Diagnostics spectroscopiques d'espèces carbonées et modélisation physico-chimique de plasmas micro-ondes dans les mélanges H2/CH4 et Ar/H2/CH4 utilisés pour le dépôt de diamant

Guillaume Lombardi

▶ **To cite this version:**

Guillaume Lombardi. Diagnostics spectroscopiques d'espèces carbonées et modélisation physico-chimique de plasmas micro-ondes dans les mélanges H2/CH4 et Ar/H2/CH4 utilisés pour le dépôt de diamant. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2003. Français. NNT : . tel-00007244

HAL Id: tel-00007244
https://theses.hal.science/tel-00007244

Submitted on 28 Oct 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ORSAY

N° D'ORDRE : 7356

UNIVERSITE PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

présentée pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES

DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

par

Guillaume LOMBARDI

Sujet : Diagnostics spectroscopiques d'espèces carbonées et modélisation physico-chimique de plasmas micro-ondes dans les mélanges H_2/CH_4 et $Ar/H_2/CH_4$ utilisés pour le dépôt de diamant

Soutenue le vendredi 14 novembre 2003 devant la commission d'examen composée de :

Mme	**A. Gicquel**	**Directrice de thèse**
M.	**K. Hassouni**	**Examinateur**
M.	**J. Perrin**	**Rapporteur**
M.	**J.M. Rax**	**Examinateur**
M.	**J. Röpcke**	**Examinateur**
M.	**N. Sadeghi**	**Rapporteur**

Ce travail de thèse a été réalisé au **L**aboratoire d'**I**ngénierie des **M**atériaux et des **H**autes **P**ressions

CNRS LIMHP – UPR 1311 – Université Paris XIII Nord
99, avenue J.B. Clément, 93430 Villetaneuse

REMERCIEMENTS

Je tiens dans un premier temps à remercier les directeurs successifs du LIMHP, A. Gicquel puis J.F. Bocquet, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire pour y effectuer ce travail de thèse.

J'exprime ma gratitude envers les membres du jury,

M. N. Sadeghi (LSP-Grenoble), rapporteur, pour sa relecture particulièrement assidue du manuscrit. Il m'a fait profiter de sa grande maîtrise de la spectroscopie au travers de nombreux échanges par téléphone et courriers électroniques, qui ont permis d'améliorer le manuscrit.

M. J. Perrin (Air Liquide, LPTP-Palaiseau), rapporteur, qui malgré un agenda plus que chargé, a su trouver le temps de critiquer de manière constructive ce travail.

M. J. Röpcke (INP-Greifswald), venu tout droit d'Allemagne m'écouter disserter dans la langue de Molière.

M. J.M. Rax (LPTP-Palaiseau), qui par ses questions, commentaires et remarques a orchestré la soutenance. Merci également pour la qualité des enseignements dispensés en DEA de Physique des Plasmas.

Mme A. Gicquel (LIMHP-Villetaneuse), ma directrice de thèse, pour m'avoir encadré et guidé durant mon stage de DEA et mes trois années de thèse. Merci pour la liberté qu'elle m'a laissé, ainsi que la confiance dont elle a toujours fait preuve à mon égard. Merci de m'avoir fait voyager, que ce soit par le biais de congrès enrichissants ou de collaborations fructueuses. J'ai également particulièrement apprécié son investissement pour les nombreuses relectures du manuscrit et les préparations de l'oral, qu'elle a grandement contribué à améliorer par ses remarques et conseils toujours pertinents. Merci enfin pour sa participation active aux manips à l'INP, que ce soit pour le transport de matériel ou encore la phase expérimentale proprement dite.

M. K. Hassouni (LIMHP-Villetaneuse), mon co-directeur de thèse "officieux", plus connu sous le nom de "coach". Merci de m'avoir initié avec brio à la science subtile de la modélisation des plasmas, grâce à des centaines d'heures passées ensemble face d'abord à une feuille de papier puis un écran d'ordinateur, de préférence le soir après 20 h, le week-end, ou autour du 15 août. Pourvu qu'il m'en reste quelque chose ! Malgré ses activités de recherche nombreuses et variées, il a toujours su trouver le temps de me secourir, avec un flegme finalement très britannique lorsque les codes refusaient désespérément de faire ce que l'on attendait d'eux. Merci, bien-sûr, pour ses relectures du manuscrit, et la pertinence des corrections apportées. Merci également d'avoir fait tomber un mythe : oui, la vitesse est bien limitée sur certaines autoroutes allemandes. Il en sait quelque chose, ça lui a coûté 150 € d'amende en venant me chercher à Greifswald !

Il est maintenant temps de remercier mes amis et collègues du LIMHP.

Commençons par les thésards qui n'ont pas encore goûté aux joies de l'après-soutenance : honneur aux dames, merci à N. Aggadi (ou Aggadi Najia pour les intimes), bricoleuse de talent, qui a égayé (et égaye toujours) la vie du bureau 46 par son sourire à toute épreuve, même quand les manips piétinent. Bon courage pour la suite. Merci à P. Bruno, dont l'accent italien quand elle parle français en a fait craquer plus d'un (n'est ce pas FB et FM ?). Du côté des hommes, tank u verrry mouch à F. Mohasseb, alias "Francisco", le tombeur de ces dames. Après sa thèse, Francisco envisage de devenir mannequin, ou bien businessman, ou encore vendeur de téléphones portables (Aaaaaaaaallllooooo ? Kifak ?). Merci à lui pour ses histoires incroyables, ses photos de voyages et autres anecdotes croustillantes, mais surtout pour sa gentillesse et son dévouement quand on avait besoin d'un coup de main. Yalla bon courage aussi pour la fin de thèse. Salut amical aussi à A. Tallaire, le beau surfeur, qui n'est pas du genre à se stresser pour un oui pour un non …

Passons maintenant aux permanents. Merci à F. Silva, en particulier pour sa contribution déterminante au bon déroulement des manips en Allemagne (que de milliers de km d'autoroutes avalés au volant d'une camionnette de location avec le Bell-jar dans le coffre !). Merci à J. Achard (dit "Jojo"), spécialiste reconnu au plan international de l'électronique (entre autre), pour sa gentillesse et son humour, avec qui ma foi nous avons

bien rit (entre 07:30 et 17:00, pas une minute de plus, il a sa fille à aller chercher !). Merci à X. Duten, pour m'avoir beaucoup appris en spectroscopie d'émission et d'absorption large bande lors de mon stage de DEA, ainsi que pour son aide lors des manips UV à Greifswald. Merci également à A. Tardieu (dit "Dédé"), autre spécialiste incontestable (et incontesté) en électronique.

Je tenais par ailleurs à remercier l'ensemble du personnel du LIMHP, pour leur accueil, et la solidarité dont tous on fait preuve avant, après, ou pendant les (longs) travaux de ré-habilitation. Plus particulièrement, merci à N. Berger pour le traitement des commandes et missions (malgré les problèmes de RECA, RTM, NOUBA, et autres fantaisies de la machine administrative du CNRS) ; P. Boissinot, pour ses nombreux coups de mains, sa faculté de toujours être capable de me renseigner, et d'une manière générale pour sa gentillesse sans limite ; V. Leroux, qui m'a sauvé la vie un nombre incalculable de fois pour mes problèmes techniques d'électricité et de plomberie entre autre, et pour son dévouement.

Un remerciement spécial à F. Bénédic (plus connu sous le nom de code "Gros"), sympathique Nancéen avec qui j'ai partagé ma vie professionnelle deux années durant. Ensemble, nous avons révolutionné (si ce n'est plus) la compréhension des plasmas de synthèse de nano-diamant par des manips de spectro d'absorption de compétition. Que de bons moments passés dans le bureau, à disserter le plus sérieusement du monde sur le sens de la vie, en essayant de ne pas trop se prendre au sérieux quand-même. Merci à lui pour sa bonne humeur légendaire (!), pour ses tirades enflammées contre cette société qui nous oppresse (méchante société !), pour son soutien et son aide lors de la phase de rédaction, sa relecture attentive du chapitre V, ses critiques toujours constructives pour la préparation de l'oral. Merci également pour les services innombrables qu'il a pu me rendre tout au long de ces deux ans, et pour m'avoir raccompagné en voiture à la gare presque tous les jours !

Je tenais également à remercier quelques personnes de mon nouveau laboratoire (LPGP-Orsay), en particulier S. Pasquiers pour la liberté qu'il m'a laissé lors de la préparation de la soutenance, ainsi que M.C. Richard, pour son aide efficace dans l'organisation du grand jour.

During this thesis, I also spent several months in Germany, in the famous "Institute für Niedertemperatur-Plasmaphysik" (INP-Greifswald). I would like to thanks Dr. J. Röpcke and colleagues for the warm welcome and the kindness that always characterized their international team. I am grateful to M. Osiac, L. Mechold, G.D. Stancu, F. Hempel, A. Pipa, S. Sass, D. Gött and by extension P.B. Davies (Cambridge University, England) for the efficient job that we made all together, in France or in Germany. I also would like to thanks A. Rousseau (LPTP-Palaiseau), who helped me to discover the best restaurants of Greifswald, the numerous and delicious fishes of the Baltic-sea, and of course the wonderful dark bier from the Ost-Vorpommen land.

Un salut amical à tous les camarades de galère croisés au cours de cette épopée héroïque que représente la thèse : F. Bourg (celui par qui tout a commencé) et W. Morscheidt (LGPPTS-ENSCP), B. Kallache (LPICM-Palaiseau), et les ex-thésards issus du club des anciens du Forum Convergence de Paris 6, j'ai nommé E. Hyon, A. Momeni et R. Guéret.

Mes dernières pensées vont à mes proches et à ma famille, à qui je dédicace ce travail. Merci en particulier à mes parents pour leur soutien moral bien sûr mais aussi culinaire ! Toute ma gratitude, enfin, à Anne-Blandine, qui a supporté sans coup férir le rythme infernal imposé par ma vie de thésard, ainsi que les week-ends et les vacances sacrifiés sur l'autel de la science. Elle a fait preuve d'une patience sans limites dans ce marathon dont on ne voyait pas le bout, et a toujours été à mes côtés dans les moments difficiles. Elle a lu et relu le manuscrit, et m'a fait répéter mon oral jusqu'à ce que mort s'en suive (enfin presque ...). Heureusement que son petit compagnon Bastien a su lui remonter le moral quand il le fallait. Pour tout, merci mille fois AB.

TABLE DES MATIERES

PREAMBULE 1

I. INTRODUCTION - CONTEXTE ET OBJECTIFS DE THESE 3

I.1. Introduction 3
I.2. Pourquoi le diamant est-il un matériau exceptionnel ? 3
I.3. Le diamant synthétique : historique et principe 5
I.3.1. Les méthodes Haute Pression Haute Température (HPHT) 5
I.3.2. Les méthodes de Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD) 6
I.3.3. Principe de la synthèse du diamant métastable par procédé CVD 7
I.4. Approche scientifique développée au LIMHP pour la compréhension du procédé de dépôt de diamant assisté par plasmas micro-ondes 8
I.4.1. Objectifs 8
I.4.2. Méthodes et résultats 9
I.5. Objectifs du travail de thèse 12
I.6. Conclusion 14

II. MESURES DE DENSITES D'ESPECES CARBONEES DANS LES DECHARGES MICRO-ONDES H_2/CH_4, A L'AIDE DE SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV LARGE BANDE ET DE SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION PAR DIODES LASERS IR 15

II.1. Introduction 15
II.2. Description du réacteur micro-onde de dépôt de diamant (réacteur en cloche) 16
II.3. Position du problème sur l'analyse quantitative des espèces carbonées 19
II.4. Moyens à disposition 21
II.4.1. Matériel spectroscopique utilisé au LIMHP 21
II.4.2. Spectroscopie d'absorption 22
II.4.2.1. Principe – Loi de Beer-Lambert 22
II.4.2.2. Spectroscopie d'absorption large bande visible et UV 23
II.4.2.2.1. Montage expérimental autour du réacteur en cloche 23
II.4.2.2.2. Méthodologie de la technique de spectroscopie d'absorption large bande 25
II.4.2.3. Spectroscopie d'absorption par diodes laser IR accordables en longueur d'onde 26
II.4.2.3.1. Description d'une diode laser 26
II.4.2.3.2. Description du système IRMA 28
II.4.2.3.3. Principe de la technique d'absorption IR 29

II.4.2.3.4. Dispositif expérimental d'absorption IR autour du réacteur en cloche 30
II.4.2.3.5. Problèmes liés au caractère intégré des mesures 31
II.4.2.3.6. Une campagne expérimentale en trois étapes … 33
II.4.2.3.7. Identification et choix des raies pour les espèces analysées 34
II.4.2.3.8. Protocole expérimental 35
II.4.2.3.9. Calculs des concentrations 36
II.4.2.3.9.1. Calibrage par cellules de référence (à 300 K) 36
II.4.2.3.9.2. Description rapide du logiciel TDL Wintel® 37
II.4.2.3.10. Test de la méthodologie pour deux montages optiques 38
II.5. Cas particulier de la détection du radical méthyle (CH_3) 39
II.5.1. Historique de la détection du radical méthyle 40
II.5.2. Description du radical libre méthyle 41
II.5.2.1. Spectre d'absorption UV du radical méthyle – Système B($^2A'_1$) - X($^2A''_2$) ... 41
II.5.2.2. Spectre d'absorption IR du radical méthyle 43
II.5.3. Données spectroscopiques concernant l'absorption du radical méthyle 44
II.5.3.1. Section efficace d'absorption du radical méthyle à 216 nm 44
II.5.3.2. Forces de raies dans l'IR du radical méthyle 45
II.5.3.3. Pourquoi confronter les données spectroscopiques UV et IR ? 45
II.5.4. Comparaison des techniques d'absorption UV et IR appliquées à la détection du radical méthyle dans deux réacteurs micro-ondes basse et moyenne pressions 45
II.5.4.1. Expériences dans le réacteur plan de l'INP-Greifswald 46
II.5.4.1.1. Description du réacteur micro-onde plan de l'INP-Greifswald 46
II.5.4.1.2. Dispositif expérimental d'absorption UV autour du réacteur plan 47
II.5.4.1.3. Analyse des spectres d'absorption UV du radical méthyle 50
II.5.4.1.4. Spectre d'absorption IR du radical méthyle dans le réacteur plan 55
II.5.5. Détection du radical méthyle dans le réacteur en cloche du LIMHP 56
II.5.5.1. Analyse des spectres UV de CH_3 obtenus dans le réacteur Bell-Jar 57
II.5.5.2. Analyse des spectres IR de CH_3 obtenus dans le réacteur en cloche 59
II.5.5.2.1. Détection de la raie Q(12,12) de la bande vibrationnelle ν_2 de CH_3 59
II.5.5.2.2. Calcul de la force de raie de CH_3 Q(12,12) dans la gamme de température du réacteur en cloche 61
II.5.6. Comparaison des concentrations obtenues par absorption dans l'UV et l'IR 66
II.5.6.1. Réacteur plan (basse pression) 66
II.5.6.2. Réacteur en cloche (pression modérée) 68
II.5.7. Détection du radical CD_3 69
II.6. Conclusion 70

III. MODELISATION DES PLASMAS MICRO-ONDES H_2/CH_4 UTILISES POUR LE DEPOT DE DIAMANT 72

III.1. Introduction 72
III.2. Présentation de la problématique – Démarche adoptée 73
III.2.1. Problématique 73
III.2.2. Démarche adoptée 74
III.2.2.1. Principe du code 1 D axial 75
III.2.2.2. Principe du code 1 D radial 76
III.3. Caractéristiques physiques et chimiques des plasmas H_2/CH_4 utilisés pour le dépôt de couches minces de carbone 77
III.3.1. Caractéristiques des plasmas micro-ondes H_2/CH_4 à moyenne pression 77
III.3.2. Positionnement des plasmas micro-ondes par rapport aux autres procédés utilisés pour de dépôt de diamant 78
III.3.2.1. Principaux modèles de procédés de dépôt non micro-ondes de diamant 78
III.3.2.1.1. Réacteurs de type filament chaud 79
III.3.2.1.2. Torches plasmas à la pression atmosphérique 79
III.3.2.1.3. Interaction gaz/surface 79
III.3.2.2. Etat de l'art sur la modélisation des plasmas micro-ondes de dépôt de diamant 80
III.4. Modélisation du réacteur en cloche du LIMHP 81
III.4.1. Aspects physico-chimiques à prendre en compte 81
III.4.2. Approche développée au LIMHP pour la modélisation du réacteur en cloche - Historique 83
III.4.2.1. Différents niveaux de description adoptés pour l'étude du réacteur 83
III.4.2.2. Historique des différents modèles développés au LIMHP – Validation expérimentale 84
III.4.2.2.1. Modèle quasi-homogène 0 D 84
III.4.2.2.2. Modèle de transport 1 D axial 87
III.4.2.2.3. Modèles 2 D H_2 et 2 D "auto-cohérent" 89
III.5. Modèles de transport 1 D axial et radial H_2/CH_4 développés au cours de la thèse 91
III.5.1. Principes communs des codes 1 D axial et radial 91
III.5.2. Système d'équation du code 1 D axial 92
III.5.2.1. Equations de continuité des espèces 93
III.5.2.2. Equation de l'énergie des électrons 95
III.5.2.3. Equation d'énergie totale 96
III.5.2.4. Déroulement du calcul 97
III.5.3. Principe et hypothèses du code 1 D radial 98
III.5.4. Modèles physiques et chimiques utilisés pour les plasmas H_2/CH_4 99
III.5.4.1. Schéma réactionnel utilisé au LIMHP 100

