré les temps caractéristiques de la perte d'électrons à l'arrêt de la décharge et $500\mu\text{s}$ après. Nous avons supposé pour cela que $n_e \propto \exp(-t/\tau_L(t))$ et où $\tau_L(t)$ est le temps de diffusion. Dans le cas de l'argon pur, on a obtenu $\tau_0 \approx 125\mu\text{s}$ et $\tau_{500} \approx 480\mu\text{s}$. Pour le mélange argon / méthane, on a obtenu $\tau_0 \approx 75\mu\text{s}$ et $\tau_{500} \approx 300\mu\text{s}$. La perte d'électrons en phase post-décharge ($t > 0$) est donc plus rapide en présence de poudres. Cette accélération de la perte des électrons est due à la recombinaison des ions et des électrons à la surface des poudres en plus de la diffusion ambipolaires [5, 6].

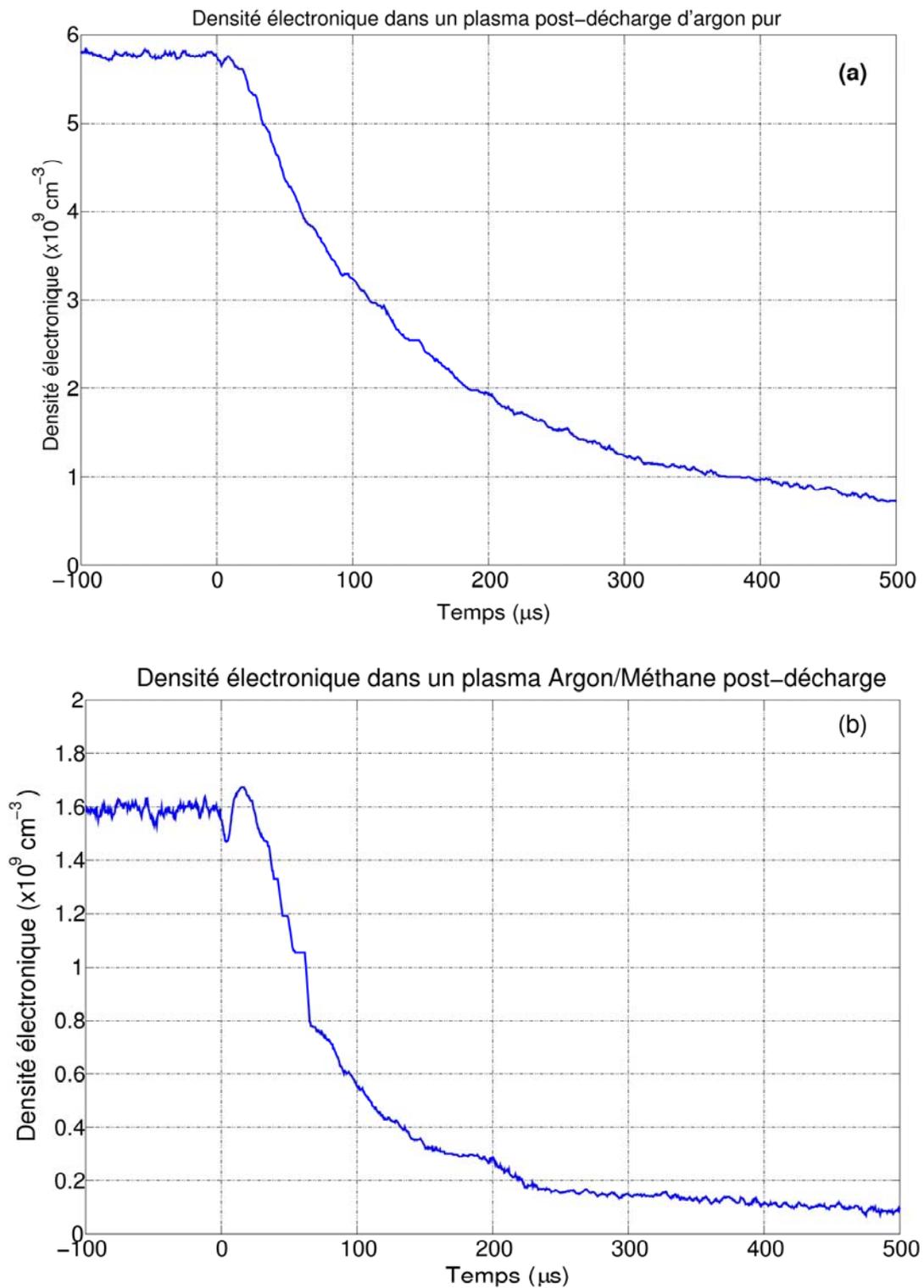


Figure 5.6 : (a) Evolution de la densité électronique dans un plasma d'argon pur. (b) Evolution de la densité électronique dans un plasma poussiéreux de mélange argon / méthane. Dans les deux cas, on arrête la décharge à $t = 0$.

De plus, on remarque que la diminution de la densité électronique n'est pas instantanée en présence de poudres mais est d'abord précédée par une légère augmentation de celle-ci formant un pic d'une durée $t_{pic} = 35 \mu s$. Un tel pic mais d'une durée plus longue ($\sim 10 \cdot t_{pic}$) a déjà été observé par d'autres équipes de recherche durant les premiers instants de la phase post-décharge [23, 24]. L'explication suggérée est la réémission par les poudres des électrons capturés en phase plasma. Cependant, cette réémission pourrait dépendre de la composition chimique des poudres, c'est pourquoi d'autres expériences dans des chimies différentes sont nécessaires pour prétendre donner des explications pertinentes.

5.6 Discussion des résultats obtenus

La charge électrique des poudres en phase plasma est donnée dans le cas d'une poudre isolée par [11] :

$$Q_d = (4\pi\epsilon_0 r_d k_B T_e) \ln \left(\frac{n_i}{n_e} \left(\frac{m_e T_e}{m_i T_i} \right)^{1/2} \right) \quad (5.12)$$

où $T_e \sim 3 eV$ est la température électronique, $T_i \sim 0.03 eV$ est la température ionique, $n_{e(i)}$ est la densité électronique (ionique) et $m_{e(i)}$ est la masse d'un électron (ion). Dans les conditions expérimentales pour la mesure des charges résiduelles, la charge en phase plasma est $Q_{d_0} \sim -950e$. Cette expérience nous a permis de montrer que la charge résiduelle gardée par les poudres est $Q_{d_{res}} \sim 0.005 \cdot Q_{d_0}$. Une explication possible pour l'existence de cette charge résiduelle est l'influence des poudres sur les processus de perte de charges électronique et/ou ionique en post-décharge et notamment un arrêt anticipé de la diffusion ambipolaire dû au volume de charge non négligeable des poudres (ions en excès par rapport aux électrons) [6]. En effet, les mesures de la densité électronique dans la phase post-décharge dans un cas sans poudres et un autre avec poudres ont révélé l'influence non négligeable de celles-ci. Elles contribuent d'abord à une légère augmentation de la densité électronique avant d'accélérer la perte d'électrons dans la phase post-décharge. Des études similaires [23, 24] ont montré des phénomènes semblables aux premiers instants de la diffusion. Une explication avancée est la réémission par les poudres des électrons capturés précédemment.