III.5.4.1.1. Espèces chimiques prises en compte 100
III.5.4.1.1.1. Espèces hydrogénées 100
III.5.4.1.1.2. Espèces carbonées 101
III.5.4.1.2. Réactions chimiques et processus électroniques pris en compte 101
III.5.4.1.2.1. Réactions des espèces hydrogénées neutres et ioniques 101
III.5.4.1.2.2. Réactions des espèces carbonées neutres 102
III.5.4.1.2.3. Réactions des espèces carbonées ioniques 102
III.5.4.2. Calcul des constantes de vitesses de réaction électron-lourds 102
III.5.4.3. Expression des termes sources d'échange d'énergie 104
III.5.4.3.1. Terme source de transfert entre l'énergie électronique et l'énergie de vibration des espèces moléculaires ($Q_{e\text{-}v}$) 104
III.5.4.3.2. Terme source de transfert entre l'énergie électronique et l'énergie de translation-rotation des espèces lourdes ($Q_{e\text{-}t}$) 105
III.5.4.3.3. Terme source de transfert entre l'énergie électronique et l'énergie d'activation chimique ($Q_{e\text{-}X}$) 105
III.5.4.3.4. Terme source de perte par rayonnement Q_{rad} 106
III.5.4.4. Calcul des coefficients de transport et des grandeurs thermodynamiques 106
III.5.4.4.1. Coefficients de transport : conductivité thermique et diffusion 106
III.5.4.4.1.1. Coefficients de diffusion des espèces 106
III.5.4.4.1.2. Conductivité thermique 108
III.5.4.4.2. Capacité calorifique, enthalpie, entropie 109
III.5.4.5. Conditions aux limites et réactions de surface 110
III.5.4.5.1. Calcul des taux de réactions de surface 110
III.5.4.5.2. Coefficients de recombinaison 111
III.5.4.5.3. Calcul du terme de perte énergétique sur les surfaces 113
III.5.5. Détermination des couches limites - Procédure de simulation 113
III.6. Vérification de la cohérence des codes 1 D axial et radial en plasma d'hydrogène pur 115
III.6.1. Comparaison des résultats des codes axial et radial en hydrogène pur 115
III.6.1.1. Température du gaz 115
III.6.1.2. Fraction molaire d'hydrogène atomique 116
III.6.1.3. Densité et température électronique 118
III.6.1.4. Espèces ionisées 119
III.6.2. Bilan réactionnel d'un plasma d'hydrogène pur 122
III.6.2.1.1. Bilan réactionnel de l'hydrogène atomique 122
III.6.2.1.2. Bilan réactionnel des électrons 123
III.7. Conclusion 125

IV. ANALYSE DES DECHARGES MICRO-ONDES H_2/CH_4 UTILISEES POUR LE DEPOT DE DIAMANT POLYCRISTALLIN - COMPARAISON MODELE / EXPERIENCE 126

IV.1. Introduction 126
IV.2. Domaines de température d'existence des espèces carbonées 127
IV.3. Comparaison des résultats des codes axial et radial H_2/CH_4 128
IV.3.1. Profils axiaux et radiaux obtenus à basse densité de puissance (9 W.cm^{-3}) 130
IV.3.1.1. Espèces CH_x 130
IV.3.1.2. Espèces C_2H_y 130
IV.3.1.3. Ions carbonés 131
IV.3.2. Profils axiaux et radiaux obtenus à forte densité de puissance (30 W.cm^{-3}) 134
IV.3.2.1. Espèces CH_x 134
IV.3.2.2. Espèces C_2H_y 134
IV.3.2.3. Ions carbonés 134
IV.4. Comparaison des fractions molaires mesurées par absorption IR et calculées par le code radial 137
IV.4.1. Profils radiaux calculés de concentrations d'espèces carbonées 137
IV.4.1.1. Profils calculés des espèces analysées par absorption IR 137
IV.4.1.2. Moyenne des profils calculés par le code 1 D radial 140
IV.4.2. Comparaison code radial/absorption IR 141
IV.4.2.1. Effet de la densité de puissance sur les concentrations de CH_4, CH_3, C_2H_2, C_2H_4 et C_2H_6 dans un plasma H_2/CH_4 (95:5) 141
IV.4.2.2. Effet du pourcentage de méthane sur les concentrations de CH_4, CH_3, C_2H_2, C_2H_4 et C_2H_6 dans un plasma H_2/CH_4 (95:5) à 9 W.cm^{-3} 144
IV.4.2.3. Effet du pourcentage de méthane sur les concentrations de CH_4, CH_3, C_2H_2, C_2H_4 et C_2H_6 dans un plasma H_2/CH_4 (95:5) à 23 W.cm^{-3} 147
IV.4.3. Validation des hypothèses faites sur les densités d'espèces dans les bras optiques : comparaison code axial/absorption IR 149
IV.5. Description physico-chimique des plasmas H_2/CH_4 de dépôt de diamant 151
IV.5.1. Influence du pourcentage de méthane sur la fraction molaire d'hydrogène atomique et la température du gaz 152
IV.5.1.1. Influence du méthane à 9 W.cm^{-3} (25 mbar - 600 W) 152
IV.5.1.2. Influence du méthane à 30 W.cm^{-3} (110 mbar - 2 kW) 157
IV.5.2. Physico-chimie des espèces neutres dans une décharge H_2/CH_4 (95:5) à 9 et 30 W.cm^{-3} 160
IV.5.2.1. Bilan réactionnel de l'hydrogène atomique 160
IV.5.2.2. Bilan réactionnel du radical méthyle 163
IV.5.2.3. Bilan réactionnel de l'acétylène 165

IV.5.3. Analyse de la cinétique réactionnelle des décharges produites au sein du réacteur en cloche (en volume) 167
IV.5.3.1. Schéma cinétique d'un plasma H_2/CH_4 de dépôt de diamant à basse densité de puissance (9 $W.cm^{-3}$) 167
IV.5.3.2. Schéma cinétique d'un plasma H_2/CH_4 de dépôt de diamant à forte densité de puissance (30 $W.cm^{-3}$) 172
IV.5.4. Analyse du procédé de dépôt à l'interface plasma/surface 175
IV.5.5. Amélioration du procédé de dépôt : intérêt du régime pulsé 176
IV.5.5.1. Intérêt du mode pulsé pour le dépôt de diamant 176
IV.5.5.2. Etude du réacteur en cloche en mode impusionnel à l'aide d'un modèle thermo-chimique 0 D 177
IV.6. Conclusion 181

V. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES PLASMAS MICRO-ONDES $Ar/H_2/CH_4$ UTILISES POUR LE DEPOT DE DIAMANT NANO-CRISTALLIN 183

V.1. Introduction 183
V.2. Généralités sur la synthèse de diamant nano-cristallin 184
V.2.1. Effet de l'incorporation d'un gaz rare (Argon) dans les décharges H_2/CH_4 184
V.2.2. Quelques applications du diamant nano-cristallin 186
V.2.3. Description des conditions opératoires du procédé de dépôt de diamant nano-cristallin développé au LIMHP 187
V.2.4. Nécessité d'une étude spectroscopique des décharges $Ar/H_2/CH_4$ 189
V.3. Mesures préliminaires de spectroscopie d'émission des décharges micro-ondes $Ar/H_2/CH_4$ 189
V.3.1. Spectre d'émission caractéristique d'une décharge micro-onde $Ar/H_2/CH_4$ 189
V.3.2. Choix des espèces à diagnostiquer 192
V.4. Etudes spectroscopiques des espèces C_2 et CN en plasmas $Ar/H_2/CH_4$ par spectroscopie d'émission et d'absorption large-bande 193
V.4.1. Etude spectroscopique du dimère C_2 (émission et absorption) 193
V.4.1.1. Système de Mulliken de C_2 ($D^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$) – Température de rotation et densité 194
V.4.1.1.1. Introduction et dispositif expérimental 194
V.4.1.1.2. Analyse des signaux d'absorption UV du système de Mulliken de C_2 – Calcul de spectres synthétiques 196
V.4.1.1.2.1. Expression du coefficient d'absorption 196
V.4.1.1.2.2. Calcul des positions des raies rotationnelles 199
V.4.1.1.2.3. Expression du coefficient d'absorption stimulé 203
V.4.1.1.2.4. Densité de population d'un niveau rotationnel 205

V.4.1.1.2.5. Densité de population d'un niveau vibrationnel 208
V.4.1.1.2.6. Densité de population d'un niveau électronique 210
V.4.1.1.2.7. Profils des raies 210
V.4.1.1.2.8. Calcul du coefficient d'absorption 212
V.4.1.1.2.9. Courbe d'étalonnage de la température de rotation de C_2 213
V.4.1.1.2.10. Calcul de la densité de population de C_2 214
V.4.1.2. Système de Swan de C_2 ($d^3\Pi_g$ - $a^3\Pi_u$) – Température de rotation et densité 216
V.4.1.2.1. Mesure de température de rotation de C_2 Swan ($d^3\Pi_g$ - $a^3\Pi_u$) 216
V.4.1.2.2. Mesure de densité de l'état C_2 ($a^3\Pi_u$) 218
V.4.2. Etude du radical CN – Système violet ($B^2\Sigma^+$ - $X^2\Sigma^+$) – Mesure de température de rotation 221
V.5. Détermination des températures et des densités – Discussion et comparaison avec les résultats d'un modèle 0 D $Ar/H_2/CH_4$ 222
V.5.1. Température du gaz 223
V.5.1.1. Présentation des résultats expérimentaux obtenus 223
V.5.1.2. Comparaison des températures mesurées et calculées – Discussion 227
V.5.2. Densité de C_2 229
V.5.3. Expériences complémentaires : mesures de densités absolues d'espèces carbonées stables à l'aide d'absorption par diodes lasers IR 232
V.6. Conclusion 234

CONCLUSION GENERALE 236

PREAMBULE

PREAMBULE

L'étude des décharges électriques est une discipline ancienne, dont l'un des pionniers est le célèbre physicien anglais M. Faraday, dans la première moitié du 19ème siècle. Le terme "plasma" a été introduit par I. Langmuir en 1928 [Langmuir-1928], lors d'études sur les tubes à décharges contenant un gaz ionisé. Ce "quatrième" état de la matière est passé du domaine de curiosité de la nature, sorte de jouet des physiciens, à celui d'outil industriel indispensable depuis la deuxième moitié du 20ème siècle. En particulier, les applications en traitements de surfaces sont aujourd'hui très nombreuses, qu'ils s'agissent de procédés de dépôt, de gravure, ou de modification de surfaces. L'explosion de l'industrie de la micro-électronique est intimement liée aux progrès accomplis dans la maîtrise des procédés plasmas impliqués dans la réalisation de composants électroniques à base de silicium.

S'il est incontestable que le silicium et ses propriétés semi-conductrices ont changé le cours de l'Histoire, ce matériau gris fait bien pâle figure comparé au symbole de pureté et d'éternité que représente le diamant. La Nature a voulu qu'il soit possible de synthétiser ce fabuleux cristal aux propriétés remarquables à partir d'un simple mélange gazeux H_2/CH_4, porté à l'état de plasma par une excitation micro-onde. L'Homme ne s'est pas privé pour exploiter cette propriété, mais cela ne l'a pas empêché de se demander comment cela était possible ? C'est à cette question que nous avons tenté d'apporter un élément de réponse, en nous intéressant plus particulièrement à la physico-chimie ayant lieu dans ces plasmas.

Depuis une vingtaine d'années, la masse de connaissances acquise sur les phénomènes se déroulant en phase gazeuse a considérablement augmenté, notamment grâce à l'avènement d'ordinateurs (outils de modélisation) et de lasers (outils de diagnostics) toujours plus performants. C'est en effet en couplant une approche théorico-numérique et une approche expérimentale que nous serons à même de maîtriser un procédé encore mystérieux sur bien des aspects.

Ce manuscrit a pour objectif l'étude du plasma de dépôt de diamant en mettant un accent particulier sur les espèces carbonées. Il est articulé autour de trois parties :

La première partie (chapitre I) a une vocation purement introductive. Elle nous servira à positionner le contexte et la problématique rencontrée. Nous y rappellerons sur quelles bases s'appuie notre travail, qui a débuté dix ans après la création de l'équipe "diamant" au sein du LIMHP. Les objectifs de thèse y seront également définis.

La seconde partie (chapitres II, III, et IV) sera dédiée à l'étude des décharges H_2/CH_4 utilisées pour le dépôt de diamant poly-cristallin.
Les chapitres II et III serviront à présenter les outils respectivement expérimentaux et numériques mis en œuvre pour notre étude. Notre travail présente une connotation métrologique forte, et nous avons été amenés à confronter des techniques spectroscopiques d'absorption UV large bande et d'absorption par diodes laser IR pour quantifier le radical méthyle (CH_3), précurseur du diamant dans nos conditions opératoires. Il est en effet important de valider les modèles numériques développés par des comparaisons rigoureuses avec des résultats expérimentaux fiables. L'objectif est à terme de mettre au point des modèles prédictifs, qui à partir des paramètres de réglages du procédé, permettront d'estimer les caractéristiques du dépôt (texture, vitesse de croissance, …).
Le chapitre IV nous permettra de comparer nos résultats expérimentaux de densités d'espèces carbonées (CH_3, mais aussi les espèces stables CH_4, C_2H_2, C_2H_4 et C_2H_6) mesurées par absorption IR aux résultats d'un modèle décrivant la physico-chimie de la décharge étudiée. Les processus régissant la cinétique réactionnelle des espèces carbonées dans le plasma pourront alors être identifiés.

Nous présenterons dans la troisième et dernière partie du manuscrit (chapitre V) une étude spectroscopique préliminaire des décharges $Ar/H_2/CH_4$ utilisées pour le dépôt de diamant nano-cristallin. Ce mélange nouvellement introduit au laboratoire a été analysé en se reposant sur les acquis des techniques mises en œuvre dans les décharges H_2/CH_4. Il représente un élargissement du thème de recherche.

Chapitre I :

INTRODUCTION

CONTEXTE ET OBJECTIFS DE THESE

I. INTRODUCTION - CONTEXTE ET OBJECTIFS DE THESE

I.1. Introduction

Ce chapitre pose la problématique et définit le contexte dans lequel se sont déroulées les études réalisées au cours de cette thèse.

Nous débuterons par un paragraphe résumant l'intérêt du sujet, en donnant également un aperçu des applications très variées que peuvent avoir les films de diamant synthétique.

Un bref rappel historique sur les différents procédés de synthèse de diamant suivra, puis nous nous intéresserons plus particulièrement à la technique de Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD).

Dans un troisième paragraphe, nous développerons plus spécifiquement l'approche scientifique mise en œuvre au LIMHP depuis 1990 pour maîtriser le procédé CVD assisté par plasma micro-onde. Les principaux résultats de la triple approche matériau modélisation/diagnostic qui font l'originalité de l'équipe seront présentés.

Il sera alors temps de définir les objectifs de cette thèse : que restait t'il encore à faire après dix années d'études au laboratoire ?

I.2. Pourquoi le diamant est-il un matériau exceptionnel ?

Nous présentons brièvement dans ce paragraphe pourquoi la synthèse de diamant suscite tant d'intérêt. Bien entendu, les propriétés remarquables de ce matériau lui offre un panel d'applications très variées. Sans volonté d'être exhaustif, nous pouvons citer [Gicquel-1996c, Gicquel-1997, Gicquel-2001] :

(i) Les application mécaniques. Le diamant est connu pour être le matériau possédant la plus grande dureté (10000 $kg.mm^{-2}$). Il est donc utilisé pour recouvrir des outils de coupe ou

de perçage destinés à usiner les matériaux composites, également très durs, abondamment employés dans les industries automobile et aéronautique [Gielisse-1996]. Rajoutons que sa faible rugosité, une fois poli, permet d'éviter l'emploi de lubrifiants lors des opérations d'usinage, ce qui est en accord avec les impératifs écologiques de nos sociétés modernes.

(ii) Les applications optiques. Le diamant est transparent dans une large gamme de longueurs d'onde, de l'UV à l'IR lointain, mais aussi dans les X et les rayonnements hyperfréquences. Sa dureté maximale et son inertie chimique sous environnement sévère (haute température, milieu corrosif ou radioactif) en font un matériau de choix pour les applications de fenêtres optiques dans les domaines spatiaux, nucléaires et militaires [Koidl-1992]. Seuls les budgets importants alloués à ces secteurs d'activités permettent d'outrepasser les coûts gigantesques de production de telles fenêtres. En effet, entre 200 et 2000 µm de diamant de qualité "optique" sont nécessaires. Plusieurs mois de dépôt sont donc requis, sans compter la longue et coûteuse opération de polissage. Des dispositifs optiques ne sollicitant que des films minces (< 10 µm) sont également développés, tels que des polariseurs [Chardonnet-1996] et des masques de lithographie par rayons X [Koidl-1992].

(iii) Les application thermiques. A température ambiante, le diamant de qualité "optique" possède une conductivité thermique de 20 $W.cm^{-1}.K^{-1}$, soit quatre fois celle du cuivre. Combiné à un faible coefficient d'expansion thermique et une grande résistance électrique, les applications de drains de chaleur pour circuits intégrés s'offrent tout naturellement au diamant [Plamann-1994].

(iv) Les applications électroniques. C'est dans ce domaine que le diamant possède le plus d'applications, mais il doit être de très haute qualité (grande pureté cristalline). Ce matériau est un semi-conducteur à grand gap (5.5 eV), ce qui permet de l'utiliser à haute température (jusqu'à 500°C), et le rend peu sensible aux bruits générés par les hautes fréquences. De nombreux dispositifs peuvent être réalisés, tels que les transistors à effet de champ [Pang-1995], les "photo-switches" (interrupteurs sensibles à un rayonnement UV) [Aikawa-1994], les détecteurs de particules ou de rayonnements énergétiques [Foulon-1998], mais aussi les filtres à ondes acoustiques de surface (grâce à la grande vitesse de propagation du son dans le diamant, environ 18000 $m.s^{-1}$) [Shitaka-1994]. Aujourd'hui, les applications visées au LIMHP concernent l'électronique de puissance, en particulier les convertisseurs haute tension.