5.7 Conclusion

La charge électrique résiduelle des poudres à l'extinction d'un plasma complexe a été mesurée dans une décharge radiofréquence. La force gravitationnelle a été compensée par l'application d'une force de thermophorèse de même intensité et de direction opposée. Des poudres chargées négativement ou positivement ainsi que des poudres non chargées ont été observées. Ces charges résiduelles peuvent se maintenir pendant plus d'une minute après l'extinction du plasma. La charge électrique résiduelle moyenne pour des poudres d'environ 200 nm de rayon a été mesurée à environ $-5e$ pour une pression de 1.2 mbar et $-3e$ pour une pression de 0.4 mbar. La charge électrique résiduelle sur les poudres étant reliée aux phénomènes de diffusion ambipolaire et/ou libre des espèces chargées du plasma que sont les électrons et les ions, des mesures de densité électronique dans des plasmas post-décharges d'argon pur et d'argon / méthane (plasma complexe) ont été effectuées afin de comprendre l'influence des poudres sur les mécanismes de pertes d'électrons. Ces mesures ont montré que la présence de poudres provoque d'abord une légère augmentation de la densité électronique à l'arrêt du plasma et s'ensuit après une décroissance accélérée.

Références bibliographiques

- [1] M. Mikikian, L. Boufendi, A. Bouchoule, H.M. Thomas, G.E. Morfill, A.P. Nefedov, V.E. Fortov, the PKE– Nefedov team, *New J. Phys.* **5** (2003) 19.
- [2] A.A. Samarian and S.V. Vladimirov, *Phys. Rev. E* **67** (2003) 066404.
- [3] O. Havnes, T.K. Aanesen, F. Melandsø, *J. Geophys. Res.* **95 (A5)** (1990) 6581.
- [4] J. Pavlu, I. Richterova, J. Safrankova, Z. Nemecek, *Adv. Space Res.* **38** (2006) 2558.
- [5] A. Ivlev, M. Kretschmer, M. Zuzic, G.E. Morfill, H. Rothermel, H. Thomas, V.E. Fortov, V.I. Molotkov, A.P. Nefedov, A. Lipaev, O.F. Petrov, Y. Baturin, A.I. Ivanov, J. Goree, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 055003.
- [6] L. Couëdel, M. Mikikian, L. Boufendi, A.A. Samarian, *Phys. Rev. E* **74 (2)** (2006) 026403.
- [7] A.P. Nefedov, G.E. Morfill, V.E. Fortov, H.M. Thomas, *et al.*, *New J. Phys.* **5** (2003) 33.
- [8] M. Mikikian, L. Boufendi, *Phys. Plasmas* **11(8)** (2004) 3733.
- [9] H. Rothermel, T. Hagl, G.E. Morfill, M.H. Thoma, H. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 175001.
- [10] A. Bouchoule, *Dusty Plasmas: Physics, Chemistry and Technological Impacts in Plasma Processing*, Wiley, New York, (1999).
- [11] P.K. Shukla, A.A. Mamun, *Introduction to Dusty Plasma*, IOP Publishing, (2002).
- [12] F. Zheng, *Adv. Colloid Interface Sci.* **97** (2002) 255.
- [13] R.N. Varney, *Phys. Rev.* **88 (2)** (1952) 362.
- [14] L. Waldmann, *Z. Naturforsch* **14a** (1959) 589.
- [15] Z. Li, H. Wang, *Phys. Rev. E* **70** (2004) 021205.
- [16] I. Goldhirsch, D. Ronis, *Phys Rev. A* **27 (3)** (1983) 1616.
- [17] I. Goldhirsch, D. Ronis, *Phys. Rev. A* **27 (3)** (1983) 1635.
- [18] K.D. Bleecker, A. Bogaerts, *Phys. Rev. E* **71** (2005) 066405.
- [19] W. Li, E.J. Davis, *J. Aerosol Sci.* **26** (1995) 1063.
- [20] W. Li, E.J. Davis, *J. Aerosol Sci.* **26** (1995) 1085.
- [21] M.A. Gallis, D. J. Rader, J.R. Torczynski, *Aerosol Sci. Technol* **36** (2002) 1099.
- [22] L. Landau, E. Lifpchitz, *Physique Théorique: tome 1*, Mir, Moscou, 1986.
- [23] J. Berndt, E. Kovacevic, V. Selenin, I. Stefanovic, J. Winter, *Plasma Sources Sci. Technol* **15** (2006) 18.
- [24] I. Stefanovic, J. Berndt, D. Maric, V. Samara, M. Radmilovic-Radjenovic, Z.L. Petrovic, E. Kovacevic, J. Winter, *Phys. Rev. E* **74** (2006) 026406.

6 *Caractérisation des dépôts de nitrures de carbone amorphes hydrogénés élaborés par PECVD*

6.1. Introduction

L'étude théorique entreprise par Liu et Cohen [1] prédisait l'existence d'une structure cristalline du C_3N_4 dont les valeurs du module de compressibilité et de la dureté égalent ou voir même dépassent celles du diamant. Cette étude a engendré des recherches considérables dans le but de synthétiser cette hypothétique phase. Malgré cet acharnement, aucune d'entre elles n'a réussi à produire franchement la phase cristalline $\beta-C_3N_4$ [2, 3]. Néanmoins, nombre de ces expériences ont réussi à produire du nitrure de carbone amorphe ($a-CN_x:H$). Ce matériau présente des caractéristiques fort intéressantes à l'instar de leurs propriétés tribologiques très prometteuses [4] ou encore comme de sérieux candidats pour les dispositifs électroluminescents [5, 6]. De plus, les nitrures de carbone amorphe ont été utilisés avec succès comme revêtement pour disques durs et têtes de lecture magnétiques [7].

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de la caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des films minces de nitrure de carbone amorphe

hydrogénés élaborés en faisant varier deux paramètres de la décharge que sont la dilution du méthane et la durée d'une alternance d'allumage. Les autres paramètres (pression totale, puissance déposée et débit d'azote) étant maintenus fixes.

6.2 Conditions expérimentales

Le dépôt de couches minces de nitrure de carbone amorphe hydrogéné ($a - \text{CN}_x : \text{H}$) a été réalisé par voie PECVD à partir du mélange gazeux $\text{N}_2 - \text{CH}_4$ excitée par une décharge RF à couplage capacitif. La décharge fonctionne en mode pulsé par alternance de temps d'allumage (T_{ON}) et d'extinction (T_{OFF}). La description du réacteur plasma de même que les différents systèmes d'alimentation a été largement abordée au chapitre 2. Différents films ont été obtenus en faisant varier le taux de dilution du méthane et la durée d'une alternance d'allumage (T_{ON}). Ces valeurs sont comprises dans les intervalles 1–4 sccm et 1–10 s respectivement. Les autres paramètres de contrôle de la décharge que sont la pression totale, la puissance déposée et le débit d'azote ont été maintenus constants. Les valeurs choisies pour ces paramètres sont de 0.9 mbar, 30 watt et 43.5 sccm respectivement. Pour les mêmes conditions expérimentales, nous disposons de deux échantillons élaborés en même temps. L'un a été obtenu en déposant le substrat sur l'électrode RF (échantillon polarisé) alors que le second substrat est disposé à même l'électrode à la masse (non polarisé).

6.3 Résultats et discussions

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est largement utilisée pour étudier les différentes liaisons possibles des atomes d'hydrogène (H), d'azote (N) et de carbone (C) dans les couches minces de $a - \text{CN}_x : \text{H}$. Cependant, l'identification des bandes d'absorption ainsi que les différentes liaisons chimiques n'est pas sans difficulté à cause notamment du fait que les atomes de carbone et d'azote présentent de nombreuses configurations de liaison telles que les sp^3 (C–N), sp^2 (C=N) et sp^1 (–C≡N et –N≡C) [8]. Notons que des études [9 – 10] ont souligné la forte ressemblance entre les spectres infrarouges des films minces de nitrures de carbones et les particules poussières formées dans les plasmas d'hydrocarbure à forte proportion d'azote (~ 90%). Sachant que la concentration d'azote dans notre mélange gazeux est dans cet ordre de grandeur, nous

avons de ce fait exploité les études antérieures relatives à la spectroscopie IR des tholins dans l'interprétation de nos spectres.

6.3.1 Les principales bandes des spectres IR des $a-CN_x:H$

Tous les spectres infrarouges des couches minces de nitrure de carbone amorphe hydrogénés que nous avons élaborées présentent des caractéristiques communes autour de certaines fréquences : liaisons N-H ($3200 - 3500\text{ cm}^{-1}$), liaisons C-H ($2800 - 3100\text{ cm}^{-1}$), des triples liaisons et des doubles liaisons cumulatives telles que $C \equiv N$ et $-N = C = N -$ ($2000 - 2300\text{ cm}^{-1}$), des vibrations de courbure de NH_2 (1600 cm^{-1}), des doubles liaisons $C = N$ et $C = C$ ($1500 - 1650\text{ cm}^{-1}$) et enfin des vibrations de courbure des liaisons C-H ($1375 - 1465\text{ cm}^{-1}$) figures 6.1.

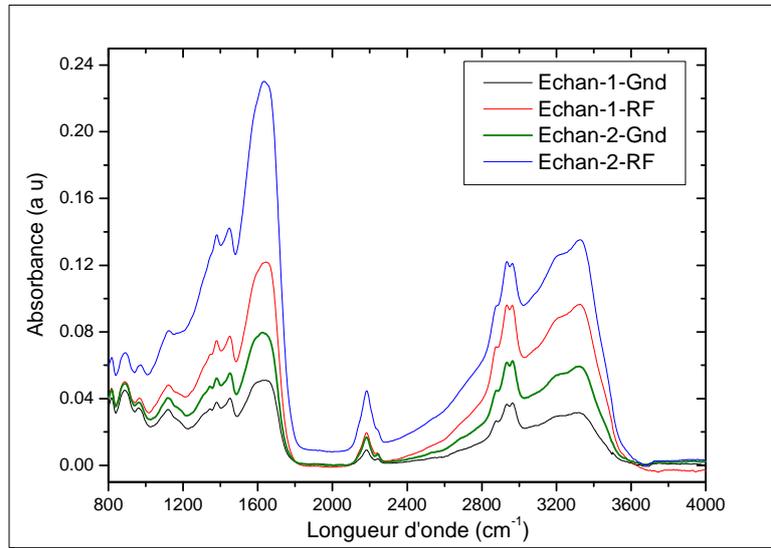


Figure 6.1 : Spectre IR des films de $a-CN_x:H$ élaborés par plasma RF de N_2-CH_4 (95 % : 5%). Les conditions expérimentales sont : puissance totale = 30 watt, $T_{ON} = 10\text{ s}$ (Echan-1) et = 5 s (Echan-2).

-RF et -Gnd: substrats déposés sur les électrodes RF et à la masse respectivement

La première constatation concerne la forte ressemblance entre les spectres IR des films élaborés dans les mêmes conditions mais polarisés différemment. Ces spectres se distinguent uniquement par l'intensité des différentes bandes d'absorption qui est plus élevée pour les échantillons polarisés RF. Nous avons attribué cette différence à l'épaisseur de nos films. En effet des observations par MEB ont montré que l'épaisseur des films polarisés RF était supérieure à celle des films non polarisés (figure 6.2)

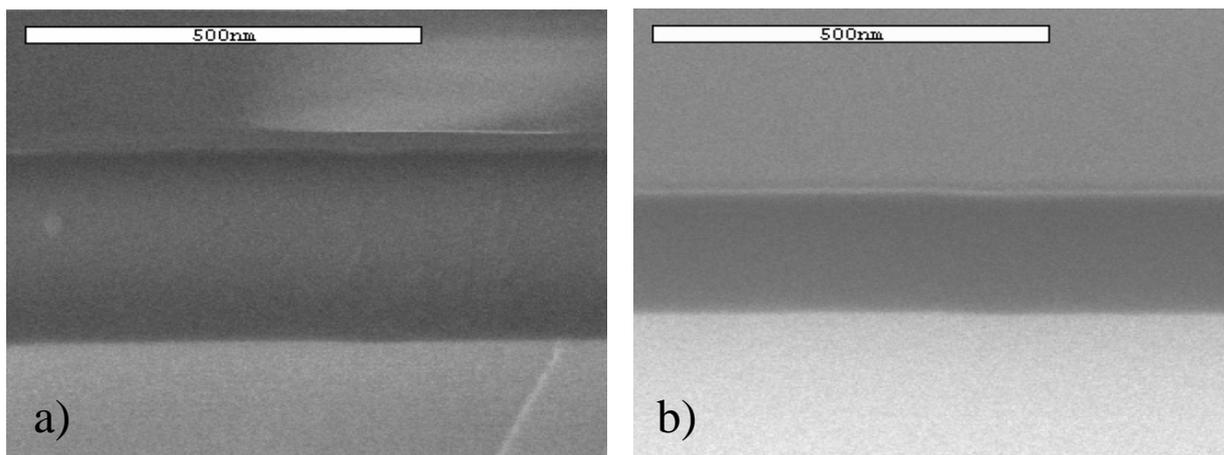


Figure 6.2 : Epaisseurs de films élaborés simultanément et dans les mêmes conditions expérimentales : a) substrat polarisé RF, épaisseur = 260 nm, b) substrat non polarisé, épaisseur = 174 nm