I.3. Le diamant synthétique : historique et principe

La composition chimique et la structure du diamant sont connues depuis la fin du 18ème siècle. En 1772, Lavoisier montra que le diamant s'évapore à haute température. Par dissolution des produits de combustion du diamant dans du lait de chaux, il obtint la formation de carbonate de calcium, comme avec le charbon. En 1797, S. Tennant montra que les masses de carbonate de calcium sont totalement identiques, qu'il s'agisse du diamant ou du graphite. Il découvrit ainsi que le diamant n'est qu'une forme cristallisée du carbone. Cela fut confirmé plus tard grâce à la découverte des rayons X.

I.3.1. Les méthodes Haute Pression Haute Température (HPHT)

A partir de l'analyse des propriétés et des conditions géologiques de formation des cristaux naturels, le chimiste français Moissan eut l'idée en 1890 d'utiliser des températures et des pressions élevées, associées à l'emploi d'un solvant métallique (fer) du carbone, pour synthétiser du diamant par effet de trempe brutale du métal fondu saturé en carbone. Le concept est de reproduire en laboratoire les conditions qui prévalaient il y a deux milliards d'années dans les profondeurs du manteau terrestre supérieur, là où le diamant naturel a pris naissance. Ces conditions extrêmes permettent une cassure puis un ré-arrangement des liaisons carbone-carbone, de sp^2 (graphite) vers sp^3 (diamant), le fer servant à réduire l'énergie nécessaire pour casser les liaisons fortes.

Il fallut attendre 1954 pour que la synthèse de diamant voit réellement le jour. Une équipe de la *General Electric* dirigée par F.P. Bundy [Bundy-1955] mit au point une méthode de croissance à Haute Pression (7 GPa) et Haute Température (1600°C), en perfectionnant une presse hydraulique inventée en 1941 par le prix Nobel de physique Bridgman. Ces premiers diamants synthétiques étaient de petite taille. Le procédé a depuis été amélioré, notamment grâce à l'ajout de catalyseurs. Des macro-cristaux de plusieurs carats (1 carat = 0.2 g) sont aujourd'hui produits couramment pour des applications en électronique, par exemple par les Japonais (*Sumitomo Electric*), les Américains (*General Electric*) ou les Sud-Africains (*De Beers*), ces derniers détenant le record du plus gros cristal, avec une pierre de 34 carats.

Malgré la faible vitesse de croissance des techniques HPHT (~ 1 $mg.h^{-1}$ en moyenne pour des tailles de grains comprises entre 50 et 1000 μm) et les coûts encore importants, la concurrence du diamant artificiel vis-à-vis du diamant naturel est de plus en plus importante, notamment pour les abrasifs.

I.3.2. Les méthodes de Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD)

Les techniques HPHT ne sont pas le seul moyen de synthétiser du diamant. Bridgman a postulé au milieu des années 1950 l'existence d'une zone métastable de cristallisation du diamant, à basse pression et à température modérée (10-100 mbar, 700-900°C). W.G. Eversole d'*Union Carbide* réussit en 1952, en décomposant thermiquement du méthane en présence d'hydrogène, à déposer des atomes de carbone sous forme de couches polycristallines à liaisons sp^2/sp^3 (procédé breveté en 1958) [Eversole-1958]. Le taux de croissance était cependant très faible (0.001 $\mu m.h^{-1}$) et la production de graphite résiduel très importante et pénible à éliminer, si bien que les Américains abandonnèrent progressivement ces recherches. Un succès identique fut acquis à la même époque (1956) par Deryaguin et Spitsyn, de l'Institut de chimie physique de Moscou [Spitsyn-1956].

L'obstination et le désintéressement financier permirent aux Soviétiques d'accroître, en vingt ans, la vitesse de croissance d'un facteur mille et d'obtenir du diamant sous forme pure grâce à l'emploi d'hydrogène atomique en tant que solvant du graphite résiduel. Leurs travaux, publiés en anglais en 1981 (datant de 1974 à 1977) indiquaient le succès de la croissance homo-épitaxiale (diamant sur diamant) d'un film mono-cristallin à une vitesse de croissance raisonnable [Spitsyn-1981]. Les chercheurs japonais du NIRIM (National Institute of Research in Inorganic Materials), qui eurent vent de ces résultats, se lancèrent dans l'aventure. Ainsi, S. Matsumoto a mis au point en 1982 une technique de dépôt de couches minces CVD assisté par filament chaud (HFCVD pour "Hot Filament CVD"). Elle consiste en une dissociation thermique d'un mélange H_2/CH_4 (sous une pression comprise entre 10 et 100 mbar) au voisinage d'un filament réfractaire chauffé par effet Joule vers 2000°C [Matsumoto-1982]. Un an plus tard, le japonais M. Kamo proposa la technique CVD assisté par plasma micro-onde (MPACVD pour "Microwave Plasma Assisted CVD"), dans des mélanges et conditions similaires à ceux utilisés en HFCVD [Kamo-1983]. La dissociation des espèces est dans ce dernier procédé assurée par l'excitation électromagnétique. Ces deux techniques modernes ont été à l'origine d'une véritable explosion de la thématique de recherche sur la synthèse de films de diamant, depuis le milieu et à la fin des années 1980 respectivement aux Etats-Unis puis en Europe.

Aujourd'hui, on dénombre une trentaine de techniques CVD différentes, conduisant à des vitesses de dépôt de 0.1 à 100 $\mu m.h^{-1}$, de qualité ajustable suivant l'application visée. En plus des procédés assistés par filament chaud et plasma micro-onde, nous pouvons citer d'autres techniques plasmas [Gicquel-1996c] : radio-fréquence (RF) ou Résonance Cyclotronique Electronique (ECR) pour la basse pression ; torche RF ou arc continu (DC) pour la pression atmosphérique. Les flammes à combustion oxyacéthylénique peuvent également être utilisées.

Le diamant CVD produit dans des conditions dites "métastables" peut être obtenu sous forme de films, fibres, ruban, poudre, ce qui constitue un énorme avantage sur le diamant naturel ou le diamant HPHT.

I.3.3. Principe de la synthèse du diamant métastable par procédé CVD

Quelque soit la méthode d'élaboration adoptée, le principe de base de la synthèse de diamant CVD métastable est identique. En voici les grandes lignes [Gicquel-1996c, Gicquel-1997] :

A température ambiante et pression atmosphérique, bien que la forme stable du carbone soit le graphite, l'enthalpie de formation du diamant n'est supérieure à celle du graphite que de 0.016 eV, mais avec une barrière d'activation élevée pour le changement de phase (3.545 eV). La probabilité de formation du graphite à partir d'une pluie d'atomes ou de radicaux est donc bien plus importante que celle du diamant. Cette probabilité est directement reliée à une grandeur thermodynamique, la sursaturation. Cette dernière est définie comme le rapport de la pression partielle de l'espèce à déposer (C_xH_y) sur la pression partielle qu'elle aurait s'il y avait équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse et la phase condensée (graphite ou diamant). Cette sursaturation est, à pression modérée (pression atmosphérique ou moins), plus importante pour le graphite que pour le diamant. Les conditions de croissance de diamant métastable ne sont donc pas favorables du point de vue thermodynamique, dans les conditions CVD en particulier.

C'est l'hydrogène atomique qui rend cette croissance possible. En plus de sa participation dans la dissociation en volume des espèces carbonées, ces atomes jouent un rôle multiple dans le procédé de dépôt [Gicquel-1997] :

(i) Ils réagissent très fortement avec le graphite et moins fortement avec le diamant pour former des composés volatils, et constituent donc une espèce de gravure. Comme la vitesse de la réaction de gravure du graphite est beaucoup plus grande que celle du diamant (un facteur mille), la phase graphitique est consommée très rapidement [Vietzke-1991], ce qui permet à la phase diamant de voir le jour.

(ii) Ils stabilisent la surface en saturant les liaisons pendantes de la surface en croissance. Des sites de croissance ou de nucléation de type sp^3 plutôt que de type sp^2 sont alors formés ou stabilisés ce qui favorise ainsi la croissance du diamant.

(iii) Ils réduisent la taille des germes critiques en diminuant leur énergie de surface.

(iv) Ils génèrent des sites vacants à la surface du diamant en croissance. A partir de données expérimentales, on a estimé à 10000 le nombre d'atomes d'hydrogène nécessaires par atome de carbone s'incorporant à la surface. La majeure partie d'entre eux est perdue par recombinaison en volume ou recombinaison de surface sans libération de sites. Mais une partie d'entre eux participe directement à la croissance proprement dite du diamant, en libérant des sites pour la chimisorption des espèces carbonées (CH_3), par un processus de recombinaison en surface.

(v) Ils empêchent, tout comme l'hydrogène moléculaire à haute température, la formation d'hydrocarbures polycycliques aromatiques, tel que le benzène, supposés être des précurseurs de la formation des phases graphitiques.

Le résultat net des processus présentés ci-dessus conduit à l'apparition de la phase diamant sous la forme d'un film.

Des débats passionnés se sont longtemps tenus pour connaître l'identité de l'espèce carbonée précurseur du dépôt. En 1988, Frenklach propose l'acétylène [Frenklach-1988]. Plus tard, Harris puis Goodwin arrivent à la conclusion que dans les conditions de pression modérée qui nous concernent (10-200 mbar), le radical méthyle (CH_3) occupe un rôle clé dans le processus de croissance [Harris-1990, Goodwin-1993]. Cette dernière hypothèse est aujourd'hui privilégiée, car CH_3 est l'espèce énergétiquement la plus favorable à une croissance cristalline.

Un procédé de dépôt efficace devra donc d'une part produire une grande quantité d'hydrogène atomique et permettre son transport jusqu'à la surface en croissance, et d'autre part assurer une concentration optimale en surface du radical méthyle (espèce de croissance).

I.4. Approche scientifique développée au LIMHP pour la compréhension du procédé de dépôt de diamant assisté par plasmas micro-ondes

I.4.1. Objectifs

L'objectif de l'équipe créée en 1990 par A. Gicquel porte sur la mise en place d'une démarche rationnelle permettant l'étude et le développement de procédés d'élaboration de films de diamant assisté par plasmas micro-ondes H_2/CH_4 fonctionnant à pression modérée (% CH_4 < 5 %, 10 - 200 mbar). La maîtrise et le contrôle de ces procédés de dépôt nécessitent

de manière impérieuse la compréhension des processus énergétiques et cinétiques se déroulant à la surface du diamant en croissance, mais aussi dans le plasma, ce dernier ayant été jusqu'en 1990 très peu étudié.

Une relation claire entre les paramètres d'entrée du réacteur et les caractéristiques des films déposés devait impérativement être établie. Pour cela, une connaissance approfondie du milieu réactif, au niveau local, et de son interaction avec le film en croissance était nécessaire. La relation entre les paramètres globaux et les paramètres locaux peut être établie en faisant appel d'une part à l'expérience procurant des mesures de paramètres locaux, et d'autre part à la modélisation. Une fois validée expérimentalement, cette dernière permet alors de prévoir l'évolution des grandeurs locales en fonction des commandes du réacteur, et d'envisager la conception et le contrôle de réacteurs.

C'est ainsi que depuis 1990, la recherche de l'équipe s'est développée suivant trois axes menés en parallèle : (i) étude des processus de germination/croissance de films de diamant en fonction des paramètres d'entrée du réacteur, et applications des films de diamant, (ii) modélisation des plasmas et (iii) diagnostics spectroscopiques des plasmas. Les résultats et les informations provenant de ces différents aspects abordés sont confrontés de manière permanente, et c'est cette approche pluri-disciplinaire qui fait l'originalité et la force de l'équipe.

I.4.2. Méthodes et résultats

Nous présenterons au chapitre II le principe de fonctionnement des réacteurs micro-ondes mis au point en 1990 au laboratoire, et nous nous intéressons ici brièvement aux méthodes et principaux résultats de l'analyse du procédé de dépôt obtenus en 2000, au moment du début de cette thèse, suivant les trois axes définis précédemment :

(i) Des types de dépôts très variés ont été réalisés au laboratoire : films poly-cristallins minces [Gicquel-1993, Anger-1994], films mono-cristallins [Findeling-1997], films poly-cristallins épais et texturés à morphologie variable [Silva-1998, Jany-1998], , films de diamant pour la mécanique, et plus récemment films nano-cristallins. Concernant la caractérisation des films synthétisés, l'équipe bénéficie de techniques variées disponibles au LIMHP : Microscopie Electronique à Balayage (SEM en anglais), Microscopie à Force Atomique (AFM, pour mesurer la rugosité), spectroscopie Raman visible et bientôt UV (pour mesurer la qualité du film et détecter l'incorporation de graphite ou d'azote dans le film), diffractométrie par rayons X (XRD, pour l'analyse de la structure cristalline), et très prochainement Microscopie Electronique à Transmission (TEM, pour une analyse des films à

l'échelle nanométrique). Suivant la spécificité des applications des films, des techniques dédiées sont également mises en œuvre en collaboration avec d'autres laboratoires.
Si les études "matériau" ont débuté sous un aspect plus fondamental de compréhension de la germination et de la croissance cristalline, ces acquis sont aujourd'hui valorisés (en collaboration avec de nombreux laboratoires) pour des applications, notamment en mécanique, électronique et optique. Nous pouvons citer de manière non-exhaustive la réalisation de polariseurs [Chardonnet-1996], de détecteurs de rayonnement [Jany-1998], ou de dispositifs à ondes de surface [Bénédic-2003].

(ii) Nous détaillerons au chapitre III l'approche développée au laboratoire sur la modélisation des décharges. De manière très simplifiée, l'idée a été de mettre en œuvre une démarche par étapes, décrivant à des degrés croissants de complexité la réalité des plasmas utilisés pour le dépôt. La maîtrise des réacteurs ne peut passer que par une compréhension fine des phénomènes, leur description mathématique et leur intégration dans des codes de calculs permettant la gestion des phénomènes couplés et la prise en compte de différentes échelles d'espace et de temps. Un effort important a été fourni, dans un premier temps, sur la modélisation des décharges d'hydrogène pur, qu'il est indispensable de bien comprendre avant d'introduire la chimie du méthane. Des outils numériques de résolution des équations cinétiques, de l'équation de Boltzmann des électrons, des équations de transport 1 D et 2 D, et des équations de transport couplées aux équations d'évolution de champ électromagnétique, ont été mis au point. Ces outils ont permis d'estimer les ordres de grandeur de la plupart des paramètres clés du plasma (température de gaz et électronique, fraction molaire d'hydrogène atomique), et d'aider à la compréhension des phénomènes mis en jeu dans le réacteur de dépôt de diamant. Le méthane a été introduit dans un modèle 1 D diffusif afin de prévoir l'évolution des espèces carbonées en fonction des conditions opératoires le long du réacteur. Ce modèle permet une estimation des densités des espèces à la surface.

(iii) L'analyse spectroscopique du plasma a toujours été intimement liée à l'approche numérique, à des fins de validation mutuelle, et cet aspect modélisation/diagnostic constitue le centre de gravité de l'équipe. Des études de Spectroscopie Optique d'Emission (SOE) ont été réalisées au sein du laboratoire. Comme pour l'aspect numérique, les travaux ont d'abord portés sur les plasmas d'hydrogène pur.
La SOE peut être une technique puissante d'analyse des plasmas permettant d'accéder indirectement à la variation relative de densités d'espèces dans leur état fondamental, qui constituent les espèces majoritaires du plasma. Cependant, les mesures faites par SOE doivent être utilisées avec de nombreuses précautions. En effet, la spectroscopie d'émission ne donne accès qu'à des grandeurs relatives d'espèces excitées électroniquement représentant seulement une fraction molaire de 10^{-4} au maximum de la totalité des espèces. Ces espèces ne participent que très minoritairement aux processus se déroulant au sein du plasma et à l'interface plasma/surface. Extraire des informations sur les espèces dans leur état fondamental à partir

de SOE impose d'établir des relations claires entre les états excités et les espèces à l'état fondamental.

Ces corrélations ont été obtenues par l'utilisation de diagnostics laser, en collaboration avec d'autres laboratoires. Ainsi, la détection Raman Anti-Stokes Cohérente (DRASC) a été utilisée pour déterminer la température de rotation et de vibration de l'hydrogène moléculaire dans son état fondamental $H_2(X)$ (collaboration avec l'ONERA-Palaiseau [Gicquel-1994 et 1996a]). La Fluorescence Induite par Laser à Deux Photons (FIL) a permis de mesurer la température de l'hydrogène atomique (en équilibre avec la température de rotation de $H_2(X)$), ainsi que la fraction molaire relative de H dans la décharge (collaboration avec le LSP-Grenoble [Gicquel-1996b]). Cette technique a autorisé la validation de deux moyens de diagnostic par spectroscopie d'émission. Il s'agit respectivement de la mesure de température de gaz par élargissement Doppler de la raie H_α ($H(n=3 \rightarrow n=2)$) [Gicquel-1996b], et de l'actinométrie. Cette dernière, à partir d'un rapport d'intensité de raies entre H_α et la raie à 750 nm de l'argon, donne les variations relatives de population d'hydrogène atomique [Gicquel-1998].

En un point donné du réacteur (volume du plasma), les évolutions des paramètres clés ont été mesurées en fonction des conditions opératoires (température du gaz de 2000 à 3500 K, et fraction molaire d'hydrogène atomique de 1 à 30 %). Une comparaison entre les mesures SOE et par spectroscopie laser (et éventuellement des calculs) a permis de dégager des paramètres spectroscopiques fiables permettant d'optimiser et de contrôler le réacteur.

Des études en régime impulsionnel (la puissance est injectée de manière périodique dans le réacteur) ont été menées dans le cadre de la thèse de X. Duten, et ont prouvé l'intérêt de ce mode de fonctionnement pour la gestion de la thermique du réacteur et la production d'une fraction molaire d'hydrogène atomique importante [Duten-2000, Gordon-2001, Hassouni-2001, Lombardi-2003a].

L'étude spectroscopique des espèces carbonées a d'abord porté sur des mesures de température de rotation des états excités de C_2 (système de Swan ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$)) et $CH(A^2\Delta - X^2\Pi)$, qui ont été trouvées en équilibre avec la température du gaz [Breton-1997, Duten-2000]. Suite à une collaboration avec des chercheurs de l'Université de Stanford (High Gas Temperature Laboratory), des mesures de densités du radical CH_3 ont été effectuées à l'aide d'une technique de spectroscopie d'absorption large bande UV (216 nm) [Duten-2000, Cappelli-2001].

I.5. Objectifs du travail de thèse

S'il est aujourd'hui devenu courant de produire des films de diamant par MPACVD, il n'en reste pas moins que les processus physico-chimiques se déroulant au sein du plasma demeurent assez mal compris. A ce jour, les modèles de type Monte-Carlo des réactions de surface développés par des spécialistes de croissance cristalline, permettant la prédiction de la texture des films, ne tiennent pas compte des caractéristiques du milieu réactif en volume. L'objectif ultime de l'équipe du LIMHP est d'arriver au couplage de ses modèles plasmas à des modèles Monte-Carlo. L'idée est de pouvoir, à terme, prédire par simulation numérique à partir des paramètres d'entrée du réacteur, la texture, la qualité et la vitesse de croissance des films, ce qui ouvrirait des perspectives en terme d'optimisation et de conception de nouveaux réacteurs.

Pour être capable de prédire raisonnablement les caractéristiques des films et l'efficacité du réacteur, encore faut-il connaître les domaines de validité des modèles cinétiques de surface développés, ainsi que ceux des modèles qui permettent de calculer les densités des espèces clés pour la croissance des films. La validation des modèles se fait par l'étude de la phase gazeuse, à l'aide de techniques spectroscopiques. Il a en effet été montré que la densité d'hydrogène atomique à la surface du diamant (qui contrôle le dépôt) est gouvernée par son terme source dans le volume du plasma (qui dépend de la température du gaz) [Gicquel-1996a].

Nous avons présenté au paragraphe précédent les nombreux résultats obtenus par l'équipe depuis 1990, en particulier sur la caractérisation expérimentale et la modélisation des décharges d'hydrogène. C'est dans la logique de ces travaux que s'inscrit cette thèse. Notre pierre à l'édifice a été de poursuivre et d'approfondir l'étude des plasmas d'hydrogène contenant du méthane, à l'interface entre le modèle et les mesures spectroscopiques. L'analyse a porté plus particulièrement sur les espèces carbonées. Ce travail s'est toutefois déroulé en symbiose totale avec les impératifs et critères requis pour la réalisation d'applications spécifiques des films. L'analyse de la qualité d'un dépôt peut en effet être considéré comme un moyen de diagnostic du plasma.

Nous nous sommes dans un premier temps focalisé sur l'étude du radical méthyle, dont l'importance dans le processus de dépôt a déjà été soulignée. Les densités de CH_3 préalablement mesurées au laboratoire par absorption UV large bande étaient un ordre de grandeur supérieur aux résultats des modèles thermochimiques H_2/CH_4 [Cappelli-2000]. Un effort tant expérimental que numérique restait donc à fournir pour la description de la cinétique réactionnelle des hydrocarbures dans les décharges micro-ondes.

C'est dans cette logique qu'a débuté une collaboration avec le groupe de J. Röpcke, de l'Institut des plasmas hors-équilibre de Greifswald (Institut für Niedertemperatur Plasmaphysik, INP-Greifswald, Allemagne), dans le cadre d'un programme PROCOPE. L'idée était de mettre en œuvre une technique de spectroscopie d'absorption reposant sur l'utilisation de diodes laser IR accordables en longueurs d'onde, afin de quantifier les espèces carbonées dans la décharge. La première partie de ce travail franco-allemand a porté sur des études de spectroscopie moléculaire du radical méthyle, destinées à comparer les techniques spectroscopiques UV et IR utilisées dans les conditions réelles de dépôt de diamant. Le chapitre II de ce manuscrit est entièrement consacré à ce travail original, d'aspect assez fondamental, mais important pour pouvoir valider de manière solide les modèles.

Grâce aux mesures d'absorption par diodes lasers, quatre espèces carbonées, en plus du radical méthyle, ont pu être détectées. Il s'agit du méthane (CH_4), de l'acétylène (C_2H_2), de l'éthylène (C_2H_4) et de l'éthane (C_2H_6). La difficulté de ces expériences d'absorption IR réside dans le caractère intégré de la technique, ce qui peut poser des difficultés dans l'interprétation des résultats, en raison d'une part du caractère fortement non-uniforme en température du plasma, et d'autre part de la possibilité, pour les espèces analysées, d'être présentes hors de la zone d'intérêt (le plasma). Pour répondre à la problématique ainsi soulevée, nous nous sommes tournés vers la modélisation des profils radiaux de chacune de ces espèces. C'est cette approche qui a été en mesure de nous donner des informations précieuses sur les densités des espèces le long du chemin optique. Le chapitre III donne les détails de la procédure de développement des outils numériques.

A partir de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus, nous avons pu produire un travail de validation du modèle thermo-chimique du plasma en mélange H_2/CH_4, décrivant spatialement la physico-chimie ayant lieu dans le réacteur. Ce modèle a toutefois subit des modifications importantes notamment dans les données de cinétique réactionnelle et des coefficients de transport, ainsi que dans l'approche numérique. Une fois cette étape franchie, ce modèle permet de mieux comprendre la cinétique chimique du plasma, car il donne accès à de nombreux paramètres non accessibles à la mesure. Ces comparaisons modèle/expériences, ainsi qu'une étude détaillée des schémas réactionnels du plasma, seront présentés dans le chapitre IV.

Pour finir, les compétences expérimentales acquises en mélange H_2/CH_4 ont été utilisées pour l'analyse d'une décharge $Ar/H_2/CH_4$, introduite au laboratoire en 2000, adaptée à la synthèse de diamant nano-cristallin. Comme le précurseur de croissance présumé est le dimère C_2 pour ces films, nous avons concentré nos efforts sur l'étude de cette espèce, comme nous l'avons fait sur CH_3 pour le dépôt de diamant poly-cristallin. Le chapitre V est consacré à cette étude, dont l'objectif était d'ouvrir la thématique de recherche de l'équipe vers de nouveaux horizons.

I.6. Conclusion

Ainsi, ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité de la recherche entreprise au LIMHP, sur la compréhension globale du procédé de dépôt de diamant assisté par plasmas micro-ondes. Avant d'entrer dans le vif du sujet, et suivant l'adage qu'un dessin (ou une image) vaut mieux qu'un long discours, nous proposons sur la Figure I-1 une photographie des films superbes obtenus récemment par le groupe de P. Koidl, qui a réussi à synthétiser par MPACVD des disques de diamant jusqu'à 15 cm de diamètre [Füner-1999].

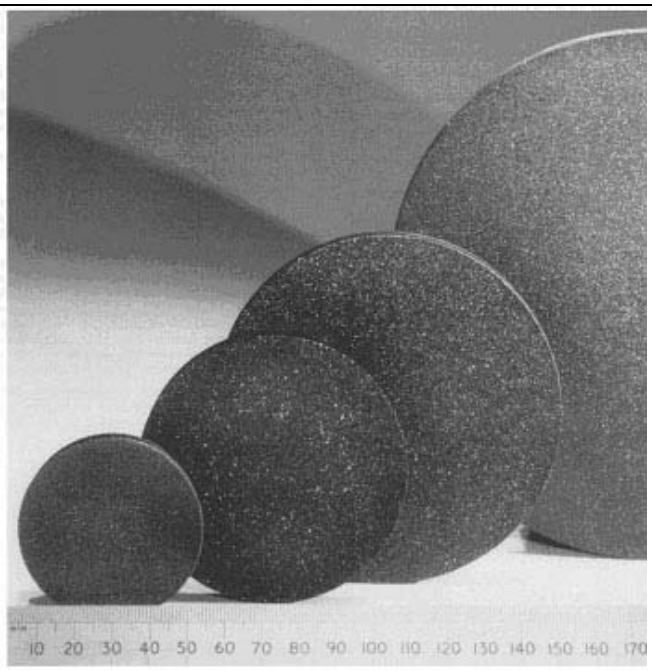


Figure I-1 : Photographies de disques de diamant jusqu'à 15 cm de diamètre obtenus par Füner *et al.* à l'aide d'un procédé MPACVD [Füner-1999]

Chapitre II :

MESURES DE DENSITES D'ESPECES CARBONEES DANS LES DECHARGES MICRO-ONDES H_2/CH_4, A L'AIDE DE SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV LARGE BANDE ET DE SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION PAR DIODES LASERS IR

II. MESURES DE DENSITES D'ESPECES CARBONEES DANS LES DECHARGES MICRO-ONDES H_2/CH_4, A L'AIDE DE SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV LARGE BANDE ET DE SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION PAR DIODES LASERS IR

II.1. Introduction

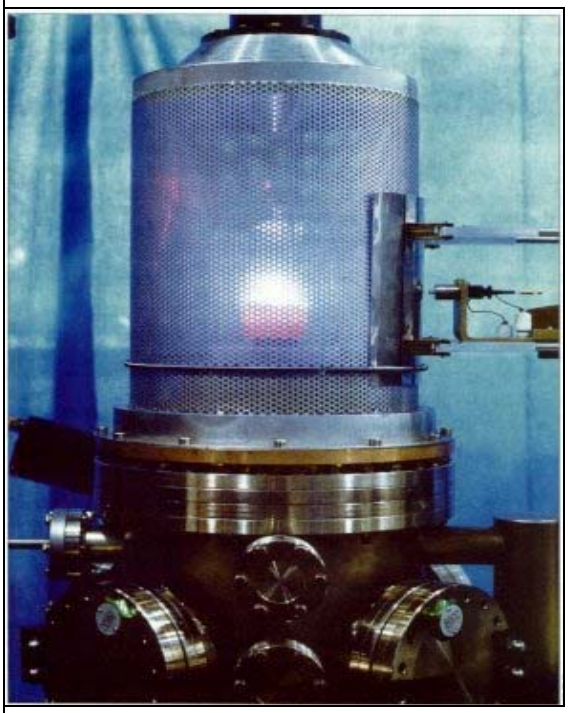
Nous débuterons ce chapitre en décrivant le réacteur de dépôt de diamant que nous avons utilisé lors de nos expériences (réacteur en cloche dit aussi "Bell-Jar").

Nous présenterons ensuite les techniques spectroscopiques que nous avons mises en œuvre pour la détection d'espèces carbonées. Il s'agit de la spectroscopie d'absorption large bande UV et visible, et de la spectroscopie d'absorption IR à l'aide de diodes lasers accordables en longueur d'onde. Le principe général de l'absorption sera rappelé, puis les montages expérimentaux mis en place détaillés. Un effort descriptif particulier sera fait pour le système IR que nous eu la chance d'utiliser, grâce à une collaboration avec le groupe du Dr J. Röpcke de l'INP-Greifswald (Allemagne). Cette plate-forme optique est unique en Europe, et est à la pointe des avancées technologiques faites ces dernières années sur les diodes lasers IR.

La troisième partie du chapitre sera uniquement consacrée au radical méthyle, espèce clé du dépôt de diamant. Suite à des difficultés expérimentales que nous détaillerons, nous avons été amenés à comparer (et ce pour la première fois) les mesures obtenues par spectroscopie d'absorption dans deux domaines de longueur d'onde très différents : l'UV à 216 nm et l'IR à 16.5 µm, dans une gamme de conditions de température et de pression large (de 1.5 mbar/1000 K à 80 mbar/3200 K).

II.2. Description du réacteur micro-onde de dépôt de diamant (réacteur en cloche)

Les plasmas utilisés au laboratoire pour le dépôt de film de diamant sont maintenus par une excitation micro-onde. Plusieurs réacteurs existent, et les premiers conçus au LIMHP sont des réacteurs en cloche de quartz, nommés réacteurs "Bell-Jar". C'est un de ces réacteurs que nous avons utilisé dans le cadre de cette thèse. Une photographie et le schéma de principe légendé du réacteur sont donnés sur la Figure II-1. L'onde excitatrice à 2.45 GHz est générée par une source SAIREM (GMP 12 KE/T ou GMP 60 KE de puissances maximales respectives 1.2 kW et 6 kW). L'onde se propage dans un guide d'ondes, puis est injectée via une antenne coaxiale dans une cavité matérialisée par une cage de Faraday. Une cloche en quartz (de diamètre 10 cm) sous pression réduite (10-200 mbar) est placée au sein de la cavité. Un régime d'ondes stationnaires est obtenu dans le réacteur, et un plasma se forme dans les ventres du champ électrique. Un porte-substrat est placé au niveau du maximum de champ, et est recouvert d'une décharge de forme hémisphérique ("boule" plasma de 5 cm de diamètre environ). La cavité étant multi-mode, la forme et la localisation de la décharge sont modifiées en fonction de la pression et de la puissance micro-onde. Par exemple, à pression constante, une augmentation de puissance conduit à une augmentation de la taille du plasma, jusqu'à la création d'une seconde boule au sommet de la cloche. Pour les différents mélanges gazeux utilisés, il convient donc de définir des couples pressions/puissance optimaux : la variable associée est la densité de puissance moyenne volumique. Elle est définie comme le rapport de la puissance micro-onde injectée sur le volume du plasma sans porte-substrat (65 cm^3). Ce paramètre important du procédé est destiné à maintenir un volume de plasma constant au dessus de l'échantillon. Ce dernier peut-être chauffé (système basse tension) ou refroidi par eau suivant la température de substrat désirée (qui est contrôlée par un pyromètre bi-chromatique).



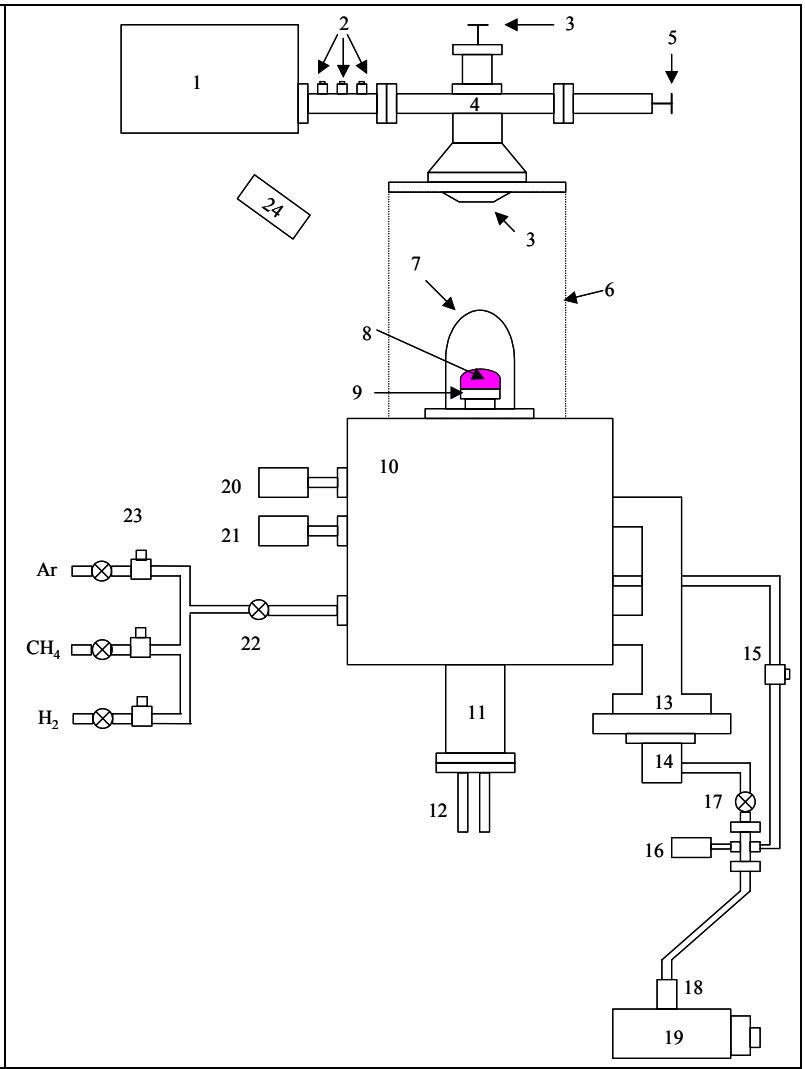


Figure II-1: Photographie et schéma du réacteur en cloche utilisé au LIMHP

1. Générateur micro-onde
2. "Stubs" ou adaptateurs d'impédance
3. Antenne, refroidie par eau
4. Guide d'onde
5. Piston de court-circuit
6. Cage de Faraday
7. Cloche en silice vitreuse
8. Plasma
9. Porte substrat chauffant ou refroidi
10. Bâti en acier inoxydable
11. Canne porte échantillon ajustable en hauteur
12. Système de refroidissement ou de chauffage du porte substrat
13. Vanne tiroir
14. Pompe turbomoléculaire
15. Servovanne
16. Jauge de pression, de type Pirani
17. Vanne
18. Filtre à particule d'alumine
19. Pompe à palettes
20. Jauge de pression de travail, de type Baratron
21. Jauge de pression, de type Penning
22. Conduite d'arrivée des gaz
23. Régulateurs de débit massique
24. Pyromètre optique bichromatique

Pour la synthèse de diamant mono- ou poly-cristallin, le mélange gazeux est majoritairement constitué d'hydrogène dans lequel est dilué une faible quantité de méthane (< 5 %). Le débit est fixé à 200 sccm.

Nous donnons dans le Tableau II-1 les conditions opératoires du réacteur en cloche (pression, puissance et densité volumique de puissance).