La très large bande d'absorption comprise dans l'intervalle $3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, observable sur la figure 6.3, suggère que les liaisons de type hydrogène, essentiellement dues aux liaisons N–H, sont prédominantes dans nos films. Ceci est d'ailleurs observé sur les spectres infrarouges des analogues de Titan [11]. Il est rapporté dans la littérature [12, 13] que deux et/ou trois pics sont observables dans cet intervalle sur les spectres infrarouges des tholins et qui sont vraisemblablement dus aux vibrations d'étirement de la liaison N–H des groupes amines. En effet, les amines primaires aliphatiques (R-NH_2) présentent deux liaisons N–H auxquelles sont associées deux vibrations d'élongation : l'une est antisymétrique ($3350 - 3400 \text{ cm}^{-1}$) tandis que l'autre est symétrique ($3360 - 3320 \text{ cm}^{-1}$). Les amines aliphatiques secondaires (R-NH-R) présentent eux aussi une vibration d'étirement de la liaison N–H autour de la fréquence 3300 cm^{-1} . Le pic d'absorption qui se situe autour de 3350 cm^{-1} , est probablement dû à l'élongation symétrique des liaisons – NH_2 ainsi qu'aux vibrations d'étirement des liaisons – NH- des amines. Le pic présent au environ de 3200 cm^{-1} est probablement attribué aux élongations des liaisons – NH- . Ce pic est décalé vers les basses fréquences à cause des interactions entre les liaisons hydrogènes [12]. Les liaisons – NH_2 , présentes dans les amines aromatiques, se caractérisent par des fréquences plus élevées que celles des amines aliphatiques [12]. Dès lors, l'épaule observé autour de 3460 cm^{-1} pourrait être attribué aux amines aromatiques.

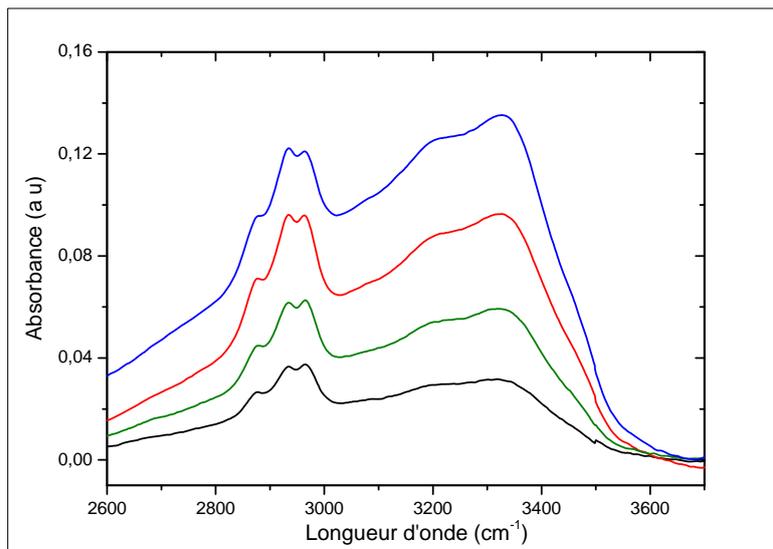


Figure 6.3 : Elargissement de l'intervalle $2600 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ du spectre IR de la figure 6.1

On observe une large bande d'absorption dans le domaine $3200 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ qui est caractéristique de nombreuses amines hétéroaromatiques secondaires. Ces amines contiennent plus d'un atome d'azote dans l'anneau aromatique. Cet élargissement de bande est imputé à la nature hydrogène des liaisons N–H ainsi qu'aux atomes d'azote non saturés des anneaux hétérocycliques [11 – 12].

Trois pics autour de 2900 cm^{-1} (figure 6.3) sont attribués aux vibrations d'étirement de la liaison C – H saturée. Les absorptions à $\sim 2960 \text{ cm}^{-1}$ et à 1460 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'étirement antisymétrique et de torsion du groupe $-\text{CH}_3$. Les absorptions ayant lieu aux environs de $\sim 2873 \text{ cm}^{-1}$ et de $\sim 1375 \text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations d'étirement symétrique et d'agitation hors plan du groupe $-\text{CH}_3$. Le pic à $\sim 2930 \text{ cm}^{-1}$ est assigné aux vibrations d'étirement antisymétrique du groupe $-\text{CH}_2-$.

La bande d'absorption située dans l'intervalle $2100 - 2250 \text{ cm}^{-1}$ a été observée aussi bien sur les films de nitrure de carbone [14 – 15] que sur les analogues de Titan [11]. Comme il a été rapporté dans les références [11, 14], cette bande d'absorption peut résulter de la contribution des triples liaisons ($\text{C} \equiv \text{N}$, $\text{N} \equiv \text{N}$ et $\text{C} \equiv \text{C}$) et des doubles liaisons cumulatives telle que ($\text{N} = \text{C} = \text{N}$). Comme on peut le remarquer sur la figure 6.4, cette bande d'absorption est constituée de plusieurs pics. N. Mutsukura [15] a proposé une décomposition de cette bande en cinq pics d'absorption (figure 6.5) centrés sur les fréquences : $2105, 2160, 2190, 2215$ et 2245 cm^{-1} .

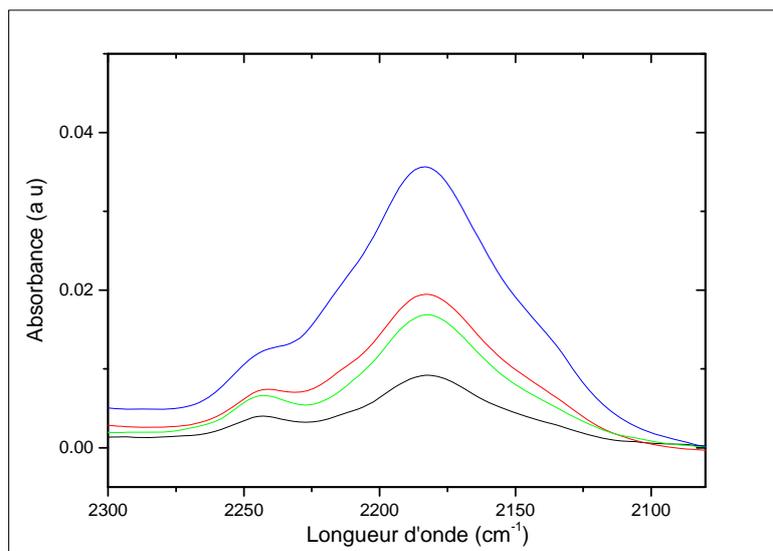


Figure 6.4 : Elargissement de l'intervalle $2050 - 2300 \text{ cm}^{-1}$ du spectre IR de la figure 6.1