Pression [mbar]	**Puissance [W]**	**Densité volumique de puissance [W.cm^{-3}]**
25	600	9
32	800	12
52	1000	15
80	1500	23
110	2000	30

Tableau II-1 : Définition des densités volumique de puissance utilisées au cours de cette thèse pour les mélanges H_2/CH_4

Pour la synthèse de diamant nano-cristallin, le mélange gazeux est constitué d'une grande quantité d'argon (plus de 92 %), de quelques % d'hydrogène pour stabiliser la décharge, et de 1 % de méthane. La pression est typiquement de 200 mbar, pour des puissances variant de 500 à 800 W, suivant le rapport Ar/H_2. Nous renvoyons au chapitre V pour une description plus détaillée du procédé de dépôt de diamant nano-cristallin, étudié au laboratoire depuis 2000.

Nous définissons sur la Figure II-2 les axes suivant lesquels a été analysé le plasma. La décharge présente une géométrie axi-symétrique selon un axe "z", ayant pour origine le substrat (z = 0 cm), et pour extrémité le sommet de la cloche (z = 10 cm). Nous définissons également un axe radial "r", qui débute au centre du plasma en r = 0 cm et se termine sur la cloche en r = 5 cm.

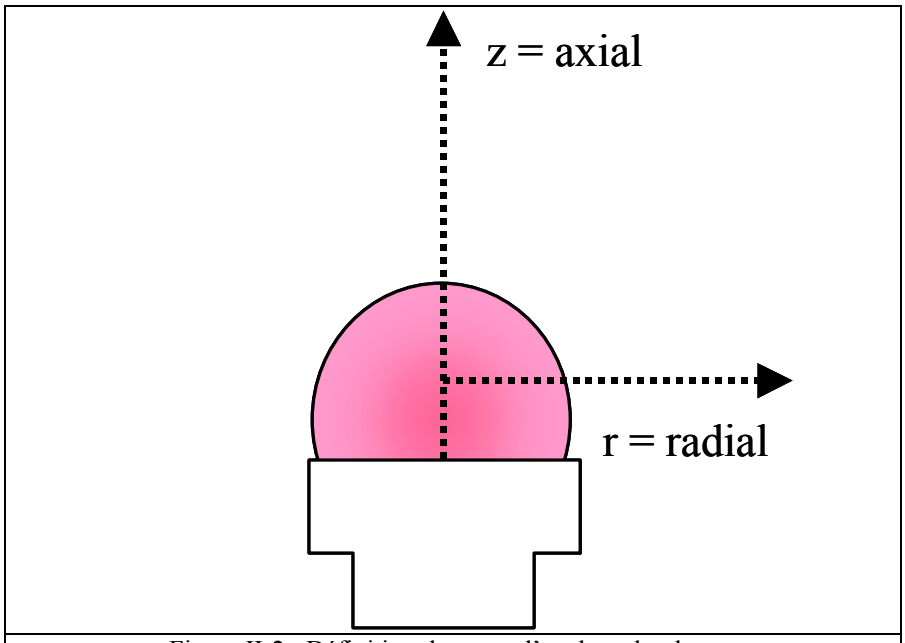


Figure II-2 : Définition des axes d'analyse du plasma
z = axial (de z = 0 cm pour le substrat à z = 10 cm au sommet de la cloche)
r = radial (de r = 0 cm au centre du plasma à r = 5 cm sur la cloche)

II.3. Position du problème sur l'analyse quantitative des espèces carbonées

Nous avons succinctement rappelé, dans le chapitre précédent, les résultats expérimentaux et numériques les plus significatifs obtenus au laboratoire, avant le début de cette thèse. Les modèles de décharges développés en hydrogène pur ont notamment été validés par des techniques spectroscopiques solides et reconnues (DRASC, FIL, mesure de l'élargissement Doppler sur la raie H_α,…). Nous avons donc une bonne connaissance de deux des paramètres fondamentaux du procédé : la température du gaz, et la fraction molaire d'hydrogène atomique.

Un travail important restait à fournir sur l'étude des plasmas d'hydrogène contenant du méthane, en particulier sur les espèces carbonées.

En effet, la première mesure de densité absolue d'une espèce carbonée dans le réacteur en cloche avait été réalisée lors de la thèse de X. Duten, sur le radical CH_3 [Duten-2000], à l'aide d'une technique d'absorption large bande UV, opérant à 216 nm. Des densités résolues spatialement avaient pu être obtenues grâce à une cloche en quartz présentant de grandes ouvertures optiques au niveau du plasma, dans des conditions opératoires de basse densité de puissance (9 et 12 $W.cm^{-3}$) [Duten-2000]. Par ailleurs, des mesures à plus fortes densités de puissance avaient été faites à l'aide d'un réacteur possédant des bras longs (25 cm pour 2 cm de diamètre) [Cappelli-2000]. Les influences du pourcentage de méthane et de la densité de puissance avaient été étudiées.

Toutefois, un désaccord significatif a été constaté entre les valeurs mesurées, et calculées par le modèle de transport 1 D H_2/CH_4 développé en 1998 [Hassouni-1998, Cappelli-2000]. Nous présentons sur la Figure II-3 une comparaison modèle/expérience du profil axial de CH_3, extraites du manuscrit de thèse de X. Duten, où l'on observe une différence d'environ un ordre de grandeur entre les densités mesurées (quelques 10^{14} cm^{-3}) et celles calculées (10^{13} cm^{-3}) [Duten-2000].

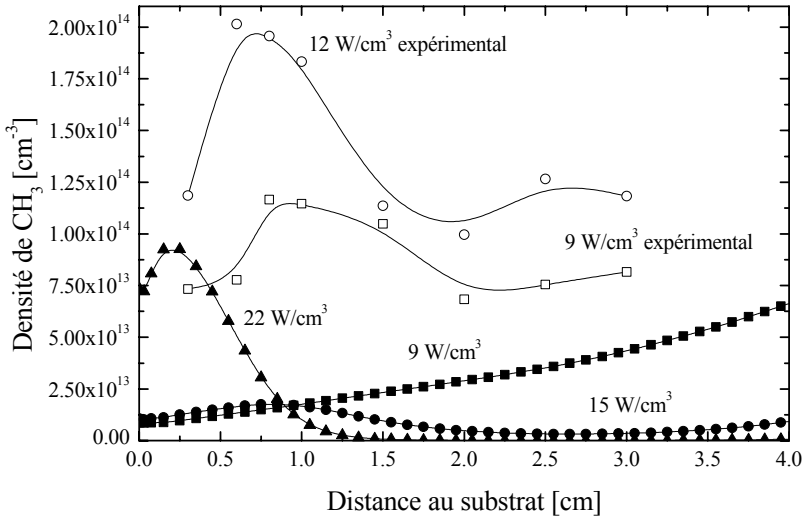


Figure II-3 : Comparaison entre les densités expérimentales et calculées du radical méthyle en fonction de la densité de puissance (graphe issu de la thèse de X. Duten [Duten-2000]).

Plusieurs explications avaient été proposées. D'abord, les grandes ouvertures optiques modifiaient la répartition des différents modes de la cavité micro-onde, et le couplage avec le plasma était en conséquence altéré. Une autre difficulté est inhérente au caractère intégré des expériences. En effet, les variations de la densité de CH_3 et/ou de la température sur le parcours optique sont une source d'erreur importante. La détermination exacte de la longueur d'absorption est elle même sujette à caution, car le radical méthyle pourrait être présent hors de la décharge. Du point de vue du modèle, des erreurs peuvent aisément être faites, car les coefficients de réactions en volume des hydrocarbures sont mal connus dans cette gamme de pression et de température. De plus, très peu d'informations sur les coefficients de recombinaison du radical méthyle sur le diamant sont par ailleurs disponibles dans la littérature.

Un effort important restait donc à fournir, tant sur le plan expérimental que sur la simulation numérique pour quantifier de manière certaine le radical méthyle dans le réacteur en cloche, et trouver une solution aux problèmes soulevés lors de la thèse de X. Duten.

C'est alors qu'a débuté une collaboration avec le groupe de J. Röpcke, de l'INP-Greifswald (Allemagne), dans le cadre d'un programme d'échange PROCOPE. Ce groupe est spécialisé dans la mesure de concentrations d'espèces stables et radicalaires dans les plasmas contenant des hydrocarbures, à l'aide de la spectroscopie d'absorption IR par diodes lasers accordables en longueur d'onde (en anglais TDLAS pour "Tuneable Diode Laser Absorption Spectroscopy"). Cette technique a été développée dans des plasmas basse pression (< 1.5 mbar), plus propices aux mesures et à la mise au point des systèmes optiques (décharges homogènes et de grandes dimensions, température modérée) que dans nos

systèmes [Röpcke-1999]. Un premier pas vers des pressions plus élevées avait été fait lors d'une étude réalisée avec A. Rousseau et X. Duten au LPGP-Orsay (Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas). Les densités des espèces CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, et surtout CH_3 avaient ainsi été mesurées dans une décharge micro-onde à ondes de surface jusqu'à 10 mbar, pour des températures de gaz atteignant 2000 K [Röpcke-2001, Mechold-2001].

La convergence d'intérêt et la complémentarité des compétences des équipes allemandes de l'INP et françaises du LIMHP étant fortes, un projet de recherche commun a été échafaudé. L'équipe allemande trouvait des moyens pour tester son système à pressions et températures élevées, et l'équipe française pouvait, en plus de quantifier CH_3 par absorption IR (au lieu d'UV), avoir accès à quatre autres espèces carbonées stables. Notre équipe avait à sa disposition un outil puissant de validation des modèles en mélange H_2/CH_4.

II.4. Moyens à disposition

Nous détaillons dans ce paragraphe les différentes techniques et les différents outils expérimentaux que nous avons été amenés à utiliser pour le diagnostic des décharges micro-ondes H_2/CH_4 et $Ar/H_2/CH_4$.

II.4.1. Matériel spectroscopique utilisé au LIMHP

Pour mener à bien une analyse spectroscopique des plasmas, deux monochromateurs de type Czerny-Turner sont disponibles au LIMHP.

Pour la spectroscopie UV, nous disposons d'un monochromateur Spex Jobin-Yvon Triax 320 de 32 cm de focale, équipé d'un réseau 1800 traits.mm^{-1} "blazé" à 400 nm (résolution maximale de 0.1 nm). La détection est assurée par un détecteur CCD UV de 128x1024 pixels (Spex Jobin-Yvon CCD 3000), qui offre une largeur spectrale de 46 nm, centrée à 216 nm.

Dans le domaine visible, nous utilisons un monochromateur Jobin-Yvon THR 1000 d'un mètre de focale, équipé d'un réseau 1800 traits.mm^{-1} "blazé" à 450 nm (résolution maximale de 0.0067 nm). La détection est assurée soit par un photomultiplicateur (Hamamatsu R2949) refroidi par effet Peltier ("cooler" Hamamatsu C659), soit par un détecteur multicanal OMA III (EG&G – Princeton Instrument) intensifié dans le rouge.

Quelques rappels sur les notations utilisées en spectroscopie atomique et moléculaire sont données en annexe du manuscrit.

II.4.2. Spectroscopie d'absorption

Au cours de ce travail de thèse, nous avons principalement mis en œuvre des techniques de spectroscopie d'absorption, de l'UV à l'IR en passant par le visible. Nous en rappelons ici le principe.

II.4.2.1. Principe – Loi de Beer-Lambert

La spectroscopie d'absorption présente l'avantage, par rapport à la spectroscopie d'émission, de donner accès aux températures et concentrations d'espèces dans leurs états fondamentaux, majoritaires dans le plasma. Une grande variété de sources lumineuses, d'éléments de dispersion, de détecteurs et de méthodes d'acquisition peut être utilisée.

Dans notre étude, nous avons mis en œuvre deux techniques d'absorption :

(i) La spectroscopie d'absorption large bande (UV et visible), avec des sources lumineuses continues au deutérium ou au mercure, qui est appliquée à des transitions électroniques d'espèces carbonées (CH_3, C_2, CN).

(ii) La spectroscopie d'absorption IR à l'aide de diodes laser accordables en longueur d'onde, qui est bien adaptée à la détection d'hydrocarbures poly-atomiques possédant de nombreux degrés de libertés (CH_3, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6).

Une expérience d'absorption est fondée sur la mesure de la décroissance de l'intensité I_0 issue d'une source lumineuse au travers d'un milieu absorbant. Elle est généralement bien décrite par la loi de Beer-Lambert (II-1) :

$$\frac{I_T(\nu)}{I_0} = e^{(-k(\nu).[X].L)} \qquad \text{(II-1)}$$

où I_T est l'intensité lumineuse transmise, ν la longueur d'onde (ou le nombre d'onde), $k(\nu)$ le coefficient d'absorption, $[X]$ la concentration de l'espèce X et L la longueur d'absorption du milieu supposé homogène.

Le principe du phénomène d'absorption sur un plasma est schématisé sur la Figure II-4:

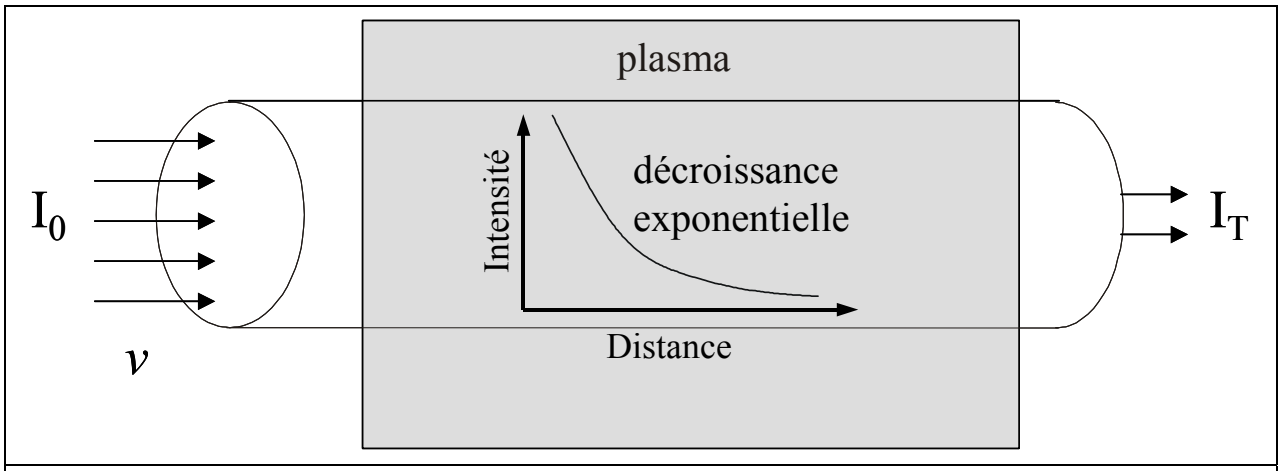


Figure II-4 : Principe de la loi de Beer-Lambert

La lumière sondant le milieu d'étude ne doit pas être trop intense pour ne pas perturber la zone sondée et éviter les effets de saturation optique [Booth-1998]. La position spectrale des raies analysées, leurs intensités et leurs profils fournissent des informations respectivement sur l'identification des espèces, leurs concentrations, et leurs températures (éventuellement la pression).

Le principal intérêt de la spectroscopie d'absorption est que les seules variations relatives d'intensité lumineuse de la source, entre l'entrée et la sortie du milieu absorbant, suffisent à remonter à la concentration absolue de l'espèce diagnostiquée.

II.4.2.2. Spectroscopie d'absorption large bande visible et UV

II.4.2.2.1. Montage expérimental autour du réacteur en cloche

Afin de compléter et d'approfondir les mesures effectuées avant cette thèse sur le radical méthyle, nous avons mis en place un montage de spectroscopie d'absorption UV large bande autour du réacteur en cloche. Ce dispositif a par la suite été élargi au domaine visible pour le diagnostic des décharges $Ar/H_2/CH_4$ (voir chapitre V).

Un schéma général du montage expérimental réalisé pour mener nos expériences d'absorption large bande est présenté sur la Figure II-5.

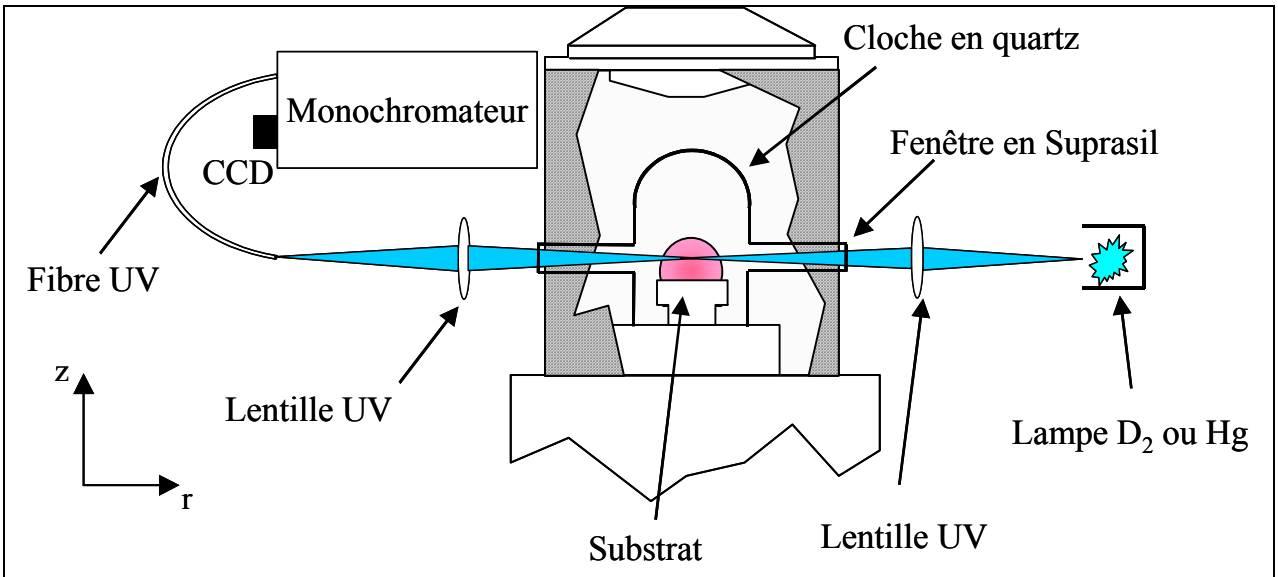


Figure II-5 : Principe du montage adopté pour les expériences d'absorption large bande UV et visible

Deux types de sources lumineuses ont été choisis, en fonction du domaine spectral où absorbent les espèces sondées. Dans l'UV, nous avons détecté le radical méthyle CH_3 à 216 nm dans les décharges H_2/CH_4, et le dimère C_2 (système de Mulliken à 231 nm) dans les décharges $Ar/H_2/CH_4$, à l'aide d'une lampe au deutérium (Oriel 63163 avec son alimentation stabilisée 68840). Dans le domaine visible, nous avons travaillé en plasmas $Ar/H_2/CH_4$ sur les espèces CN (système violet à 388 nm, N_2 étant présent en tant qu'impureté) et C_2 (système de Swan à 516 nm), avec une lampe à arc au mercure (Oriel 68806 avec son alimentation stabilisée 6281).