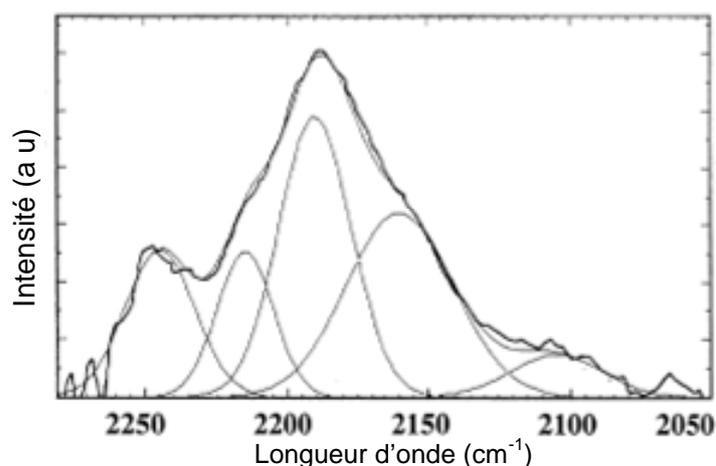


Figure 6.5 : Décomposition de la bande $2100 - 2250 \text{ cm}^{-1}$ en 5 pics de type gaussien. Les conditions expérimentales sont : Plasma RF, Pression 1 torr et 20% de CH_4 [15].

La contribution très probable des triples liaisons $\text{C} \equiv \text{N}$ et $\text{N} \equiv \text{N}$ à cette bande d'absorption a été rapportée dans plusieurs travaux antérieurs [16 – 18]. Les fréquences des différents modes de vibration d'étirement de la triple liaison $\text{C} \equiv \text{N}$ associée aux structures nitrile ($-\text{C} \equiv \text{N}$) et isonitrile ($-\text{N} \equiv \text{C}$) dépendent fortement des composés liés à ces structures. Ces pics d'absorption apparaissent vers $2250 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ et $2230 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ pour les nitriles et vers $2160 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ et autour de 2125 cm^{-1} pour les

isonitriles, et ceci lorsqu'ils sont rattachés à des molécules d'hydrocarbures et à des anneaux aromatiques respectivement. Ainsi, et selon N. Mutsukura [15] les pics associés aux fréquences 2215 et 2245 cm^{-1} seront considérés comme des contributions de nitriles alors que les pics associés aux fréquences 2160 et 2190 cm^{-1} seront attribués aux isonitriles. Il a été également rapporté que la bande centrée sur la fréquence 2180 cm^{-1} est probablement due aux nitriles conjugués [11]. En effet, la conjugaison de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ aux groupes $\text{C}=\text{C}$ réduit la fréquence de ce pic pour être comprise dans l'intervalle 2235–2215 cm^{-1} . Dans la majorité des situations, la bande de fréquence associée à la triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ se trouve élargie et renforcée par la présence de groupes conjugués. Donc, la présence de pic à 2180 cm^{-1} suggère la présence de structures conjuguées telle que $-(\text{NH}_2)\text{C}=\text{C}(-\text{C}\equiv\text{N})-$.

Concernant le pic à 2105 cm^{-1} , N. Mutsukura [15] l'attribue aux isonitriles et/ou aux triples liaisons $\text{N}\equiv\text{N}$ étant donné que les pics d'absorptions dus aux structures azotures ($-\text{N}=\text{N}\equiv\text{N}$) apparaissent généralement vers les fréquences 2090–2120 cm^{-1} . Cependant, ce pic est peut évident sur nos spectres.

Les pics d'absorption vers 1600 cm^{-1} (figure 6.6) sont probablement produits par : (1) les vibrations de cisaillement de la molécule NH_2 (amines primaires) et/ou (2) les aromatiques, et/ou (3) les groupes $\text{C}=\text{N}$, et/ou les doubles liaisons ($\text{C}=\text{C}$) des alcènes conjuguées aux phényles ($\text{C}=\text{C}-\text{Ph}$) ou aux nitriles ($\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$) [11]. Les amines primaires ($-\text{NH}_2$) présentent également une bande d'absorption très forte dans la région 1620–1565 cm^{-1} . L'étirement de la liaison $\text{C}=\text{C}$ des alcènes se fait à des fréquences comprises entre 1680 et 1635 cm^{-1} . Des groupes tels que les azométhines ($\text{C}_2\text{C}=\text{N}-$), les guanidines ($\text{N}_2\text{C}=\text{N}-$) et les azines ($>\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}<$) présentent tous des vibrations de la liaison $\text{C}=\text{N}$ autour de 1600–1670 cm^{-1} [18]. Ainsi, le pic situé vers 1630 cm^{-1} suggère la présence simultanée des liaisons $\text{C}=\text{N}$ et $\text{C}=\text{C}$ ainsi que les triples liaisons $\text{C}\equiv\text{N}$, les amines primaires et les phényles.

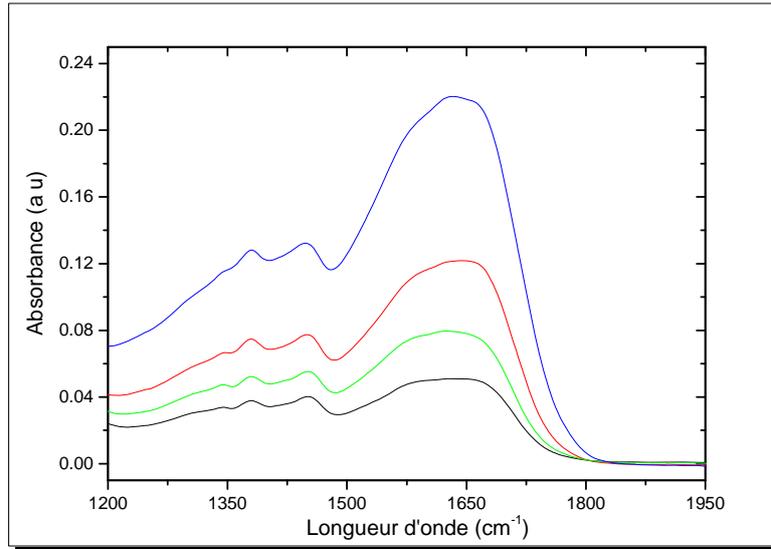
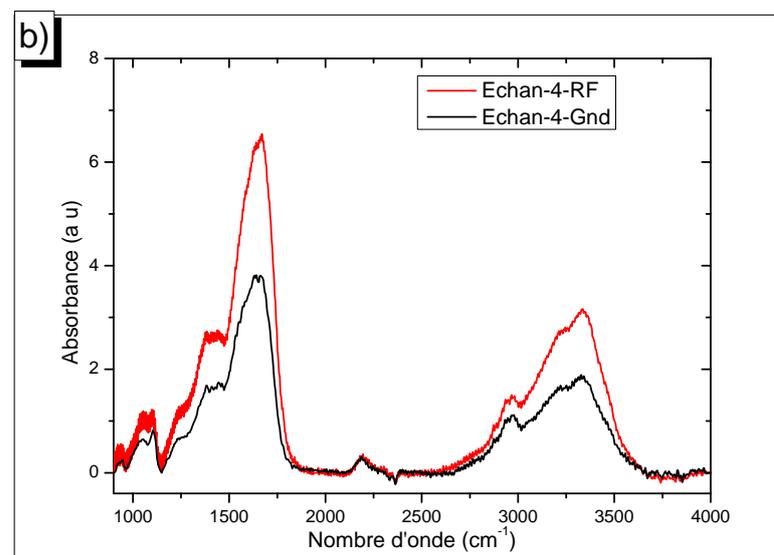
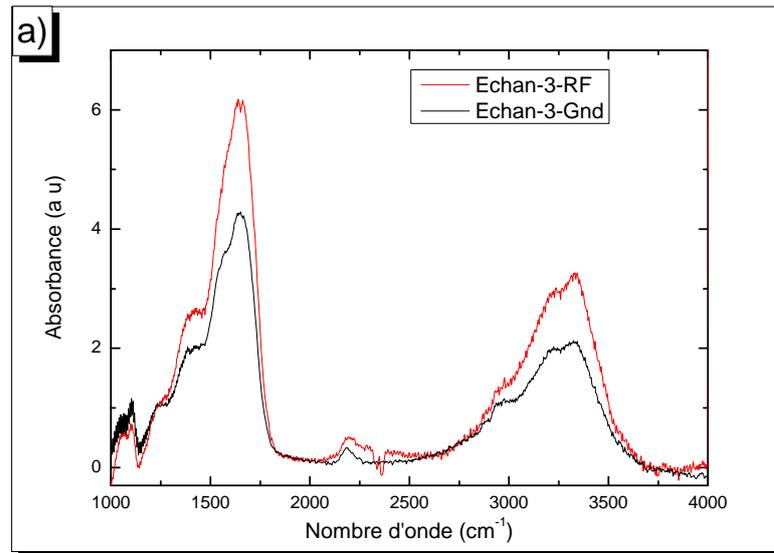


Figure 6.6 : Elargissement de l'intervalle 1200–1950 cm^{-1} du spectre IR de la figure 6.1

6.3.2 Influence du débit de méthane

Sur la figure 6.7 est représenté les spectres infrarouges des nitrures de carbone amorphe hydrogéné obtenus en faisant varier le débit de méthane dans la décharge tout en maintenant constant les autres paramètres que sont la pression, la puissance et la durée d'une alternance d'allumage (T_{ON}). La bande d'absorption qui apparaît vers 2340 cm^{-1} est imputée à la présence du CO_2 dans le spectromètre et qui n'a pu être corrigée par le signal de fond (background). Comme on peut le constater sur la figure 6.7, lorsque la concentration de méthane dans le plasma augmente, l'intensité des bandes $3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ et $1500 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ diminue (très visible sur les substrats déposés sur l'électrode à la masse), alors que l'intensité de la bande $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ augmente. Cette diminution d'intensité des deux premières bandes citées suggère de les attribuer aux composés liés aux atomes d'azote. La bande d'absorption $3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ est identifiée comme étant la vibration d'étirement de la liaison $\text{N}-\text{H}$, associée aux deux composés : $-\text{NH}-$ et $-\text{NH}_2$. La bande d'absorption $1500 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ est probablement attribuée aux vibrations d'étirement de certaines doubles liaisons telles que $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{N}$ et aux vibrations de courbure des simples liaisons $\text{N}-\text{H}$. Il a été observé [15] que l'intensité de cette bande est très faible pour des films préparés avec du méthane comme seul gaz plasmagène. Par suite, cette bande d'absorption est plus probablement associée aux

vibrations C=N et/ou N-H. La bande d'absorption 2800–3000 cm⁻¹ est identifiée comme étant des vibrations d'étirement des liaisons C-H saturées. En effet, cette bande est fréquemment observée sur les spectres IR des films de carbone amorphe de type DLC (Diamond-Like Carbon) [19].



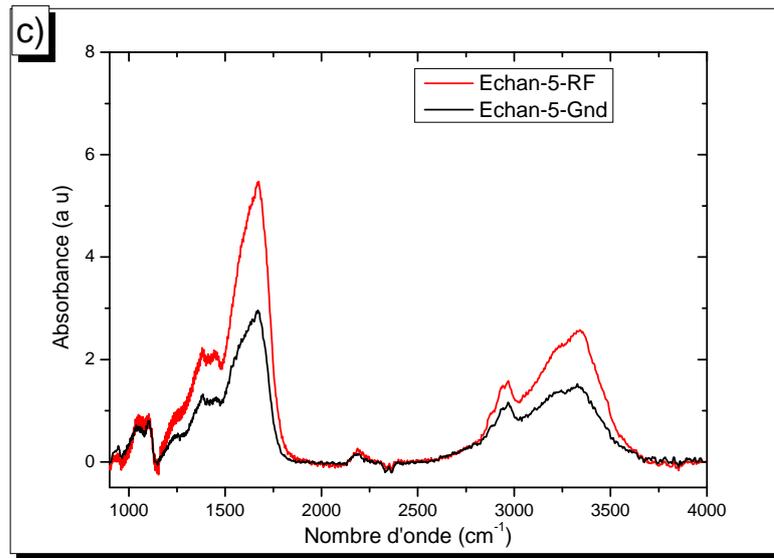


Figure 6.7 : Spectres IR des films de $a-CN_x:H$. Les conditions expérimentales sont : Puissance totale = 30 watt, pression totale = 0.9 mbar, $T_{ON} = 1s$, débit de méthane en sccm : (a) : 1.3, (b) : 2.3 et (c) : 4

6.3.3 Influence du temps d'allumage

Cette section est consacrée à l'étude de l'influence de la durée d'une alternance d'allumage du plasma (T_{ON}) sur la réponse infrarouge des films de $a-CN_x:H$. Comme nous l'avons constaté dans le chapitre 4, l'allumage du plasma en mode pulsé permet de contrôler la taille des particules poussières qui s'y forment. Comme il permet également de maîtriser l'élévation de la température électronique suite au changement de régime gouvernant le fonctionnement de la décharge (transition $\alpha \rightarrow \gamma'$). Sur la figure 6.8 est représenté les spectres IR des films de nitrure de carbone amorphe hydrogéné élaborés pour différents T_{ON} . Comme on peut le constater sur ces spectres, les films élaborés pour des T_{ON} compris entre 1 et 2 s présentent des spectres IR très semblables. Ce qui suggère que ses différents temps d'allumage n'induisent pas de différence sensible sur la croissance des couches minces de $a-CN_x:H$. Par contre, la comparaison des ces spectres avec ceux donnés par la figure 6.1 met en évidence une différence sensible concernant la bande d'absorption $2100-2250\text{ cm}^{-1}$. Cette bande est pratiquement éteinte pour les films élaborés avec des T_{ON} de 1, 1.5 et 2 s (figure 6.7), alors qu'elle est très visible sur les spectres des films élaborés avec des T_{ON} de 5 et 10 s (figure 6.1). Ceci permet d'envisager une probable relation (direct et/ou indirect) entre la température électronique, devenue plus

élevée par suite de la transition $\alpha \rightarrow \gamma'$ survenue dans le plasma, et la présence des triples liaisons $C \equiv N$ et $N \equiv N$ dans les films de nitrure de carbone amorphe hydrogéné.