Le faisceau lumineux, rendu parallèle par un condenseur placé immédiatement après la lampe, est focalisé dans la décharge à l'aide d'une lentille en silice fondue, les fenêtres optiques étant en suprasil (quartz synthétique). La tache focale est de l'ordre de 3 mm au centre de la décharge. Après la traversée du plasma, la lumière est focalisée sur une fibre optique multibrins, elle-même connectée au monochromateur Triax 320 ou THR 1000 en configuration OMA.

Deux cloches spécialement conçues pour mener ces expériences d'absorption ont été utilisées. Chacune possède deux positions de visée optique. Ces chemins optiques sont des tubes de quartz soudés latéralement aux cloches, de 25 cm de long, et de 2 cm de diamètre. Compte tenu du diamètre de la cloche (10 cm), il en résulte que la zone analysée mesure 60 cm (2x25 cm + 10 cm).

Quatre positions axiales sont accessibles à la mesure : pour la première cloche, (i) au dessus du substrat (z = +0.5 cm) et (ii) au dessus de la zone de décharge (z = +5.5 cm) ; pour la deuxième cloche, (iii) dans le cœur de la décharge (z = +2 cm) et (iv) dans le haut de la cloche (z = +8 cm) (voir la Figure II-6-a et -b). Rappelons que l'axe "z" représente la position suivant

l'axe de symétrie du réacteur, l'origine z = 0 cm étant le substrat, l'extrémité z = 10 cm étant le sommet de la cloche. La position radiale "r" est perpendiculaire à l'axe z (donc suivant le rayon de la cloche), et a pour origine r = 0 cm le centre de la décharge et pour maximum r = 30 cm (fenêtres optiques).

Ces cloches à longs bras présentent un certain nombre d'avantages : elles ne perturbent pas la cavité micro-onde, en raison du diamètre modéré des ouvertures dans la cage de Faraday, et peuvent être utilisées jusqu'à des densités de puissance de 30 $W.cm^{-3}$. L'éloignement des fenêtres optiques du plasma prévient également tout risque de dépôt dessus, qui pourrait perturber le signal d'absorption.

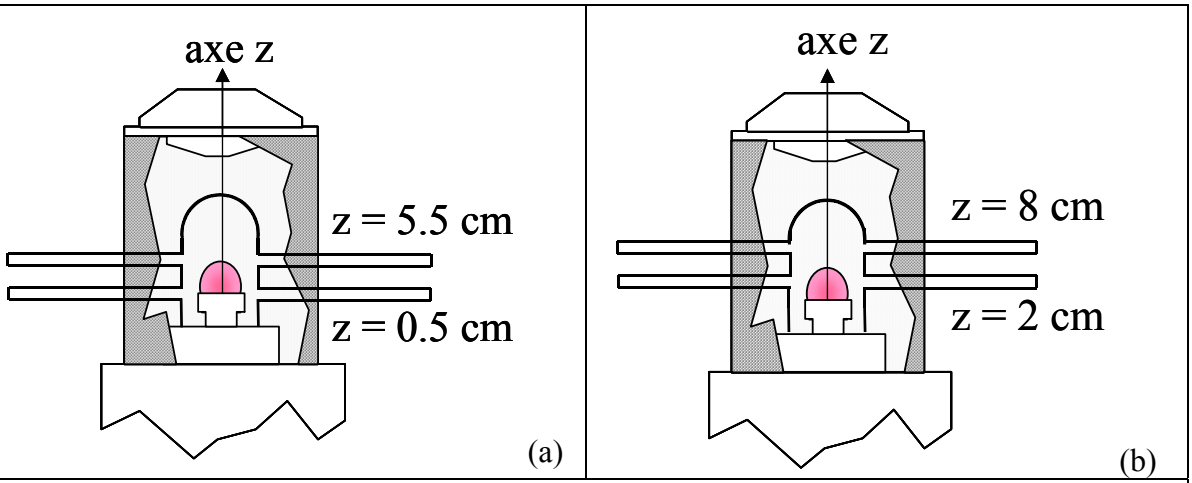


Figure II-6 : Les deux configurations de cloches optiques disponibles :
(a) Cloche de longueur d'absorption 60 cm / position z = 0.5 cm et z = 5.5 cm
(b) Cloche de longueur d'absorption 60 cm / position z = 2 cm et z = 8 cm

II.4.2.2.2. Méthodologie de la technique de spectroscopie d'absorption large bande

La méthode employée requiert l'acquisition de quatre spectres consécutifs [Childs-1992, Booth-1998]. Le premier spectre d'émission $I_{plasma+lampe}$ est collecté en présence de la lampe et du plasma, et contient donc l'information spectrale recherchée. Les trois autres spectres enregistrés ont pour but de minimiser les différentes sources de bruits. Il s'agit de : (i) un spectre d'émission du plasma I_{plasma}, sans la lampe, (ii) un spectre d'émission de la lampe seule I_{lampe}, après avoir éteint la décharge et pompé l'enceinte du réacteur, et (iii) un spectre du bruit lumineux de la salle d'expérience, I_{noir} avec le plasma et la lampe éteinte. Le bruit électronique de la barrette CCD ("Charge Coupled Device") peut être soustrait à l'aide d'une fonction du logiciel d'acquisition Spectramax® lorsque le monochromateur Triax est utilisé. La transmittance T est obtenue à l'aide du traitement mathématique suivant (II-2) :

$$T = \frac{I_{plasma+lampe} - I_{plasma}}{I_{lampe} - I_{noir}} \qquad \text{(II-2)}$$

Les inconvénients de cette technique d'absorption sont : (i) son caractère intégré, (ii) un temps d'acquisition assez long (entre 10 mn et 1 h pour obtenir un point, suivant l'espèce sondée), d'où l'impossibilité d'avoir une résolution temporelle, et (iii) une résolution spatiale assez pauvre dans notre configuration expérimentale. Mais la simplicité et le coût modéré de la technique en font un diagnostic attrayant.

II.4.2.3. Spectroscopie d'absorption par diodes laser IR accordables en longueur d'onde

La spectroscopie d'absorption IR à l'aide de diodes laser accordables en longueur d'onde s'est initialement développée comme technique de diagnostic en science de l'environnement. Elle permet de détecter les émissions de gaz nocifs, notamment les gaz à effet de serre ou les composés responsables de pluies acides.

La plupart des espèces poly-atomiques et diatomiques hétéro-nucléaires sont actives dans l'IR. Les hydrocarbures nous intéressant absorbent dans l'IR moyen, soit typiquement de 500 à 3300 cm^{-1} (3-20 μm).

II.4.2.3.1. Description d'une diode laser

Le principe de fonctionnement d'une diode laser a été démontré pour la première fois en 1962 [Hall-1962, Nathan-1962, Quist-1962]. Ces lasers pionniers à semi-conducteurs étaient des diodes émettant une lumière cohérente par émission stimulée. Ils consistaient en une jonction P-N, composée des éléments III-V semi-conducteurs de type AsGa (Arséniure de Gallium) dont les dimensions sont généralement inférieures à 1 mm.

Pour qu'une diode laser fonctionne, elle a besoin de trois éléments caractéristiques, comme tous les autres lasers :

(i) Un matériau actif, amplificateur, qui est cette jonction P-N. Le gain optique est obtenu grâce aux recombinaisons des électrons, injectés par le côté N, et des trous injectées par le coté P. Les électrons et les trous sont confinés dans une bande interdite réduite, où ils sont

forcés de se recombiner. Quand une tension est appliquée à la diode, la concentration des porteurs (électrons et trous) est augmentée, et leur recombinaison libère de l'énergie sous forme de photons. La puissance d'émission est une fonction de la densité de courant.

(ii) La cavité laser (résonateur) est formée par deux miroirs plans parallèles, qui piègent les photons émis par la jonction et les obligent à circuler dans la cavité : un miroir à réflexion totale (99.9 %) et un miroir à réflexion partielle (de 1-10 %), à la longueur d'onde d'émission.

(iii) La source d'excitation, qui est un contrôleur de courant pour l'alimentation de la diode.

Un schéma de principe des phénomènes physiques est donné sur la Figure II-7-a [Svanberg-2001].

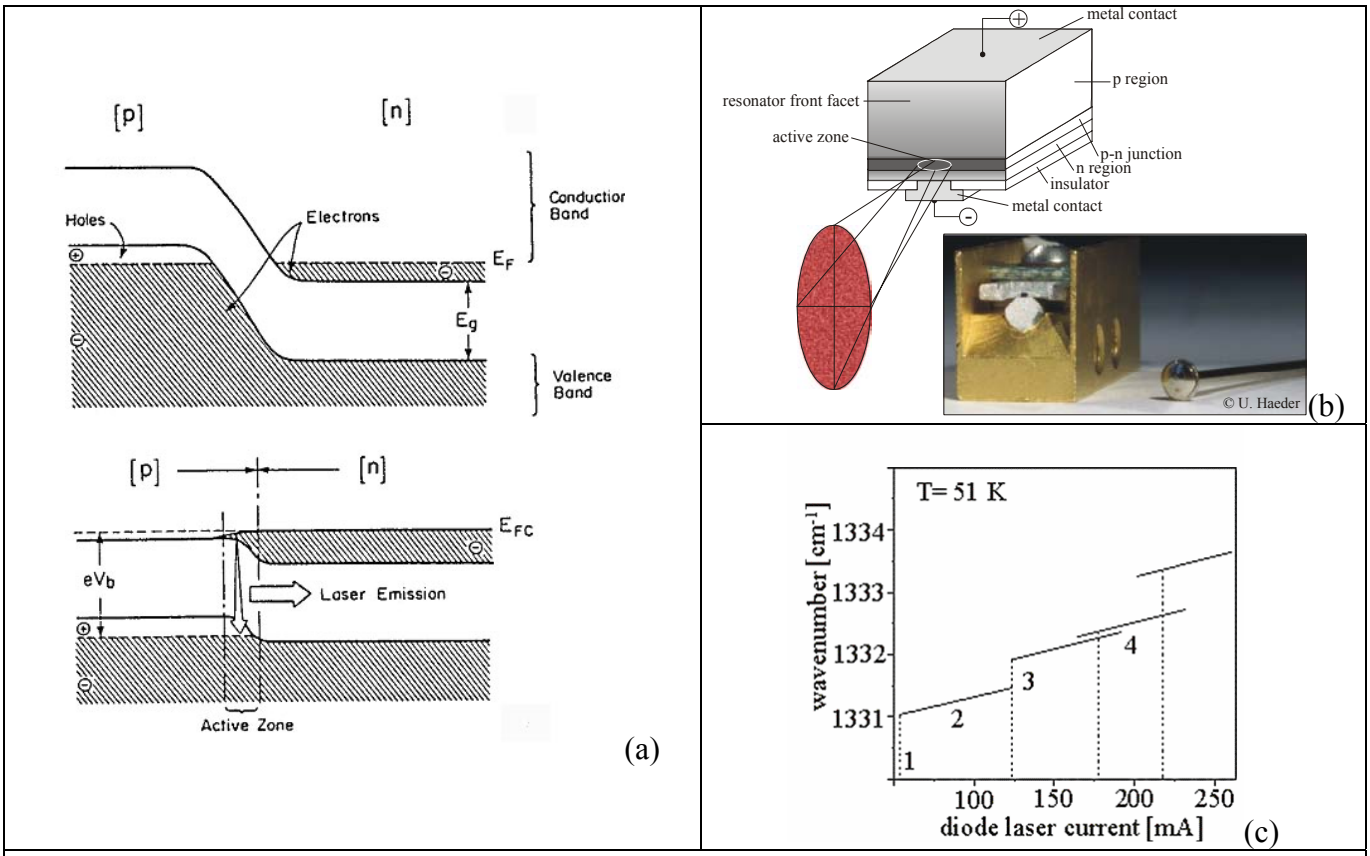


Figure II-7 :
(a) Principe de fonctionnement d'une diode laser à homo-jonction (en haut sans différence de potentiel ; en bas, avec application d'une différence de potentiel)
(b) Photographie et schéma d'une diode laser à hétéro-jonction
(c) Exemples de modes optiques issus d'une diode laser (1- seuil ; 2- mode unique ; 3- saut de mode ; 4- multi-mode)

Ces diodes à homo-jonction "basiques" sont aujourd'hui remplacées par des diodes à hétéro-jonction, de structure plus complexe. Dans notre gamme de longueurs d'onde, les diodes sont composées de sels de plombs ($Pb_{1-x}Sn_xSe$ ou $PbS_{1-x}Se_x$) de quelques millimètres de dimension, reliés à des contacts électriques autorisant le passage de courant dans la diode

(quelques centaines de milliampères dans notre cas). Un faisceau IR très divergent est alors obtenu dans la zone active, de taille très petite (voir la Figure II-7-b sur laquelle l'échelle de grandeur d'une diode est donnée par la tête d'épingle placée à côté). Un montage optique adapté permet de focaliser le faisceau IR (de diamètre1 cm environ).

La longueur d'onde émise par les diodes laser peut être accordée en jouant sur le couple courant/température des semi-conducteurs. Les diodes rayonnant dans le visible fonctionnent à température (presque) ambiante. Celles émettant dans l'infrarouge sont refroidies à beaucoup plus basse température, entre 20 et 120 K, à l'aide d'un circuit d'hélium pressurisé. La puissance typique d'une diode est de l'ordre de 25 mW.

La sélectivité des diodes lasers est importante, typiquement 10^{-4} cm^{-1}. Afin de pouvoir balayer un domaine spectral de quelques nombres d'ondes et ainsi résoudre les raies vibrationnelles, le courant traversant la diode est modulé (sous forme de rampe triangulaire) à des fréquences élevées (jusqu'au GHz) en maintenant une température constante (régulée au milliKelvin). Une diode est capable d'émettre sur une plage de nombre d'onde de typiquement 100 cm^{-1}. Une vingtaine de diodes est donc nécessaire pour couvrir le domaine de 500 à 3300 cm^{-1}.

Différents modes lasers peuvent alors être obtenus (voir la Figure II-7-c). Une des difficultés de l'utilisation des diode IR est de trouver une raie dans une zone où un mode unique est émis, afin d'éviter les problèmes de superposition ou de sauts de modes.

II.4.2.3.2. Description du système IRMA

Le diagnostic du réacteur en cloche a été réalisé à l'aide d'un système IR compact et transportable, nommé IRMA ("InfraRed Multicomponent Acquisition System"), appartenant au groupe de Dr J. Röpcke de l'INP-Greifswald, Allemagne. Une description détaillée de ce système a été publiée [Röpcke-2000], et nous ne rappellerons ici que les principales caractéristiques de cet appareil.

IRMA a été conçu pour pouvoir facilement être déplacé sur des réacteurs plasmas industriels. Une tête refroidie par Hélium pressurisé peut contenir jusqu'à quatre diodes indépendantes, ce qui autorise la détection d'au moins quatre espèces différentes *quasi*-simultanément. Un schéma de la table optique (110 x 60 cm^2) est montré sur la Figure II-8.

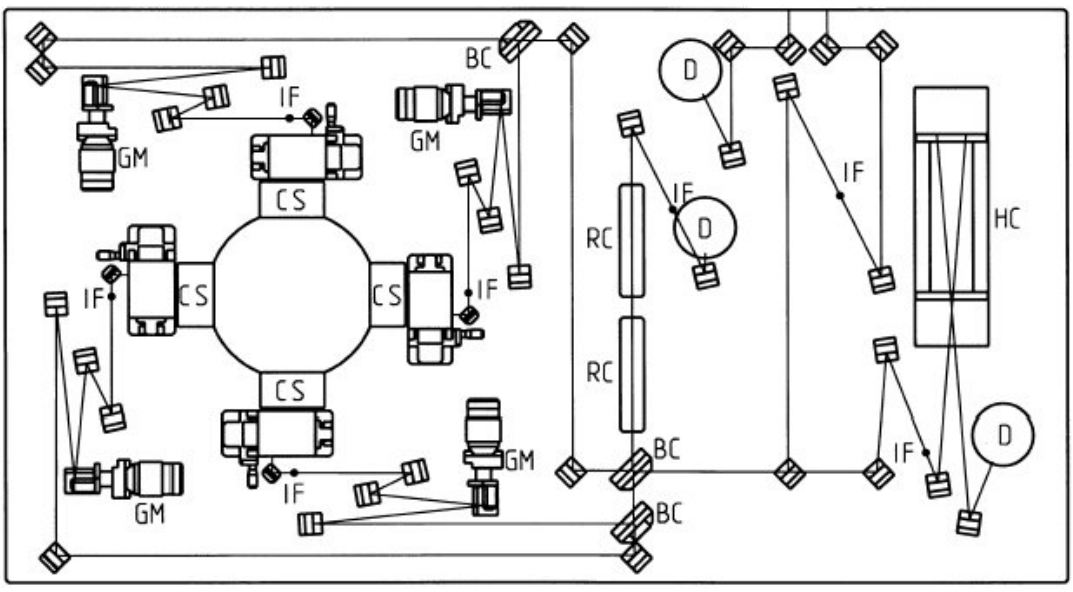


Figure II-8 : Schéma du système IRMA [Röpcke-2000]
BC : sommateur de faisceau ; CS : station froide ; D : détecteur ; HC : cellule de Herriot ; IF : point focal ; GM : réseau des monochromateurs ; RC : cellules de références

IRMA peut être utilisé en simple ou multiples passages, suivant la position du détecteur et l'utilisation de miroirs. Une cellule de Herriot multi-passages peut être remplie pour détecter des traces d'espèces stables.