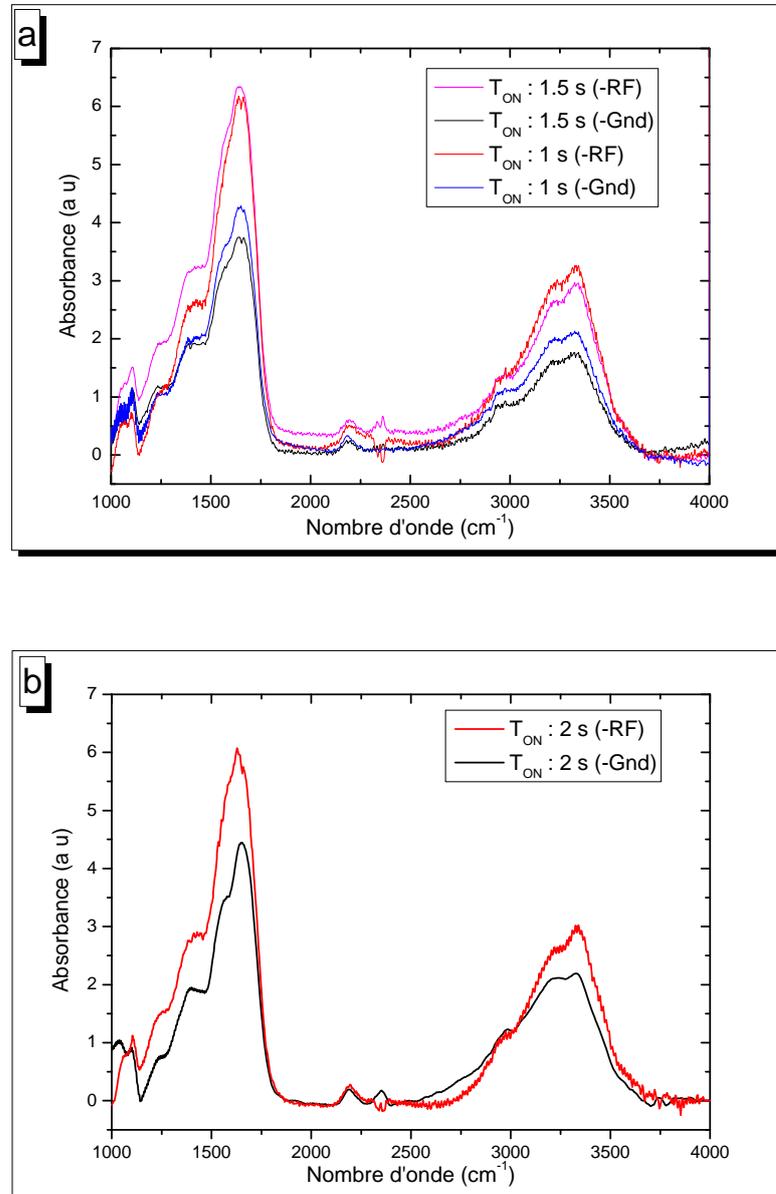


Figure 6.8 : Spectres IR des films de $a-CN_x:H$. Les conditions expérimentales sont : Puissance totale = 30 watt, pression totale = 0.9 mbar, débit de méthane = 1.3 sccm et $T_{ON} = 1s$, 1.5 (a) et 2s (b)

6.4 Conclusion

Des films de nitrure de carbone amorphe hydrogéné ($a\text{-CN}_x\text{:H}$) ont été obtenus à partir d'un plasma de N_2/CH_4 , excité par une tension RF. Le plasma fonctionne en mode pulsé par alternance de temps d'allumage (T_{ON}) et d'extinction (T_{OFF}). La pression totale, la puissance déposée et le débit d'azote ont été maintenus fixes pour tous les films élaborés. Par contre, la dilution du méthane ainsi que le temps d'allumage étaient considérés comme des paramètres variables. Les spectres IR des films déposés, notamment ceux pour lesquels la durée d'une alternance d'allumage est relativement élevée (5 ou 10s), exhibent cinq bandes d'absorption dans les régions $3200 - 3500\text{ cm}^{-1}$, $2800 - 3100\text{ cm}^{-1}$, $2000 - 2300\text{ cm}^{-1}$, $1500 - 1650\text{ cm}^{-1}$ et $1375 - 1465\text{ cm}^{-1}$. Ces bandes d'absorption sont associées respectivement aux liaisons N-H, C-H, $\text{C}\equiv\text{N}$ et/ou $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$, $\text{C}=\text{N}$ et/ou $\text{C}=\text{C}$ et enfin C-H. La bande d'absorption située dans l'intervalle $2000 - 2300\text{ cm}^{-1}$ est composée de quatre pics d'absorptions attribués aux nitriles (2245 et 2215 cm^{-1}) et aux isonitriles (2190 et 2160 cm^{-1}). L'intensité des bandes $3200 - 3500\text{ cm}^{-1}$ et $1500 - 1800\text{ cm}^{-1}$ est inversement proportionnelle au taux de méthane dans la décharge ce qui suppose que des composés liés aux atomes d'azote en sont les responsables. Par contre, l'intensité de la bande $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ est proportionnelle au débit de méthane. Ce comportement procure de fortes raisons pour attribuer cette bande aux vibrations d'étirement des liaisons C-H saturées. En dernier lieu, nous avons constaté que l'influence du temps d'allumage d'une alternance ne se manifeste sur les couches de $a\text{-CN}_x\text{:H}$ que pour des durées supérieures à quelques secondes ($\sim 5\text{ s}$). Son influence se manifeste particulièrement sur la bande d'absorption $2100 - 2250\text{ cm}^{-1}$.

Références bibliographiques

- [1] A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Science* **245**, (1989) 841.
- [2] S. Muhl and J. M. Mendez, *Diamond Relat. Mater.* **8**, (1999) 1809.
- [3] A. Badzian, T. Badzian, R. Roy, and W. Drawl, *Thin Solid Films* **354**, (1999) 148.
- [4] Hellgren, M. P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, and J. E. Sundgren, *Phys. Rev. B* **59**, (1999) 5162.
- [5] N. Mutsukura, K. Akita, *Diamond Relat. Mater.* **9** (2000) 761.
- [6] N. Mutsukura, *Diamond Relat. Mater.* **10** (2001) 1152.
- [7] J. Robertson, *Thin Solid Films* **383**, (2001) 81.
- [8] A. Laskarakis, S. Logothetidis, M. Gioti, *Phys. Rev., B* **64** (2001) 125419-1
- [9] J. Pereira, I. Géraud-Grenier, V. Massereau-Guilbaud, A. Plain, *Thin Solid Films* **482** (2005) 226
- [10] I. Géraud-Grenier, V. Massereau-Guilbaud, A. Plain, *Eur. Phys. J., Appl. Phys.* **14** (2001) 187.
- [11] H. Imanaka, B. N. Khare, J. E. Elsila, E. L.O. Bakes, C. P. McKay, D. P. Cruikshank, S. Sugita, T. Matsui and R. N. Zare, *Icarus* **168** (2004) 344.
- [12] L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, second ed. Chapman and Hall, London. (1980) 299 p.
- [13] D. Lin-Vien, N.B Colthup, W.G. Fateley, and J.G.Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press, San Diego. (1991) 503 p.
- [14] He-Xiang, B.J. Feldman, *Solid State Commun.* **65** (1988) 921.
- [15] N. Mutsukura, K.-i Akita, *Diamond and Related Materials* **8** (1999) 1720
- [16] R.N. Jones, NRC Bulletin No. 6, Chart I & II, National Research Council, Ottawa, 1959.
- [17] R.N. Jones, NRC Bulletin No. 6, Chart V & VI, National Research Council, Ottawa, 1959.
- [18] J.R. Dyer, *Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1965.
- [19] N. Mutsukura, S. Inoue, Y. Machi, *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 43.

Conclusion générale

Le travail entrepris dans le cadre de cette thèse de doctorat porte sur la caractérisation des plasmas froids d'hydrocarbure argon/méthane et azote/méthane excités par décharge radiofréquence, et sur les dépôts de couches minces de nitrures de carbone amorphe hydrogéné.

L'utilisation de décharge plasma pour obtenir des dépôts à partir d'une phase vapeur (PECVD) par création de radicaux réactifs s'est généralisée ces deux dernières décennies dans l'industrie microélectronique (fabrication de circuits intégrés) et la mécanique (revêtement dur ou réalisation de couches minces à fortes propriétés optiques). Dans ces deux domaines, la réussite des dépôts est fortement conditionnée par la maîtrise des conditions de la décharge. D'un autre côté et pour obtenir des couches minces nanostructurées présentant des caractéristiques améliorées, il est à la fois indispensable de contrôler la taille et la densité des nanoparticules dans les matrices amorphes.

Les phénomènes de formation et de croissance de poudres (dust particles) dans les plasmas d'hydrocarbures ont été étudiés à travers la mesure in situ des évolutions temporelles

de la densité électronique, de la tension d'autopolarisation et de l'amplitude de la troisième harmonique du courant. La spectroscopie d'émission est une technique relativement simple à mettre en œuvre et permet d'avoir une estimation de l'évolution de la température électronique dans le plasma. Les microscopies électroniques à transmission et à balayage ont rendu possible la caractérisation morphologique des poudres formées en phase plasma.

La corrélation entre les différentes mesures électriques a permis d'identifier les trois phases de formation de poudres dans nos plasmas réactifs. Ces phases sont : (1) la phase de nucléation et d'accumulation qui s'initie à partir de la chute de la densité électronique, (2) la phase d'agglomération qui se manifeste à ses débuts par une variation linéaire de la l'amplitude de la 3H et enfin (3) la phase de croissance par dépôts radicalaires qui se traduit par un changement de pente dans la décroissance de la densité électronique. Durant cette phase, les particules formées, et particulièrement les plus grosses, n'occupent plus le volume de la décharge mais se localisent près des gaines. Pour des temps d'allumage suffisamment long, un comportement périodique de la décharge est observable sur les mesures électriques et qui correspond à des générations successives de poudres.

Dans le plasma azote/méthane, la formation de poudres est quasi-instantanée comparativement à la chimie argon/méthane et la voie acétylène de formation de poudres n'est pas la seule à prendre en considération. Il a également été montré que l'addition de faibles quantités de méthane ou d'argon ralentit la cinétique d'apparition de poudres et cela en étalant la phase d'agglomération.

L'évolution de la température électronique dans le plasma a permis de rendre compte de l'exaltation du champ électrique dans le volume du plasma, survenue à la suite du changement de régime de fonctionnement de la décharge.

L'analyse des clichés MEB et TEM des poudres formées a révélée que ces poudres sont de forme sphérique avec une surface relativement rugueuse. Les distributions de tailles ont montré que seule une génération de poudres a été produite pour les temps d'allumage utilisés.

Après avoir caractérisé électriquement le plasma de décharge, le travail a été extrapolé à la phase poste – décharge. Il a été procédé à la mesure de la décroissance de la densité électronique durant cette phase ainsi que la mesure des charges électriques résiduelles sur les poudres après extinction du plasma. Les mesures de densité électronique dans des plasmas post-décharges d'argon pur et d'argon / méthane (plasma complexe) ont été effectuées afin de comprendre l'influence des poudres sur les mécanismes de pertes d'électrons. Ces mesures

ont montré que la présence de poudres provoque d'abord une légère augmentation de la densité électronique à l'arrêt du plasma et qui est suivie d'une décroissance accélérée.

La dernière partie a porté sur la caractérisation ex-situ des couches minces de nitrure de carbone amorphe hydrogéné ($a-CN_x:H$), obtenus à partir d'un plasma de N_2/CH_4 . La première constatation est que les films déposés sur l'électrode RF ont une vitesse de croissance plus importante relativement à celle des films déposés sur l'électrode à la masse. Les spectres obtenus se caractérisent par la présence de cinq bandes que nous avons pu identifier en s'appuyant sur les résultats disponibles dans la littérature. L'intensité de ces bandes dépend des différents paramètres de la décharge.

En perspective, nous envisageons d'étudier l'influence de la température du gaz sur la cinétique de croissance de poudres dans notre plasma. En effet il a été montré que la température ralentit sensiblement l'apparition de poudres.

Nous envisageons également d'installer un système de réchauffement du substrat pour augmenter la diffusion en surface des radicaux et/ou des nanoparticules. Nous pourrions ainsi étudier la variation des constantes optiques des films en fonction de la température.

Enfin, il est important d'élaborer un modèle collisionnel – radiatif (CF) qu'il faudrait coupler à une analyse spectroscopique d'émission des différents niveaux d'argon, utilisé comme gaz traceur, pour une meilleure estimation de la température électronique.