Les détecteurs IR sont composé de HgCdTe, et sont refroidis par azote liquide.

II.4.2.3.3. Principe de la technique d'absorption IR

Dans le cas d'une absorption faible, l'équation de Beer-Lambert (II-1) peut s'exprimer sous la forme d'un développement limité :

$$\frac{I_T(\nu)}{I_0} = 1 - k(\nu).[X].L$$

L'intensité absorbée I_{abs} s'exprimant sous la forme $I_{abs} = \frac{I_0 - I_T}{I_0}$, nous obtenons :

$$\frac{I_{abs}}{I_0} = k(\nu).[X].L$$

Le coefficient d'absorption $k(\nu)$ peut s'exprimer pour une raie unique comme le produit de la force de raie S de la transition considérée par un profil de raie normalisé $f(\nu - \nu_0)$:

$$k(\nu) = S.f(\nu - \nu_0) \quad avec \int_{raie} f(\nu - \nu_0) = 1 \qquad \text{(II-3)}$$

Les forces de raie *S* peuvent être prises dans la littérature lorsqu'elles sont disponibles, ou bien calculées. Les profils de raie $f(\nu-\nu_0)$ dépendent de différentes sources d'élargissement, notamment :

(i) L'élargissement naturel, de type lorentzien (de l'ordre de 10^{-7} cm^{-1}).

(ii) L'élargissement Doppler, de type gaussien, qui est dû au mouvement thermique des molécules qui est important dans nos plasmas.

(iii) L'élargissement de pression, de type lorentzien, qui peut être éventuellement mesuré expérimentalement, notamment dans le cas des radicaux.

(iv) L'élargissement par saturation.

Le calcul des concentrations requiert donc de tenir compte de l'ensemble de ces sources d'élargissement. En pratique, l'élargissement naturel et l'élargissement de saturation sont négligés dans notre cas car ils sont faibles ou inexistants. Dans nos conditions opératoires, l'élargissement de pression ne peut être écarté ($p > 25$ mbar), contrairement au cas des décharges à basse pression ($p < 10$ mbar) [Mechold-2000, Hempel-2003].

II.4.2.3.4. Dispositif expérimental d'absorption IR autour du réacteur en cloche

Le dispositif expérimental d'absorption IR mis en place autour du réacteur en cloche est présenté sur la Figure II-9. Les mêmes cloches que pour les expériences d'absorption UV ont été utilisées. Ces dernières ne permettent pas l'adaptation d'un système multi-passages. Un miroir IR a néanmoins été placé à l'extrémité du passage optique, et conduit donc à un montage double passage au sein de la décharge, soit 10 cm d'absorption au travers du plasma. Les fenêtres optiques sont en KBr, qui est transparent dans l'IR. La résolution spatiale est de l'ordre de 0.5 cm.

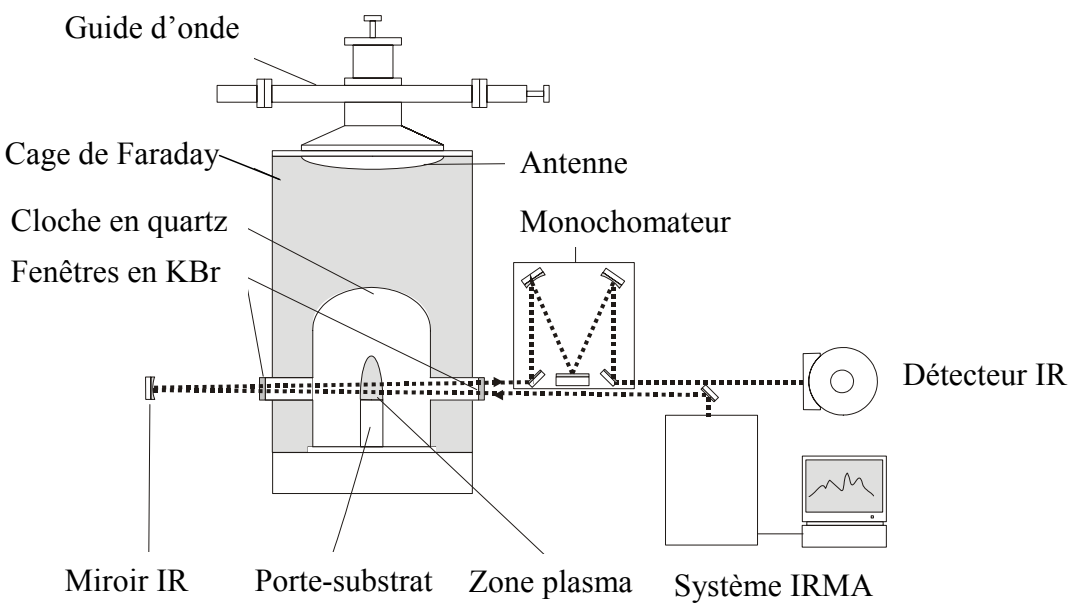


Figure II-9 : Montage expérimental d'absorption IR pour le réacteur en cloche

II.4.2.3.5. Problèmes liés au caractère intégré des mesures

Comme nous l'avons précisé au paragraphe II.4.2.2.1, les cloches utilisées présentent une zone sous pression réduite de 60 cm (fenêtre à fenêtre). Ceci n'est pas à proprement parler une difficulté pour les espèces existant principalement dans le plasma, notamment le radical méthyle. La situation devient plus complexe pour l'analyse des hydrocarbure stables (CH_4, C_2H_2, C_2H_4 et C_2H_6), qui ne sont pas chimiquement actifs en deçà d'une certaine température. Ils ont donc tendance, une fois synthétisés, à diffuser loin de la décharge et à emplir les régions plus froides du réacteur. Compte tenu de la configuration expérimentale, ceci revient à dire que nous détectons majoritairement le signal d'absorption intégré des espèces stables présentes dans les bras optiques. Un premier problème se présente donc, puisque la zone d'intérêt de notre étude, le plasma, ne représente qu'à peine 8 % du chemin optique.
Un second problème est illustré par la Figure II-10 :

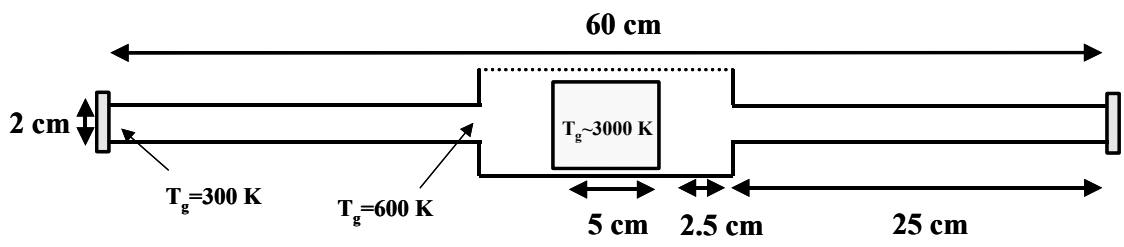


Figure II-10: Schéma de la zone diagnostiquée pour la cloche à grands bras, à la position z = 2 cm

L'analyse des spectres d'absorption IR requiert la connaissance de la température du milieu absorbant. Or, comme nous le constatons sur le schéma ci-dessus, le chemin optique traverse une zone de fort gradient thermique. Le plasma a une température qui peut dépasser 3000 K, alors que le gaz est supposé avoir une température de l'ordre de 600 K au niveau de la cloche, et 300 K près des fenêtres optiques. Comme les coefficients d'absorption varient fortement avec la température, il est difficile d'avoir accès à la concentration dans le plasma.

Le logiciel de lissage des spectres IR (description au paragraphe II.4.2.3.9.2) n'est pas en mesure de prendre en compte ce gradient de température, pour le calcul des fractions molaires des espèces. Il a donc fallu choisir une température "moyenne" sur le chemin optique, que nous avons fixé à 400 K pour les espèces stables, ce qui est cohérent avec les valeurs calculées par la simulation numérique (voir le chapitre IV). Cette hypothèse se justifie quand on tient compte des importances relatives des zones plasmas, et non plasmas. Elle a également été testée de manière empirique, car c'est cette valeur de 400 K qui conduisait aux meilleurs lissages des spectres expérimentaux. Le radical méthyle est traitée différemment, et sa concentration a été calculée en prenant une température égale à celle du gaz, car ce radical n'est pas présent dans les bras.

Ce problème de mesures IR intégrées a été rencontré par plusieurs auteurs. Par exemple, Mitomo *et al.* ont été contraints de modifier leur réacteur de dépôt de diamant pour pouvoir y adapter des fenêtres optiques leur permettant d'effectuer des analyses FTIR (sur CH_4 et C_2H_2), en augmentant le chemin optique de 3 à 60 cm [Mitomoto-1991]. Campargne *et al.* ont discuté les mesures de Mitomo *et al.* en diagnostiquant, toujours par FTIR, une décharge micro-onde à ondes de surface (25 mbar/300 W) dans un tube de quartz (qui est transparent vers 3000 cm^{-1}, domaine spectral où absorbent le méthane et l'acétylène). Le dispositif expérimental permettait de sonder deux positions, suivant le rayon du tube (3.5 cm de longueur d'absorption) : (i) au niveau du guide d'onde, où le plasma (T_g~ 1000 K) occupait l'ensemble du chemin optique, et (ii) à une position située 20 cm en post-décharge spatiale, où le gaz non ionisé se trouvait à température ambiante. Les conclusions sont intéressantes, puisque dans le plasma, aucun signal sur CH_4 ni C_2H_2 n'a été observé, laissant envisager d'une part un taux de dissociation du méthane supérieur à 85 %, et d'autre part un manque de sensibilité de la technique sur l'acétylène à haute température. La population de ce dernier se trouve alors répartie sur de nombreux niveaux rotationnels excités. En post-décharge spatiale, CH_4 et C_2H_2 ont par contre été détectés et quantifiés. Les valeurs obtenues sont en accord avec Mitomo *et al.*, qui avaient étudié un tube similaire dans le sens de la longueur, et logiquement attribué la détection de ces carbonés stables (C_2H_4 en plus) à des processus de recombinaison en post-décharge. N'ayant pas à leur disposition d'autres outils expérimentaux ou numériques pour surmonter cette difficulté, il n'avait pas été possible pour les auteurs d'établir un lien direct entre la quantification des espèces détectées et la qualité des films de diamant.

L'absorption par diodes lasers IR n'échappe pas aux problèmes des mesures intégrées dans des milieux fortement non uniformes. Des difficultés similaires ont été discutées sur des expériences menées dans une décharge micro-onde à ondes de surface [Röpcke-2001, Mechold-2001]. La solution adoptée pour remonter aux concentrations sur le chemin optique a été de résoudre numériquement l'équation de diffusion-convection 1 D suivant le chemin optique. Cette méthode s'adapte particulièrement bien à la géométrie du réacteur (un tube cylindrique de 16 mm de diamètre), et au fait que la décharge est uniforme, ce qui n'est pas le cas de notre dispositif en cavité résonante.

Nous n'avons donc accès, par la technique d'absorption IR, qu'à des concentrations moyennes d'espèces, intégrées sur le chemin optique. Notons qu'une inversion d'Abel des profils obtenus expérimentalement n'a pas été possible, en dépit de la géométrie du réacteur adaptée à cette technique. Nous n'avions pas à notre disposition une résolution spatiale suffisante, et le nombre de points requis pour effectuer cette transformation. Seule la modélisation peut nous permettre de remonter à une information locale, au sein du plasma (voir le chapitre IV).

II.4.2.3.6. Une campagne expérimentale en trois étapes …

Nous présentons dans ce paragraphe l'historique de la campagne d'expériences d'absorption IR sur le réacteur en cloche, qui s'est déroulée en trois temps :

(i) La première partie du travail a eu lieu sur le site de l'INP-Greifswald, où le réacteur en cloche a été déplacé. Dix semaines d'expériences ont été conduites entre mai et août 2001. Les recherches ont d'abord été focalisées sur la détection du radical CH_3, à l'aide des raies intenses Q(2,2) et Q(3,3) de la bande vibrationnelle ν_2 du radical méthyle. Ces tentatives n'ont pas abouties, et ce revers n'a évidemment pas contribué à éclaircir la compréhension et la connaissance de la cinétique réactionnelle de CH_3 dans le réacteur en cloche. Les explications possibles pour justifier cet échec étaient la faible distance d'absorption, et surtout l'élargissement des raies à forte pression et température, car le signal (faible) avait quand même été observé à basse pression (2 mbar). Les efforts se sont dès lors concentrés sur la détection des espèces carbonées stables CH_4, C_2H_2, C_2H_4 et C_2H_6, malgré les inconnues soulevées par le caractère intégré des mesures.

(ii) L'impossibilité de déceler CH_3 dans le réacteur en cloche par absorption IR nous a amené à réaliser une étude spectroscopique plus fondamentale de cette espèce. Une part importante du travail de cette thèse repose sur la méthodologie de détection du radical

méthyle, dans des environnements plasmas variés. Le paragraphe II.5 de ce chapitre y est entièrement consacré. Très brièvement, nous avons cherché à confronter les techniques d'absorption UV et IR, et à comprendre pourquoi un signal UV a pu être obtenu dans le réacteur en cloche, alors que la tentative est restée vaine dans l'IR. Pour ce faire, nous avons débuté une étude comparative UV/IR dans le réacteur d'étude de l'INP-Greifswald (réacteur plan micro-onde à 1.5 mbar). Au cours du mois d'août 2002, nous nous sommes donc rendus en Allemagne, avec le matériel d'absorption UV. Les expériences ont été très concluantes, comme nous le verrons par la suite.

(iii) Fort du succès de la comparaison UV/IR sur le radical CH_3 à basse pression, une nouvelle série de mesures IR sur le réacteur en cloche a été décidée. En novembre 2002, le système IRMA a été déplacé sur le site du LIMHP, et la raie Q(12,12) de CH_3 a finalement été détectée. Nous avons également, au cours de ce laps de temps, renouvelé un certain nombre de mesures sur les hydrocarbures stables. L'objectif était d'essayer de s'affranchir des problèmes d'intégration des mesures, en comparant l'influence de la configuration du chemin optique sur les densités d'espèces en utilisant des cloches respectivement à longs bras, et à bras plus courts (16 cm de longueur d'absorption, la zone de décharge représentant 31 % du chemin optique).

II.4.2.3.7. Identification et choix des raies pour les espèces analysées

Une des principales difficultés de l'absorption IR par diodes lasers réside dans l'identification des raies et le calibrage en nombre d'onde.

Les raies d'absorption de nombreuses espèces stables sont pour la plupart connues et tabulées dans des ouvrages de type "Handbook" [Guelachvili-1986, Maki-1991], ou dans des bases de données régulièrement actualisées, notamment HITRAN [Rothman-1992, Rothman-1998, Rothman-2003].

Des cellules calibrées et remplies d'espèces stables peuvent être utilisées comme références.
Dans le cas d'une espèce stable, l'identification d'une raie inconnue peut se faire en comparant le spectre expérimental avec les raies issues d'une cellule de référence remplie du gaz recherché. Pour un radical, la cellule peut être remplie d'un autre gaz absorbant dans le même domaine spectral (par exemple N_2O pour la détection de CH_3).

Les monochromateurs placés sur la table optique du système IRMA permettent de filtrer les modes IR et de déterminer, en première approximation, la position en nombre d'onde

(incertitude de 1 cm^{-1}), en calibrant le système optique à l'aide des ordres élevés d'un laser He-Ne. Pour une haute résolution, un étalon en germanium (Fabry-Pérot) est utilisé.
Nous avons été amenés à utiliser différentes raies pour chacune des espèces diagnostiquées (sauf CH_3), que nous listons ci-dessous (Tableau II-2). Nous précisons l'espèce analysée, les positions des raies d'absorption, les forces de raies (entre 2000 et 3000 K pour CH_3, à 300 K pour les stables), et indiquons dans quel contexte expérimental les spectres ont été enregistrés (INP-2001 ou LIMHP-2002, cloches à bras longs ou courts).

Radical/molécules analysées	**Position des raies observées [cm^{-1}]**	**Force de raie [molécule.cm^{-1}]**	**Remarques / Contexte expérimental**
CH_3	612.41344	$2x10^{-20}$ - $3.7x10^{-21}$	Q(12,12) calculée d'après Q(8,8)
CH_4	1229.9646	$2.3x10^{-21}$	INP
CH_4	1302.4515	$3.8x10^{-21}$	LIMHP bras courts
CH_4	2989.9814	$5x10^{-20}$	LIMHP bras longs
C_2H_2	1342.3497	$7x10^{-21}$	INP
C_2H_2	1302.5968	$1.15x10^{-19}$	LIMHP bras courts et longs
C_2H_4	935.1209	$3x10^{-20}$	INP
C_2H_4	948.0020	$2.682x10^{-20}$	LIMHP bras longs
C_2H_6	3000.06		INP Calibrée par cellules de références
C_2H_6	2993.361	$1x10^{-22}$	LIMHP bras longs Intégrée sur 40 raies

Tableau II-2: Raies d'absorption IR utilisées dans le réacteur en cloche

II.4.2.3.8. Protocole expérimental

Afin d'augmenter la sensibilité de détection, les espèces dont les fractions molaires sont les plus faibles (C_2H_4 et C_2H_6) nécessitent un montage optique à double passage. *A contrario*, CH_4 et C_2H_2 doivent être sondées en simple passage pour éviter les saturations de raies. Ceci implique un réalignement complet du montage optique suivant la position du détecteur, et un doublage de toutes les conditions expérimentales. Pour cela plusieurs semaines d'expériences ont été nécessaires (5 pourcentages de méthane x 5 densités de puissance x 4 positions de cloches x 2 types de montages optiques x 2 espèces par type de montage).

Avant chaque série d'expériences, les débitmètres massiques ont été étalonnés en vérifiant la composition du mélange avant l'allumage du plasma. Dix minutes ont systématiquement été laissées entre l'ignition de la décharge et le début des acquisitions, afin que le plasma se stabilise. Un exemple d'évolution temporelle de la fraction molaire de méthane mesurée au moment de l'allumage du plasma (qui décroît de 3 à 1.4 % à une densité de puissance de 9 W.cm^{-3}) est présenté sur la Figure II-11.

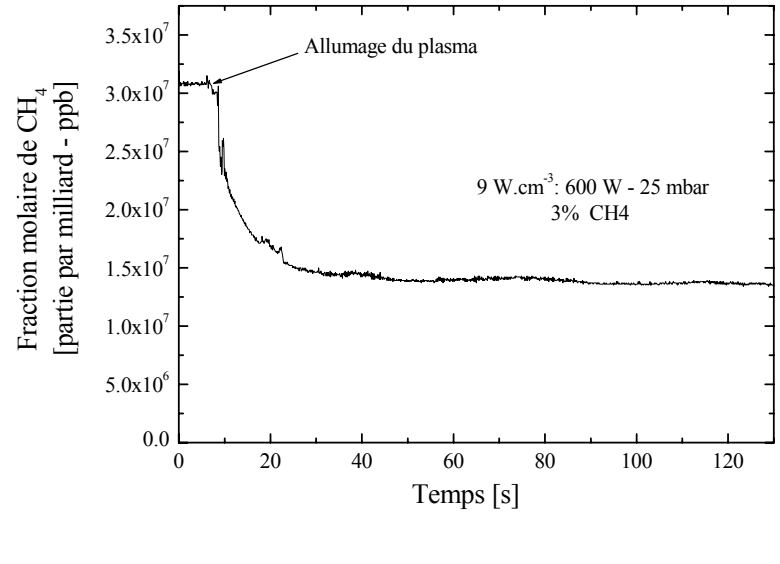


Figure II-11 : Fraction molaire résolue en temps de CH_4, montrant l'allumage de la décharge à 9 W.cm^{-3} et 5 % CH_4

II.4.2.3.9. Calculs des concentrations

Une fois les raies identifiées, et les spectres enregistrés, la concentration de l'espèce détectée peut être déterminée de deux manières différentes. L'absorption IR par diodes laser autorise des limites basses de détection pour des fractions molaires de l'ordre de 10^{-5}.

II.4.2.3.9.1. Calibrage par cellules de référence (à 300 K)

Afin de s'affranchir des problèmes de profils de raies convolués entre élargissement de pression et élargissement Doppler, il est possible de procéder à un calibrage de densité. Des cellules de références remplies d'un gaz porteur (H_2 dans notre cas) et contenant différentes pressions partielles de l'espèce stable à détecter sont placées dans le faisceau IR, et les amplitudes d'absorption sont mesurées. Une régression linéaire est alors utilisée (fraction molaire en fonction de l'amplitude d'absorption). Les absorptions mesurées dans le plasma sont placées sur cette droite, et les densités sont directement obtenues. Nous donnons sur la Figure II-12 un exemple de calibrage effectué sur C_2H_6.

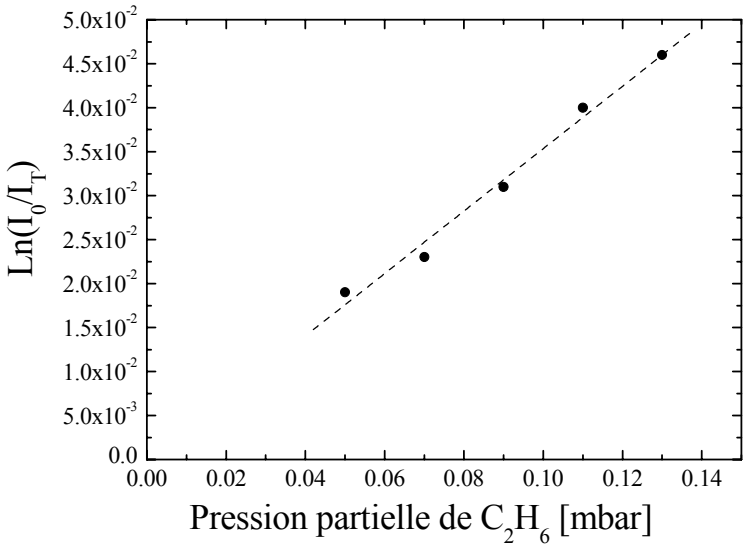


Figure II-12 : Exemple de courbe de calibrage dans un mélange H_2/C_2H_6, pour une pression totale de 110 mbar et à température ambiante

Nous avons utilisé cette méthode lorsque le logiciel de simulation de spectres TDL, dans sa première version, n'était pas en mesure de prendre en compte simultanément un trop grand nombre de raies de l'espèce étudiée (voir paragraphe suivant). En effet, des espèces telles que C_2H_4 ou C_2H_6 présentent une structure rotationnelle très dense, qu'il n'est pas possible de résoudre.

II.4.2.3.9.2. Description rapide du logiciel TDL Wintel®

Les diodes lasers installées sur le système IRMA sont contrôlées à l'aide d'un logiciel développé par *Aerodyne Research, Inc*, nommé TDL® dans sa première version sous DOS, puis TDL Wintel® dans son évolution récente fonctionnant sous environnement Windows [Zahniser-2002, Nelson-2002].

En plus des commandes de diodes, le logiciel gère également l'acquisition du signal issu du détecteur IR, et l'analyse des spectres d'absorption.

En se reposant sur les données spectroscopiques issues de la base de données HITRAN (référence de la molécule, nombre d'onde de la transition, force de raie, coefficients d'élargissement de pression et de température), TDL Wintel® génère un spectre calculé qui s'ajuste au mieux au spectre expérimental, avec une résolution temporelle de l'ordre de la milliseconde. Les raies sont traitées avec un profil de Voigt dépendant de la pression et de la température. Les lignes de base de type polynomiale (typiquement du 3ème ordre) sont calculées, et la fraction molaire des espèces considérées est directement déduite de l'aire sous

la courbe. Nous donnons sur la Figure II-13 un exemple de signal d'absorption pour CH_4 et C_2H_2.

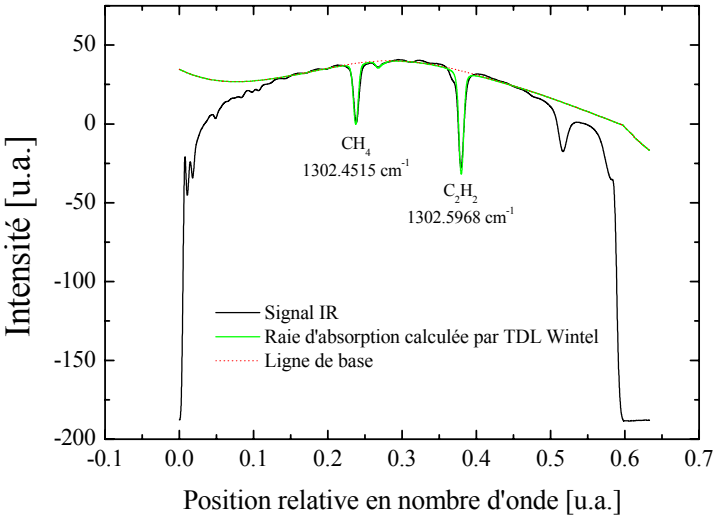


Figure II-13 : Exemple de superposition d'un spectre expérimental d'absorption IR (CH_4 à 1302.4515 cm^{-1}, C_2H_2 à 1302.5968 cm^{-1}) et calculé par le logiciel TDL Wintel®

II.4.2.3.10. Test de la méthodologie pour deux montages optiques

Nous présentons dans ce paragraphe la comparaison des fractions molaires mesurées dans des conditions similaires de densité de puissance et de mélange plasmagène, mais dans les deux configurations de cloches disponibles (bras longs et bras courts).

Rappelons que pour la cloche à bras long (60 cm de fenêtre à fenêtre), une température de gaz moyenne de 400 K a été utilisée pour le lissage des spectres et le calcul des fractions molaires des espèces stables. Pour la cloche à bras courts (16 cm de fenêtre à fenêtre), la température moyenne a été prise égale à 600 K. C'est en effet à cette valeur que les spectres lissés de meilleure qualité étaient obtenus. Pour CH_3, la température a été prise égale à celle du gaz.

Les résultats sont présentés ci-dessous respectivement pour CH_4 (Figure II-14-a), C_2H_2 (Figure II-14-b), C_2H_4 (Figure II-14-c) et C_2H_6 (Figure II-14-d) à 9 $W.cm^{-3}$, en fonction du pourcentage de méthane dans le gaz plasmagène.

Pour les quatre espèces diagnostiquées, un bon accord est obtenu entre les deux configurations expérimentales. Ceci autorise une confiance raisonnable dans les mesures effectuées, tout au moins dans la cohérence de la méthodologie utilisée et le choix des températures moyennes. Ainsi, à défaut de pouvoir raisonner rigoureusement en termes

quantitatifs (nous avons l'ordre de grandeur), le comportement qualitatif des espèces est correctement estimé.

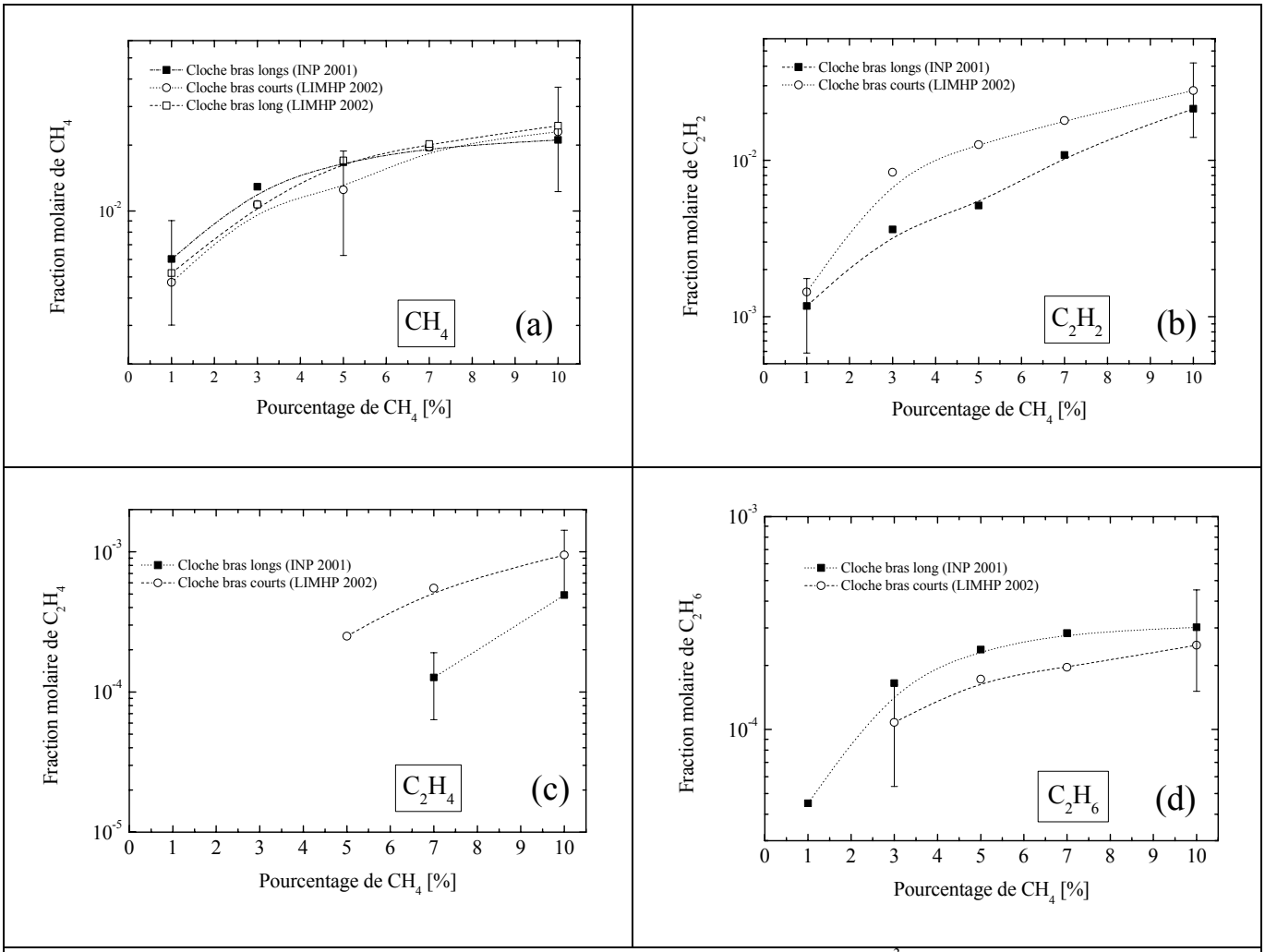


Figure II-14 : Comparaison des concentrations des espèces C_xH_y mesurées à 9 $W.cm^{-3}$, en fonction du pourcentage de méthane, dans les deux configurations optiques utilisées
(a) CH_4 ; (b) C_2H_2 ; (c) C_2H_4 ; (d) C_2H_6

Les barres d'erreurs, très difficiles à déterminer de manière précise, ont été estimées à au moins 50 %, compte tenu des hypothèses faites sur les longueurs d'absorption et la température du milieu. Cette erreur tient compte également des sources d'incertitudes spécifiques aux mesures absolues et à la méconnaissance de certaines probabilités de transition.

II.5. Cas particulier de la détection du radical méthyle (CH_3)

Ce paragraphe est uniquement dédié à l'analyse spectroscopique du radical méthyle. Cette espèce est importante à la fois dans la chimie des décharges H_2/CH_4 et dans le processus de dépôt de diamant. Au vu des difficultés expérimentales rencontrées pour détecter CH_3 dans le réacteur en cloche, il nous a semblé nécessaire de s'attarder plus longuement sur la détection

et l'interprétation des signaux d'absorption de ce radical. Nous avons en particulier mené une comparaison inédite des techniques d'absorption UV et IR sur ce radical, dans une gamme de conditions de décharge assez large (de 1.5 à 80 mbar, de 1000 à 3000 K).

II.5.1. Historique de la détection du radical méthyle

Le spectre électronique du radical méthyle a été pour la première fois enregistré dans l'UV par Herzberg et Shoosmith en 1956 [Herzberg-1956], et analysé peu après par Herzberg [Herzberg-1961]. En 1972, Tan produit du CH_3 par photolyse par flash à partir de CH_3I et enregistre son spectre à basse résolution dans l'IR à l'aide d'un spectromètre à dispersion [Tan-1972]. Dans ces expériences pionnières dans le domaine infrarouge, avec comme source un arc au carbone, la sensibilité n'était évidemment pas très élevée. De meilleures sensibilité et résolution ont pu être obtenues à partir de 1981 par Yamada [Yamada-1981], en utilisant la spectroscopie IR à l'aide de diodes laser accordables en longueur d'onde. Cette meilleure sensibilité a par exemple autorisé l'étude de la cinétique de recombinaison du radical méthyle, ainsi que des réactions entre CH_3 et l'oxygène dans des décharges créées par photolyse laser [Laguna-1982]. Alors que le radical méthyle est toujours l'objet de recherches fondamentales, il a également été étudié de manière approfondie ces dernières années pour les procédés de dépôt ou de traitements de surfaces.

Pour la détection *in-situ* du radical méthyle, seules deux approches sont *a priori* possibles : les méthodes optiques et la spectrométrie de masse. Dans ce dernier cas, la spectrométrie de masse à seuil d'ionisation (TIMS pour "Threshold Ionisation Mass Spectrometry") ou la spectrométrie de masse par photo-ionisation (PIMS pour "Photo Ionisation Mass Spectrometry") sont principalement utilisées pour la détection de ce radical. La technique TIMS repose sur l'ionisation directe du radical méthyle dont le seuil est à 9.8 eV. Plusieurs articles ont été publiés à ce sujet [Sugai-1990, Sugai-1992, Kae-Nune-1995, Zarrabian-1998, Schimdt-1998]. Concernant la technique PIMS, une ionisation sélective du radical méthyle est réalisée à l'aide d'un rayonnement UV. Des résultats de détection de CH_3 par PIMS ont été publiés par Ando *et al.* [Ando-1998]. Les méthodes optiques non-intrusives pour détecter le radical méthyle sont fondées sur la spectroscopie d'absorption, soit dans l'UV à 216 nm, soit dans l'IR à 3100 cm^{-1} ou 606 cm^{-1}. Nous citerons cinq de ces techniques :

(i) La spectroscopie IR à Transformée de Fourier (FTIR), reposant sur un interféromètre de Michelson, a par exemple été utilisée pour la détection de CH_4 et C_2H_2 dans des plasmas micro-ondes de dépôt de diamant [Mitomo-1991, Campargne-1993]. Le principal avantage de cette technique est que, contrairement aux techniques mettant en œuvre un réseau dispersif, l'ensemble du spectre IR est obtenu simultanément. La sensibilité de détection atteint 10^{-4},

pour une résolution de l'ordre de 0.002 cm^{-1}, qui n'est toutefois pas suffisante pour résoudre les raies de CH_3 perturbées par l'eau (à 3 μm) ou le dioxyde de carbone (à 16 μm).

(ii) La REMPI ("Resonance Enhanced Multiphoton Ionisation Probing") s'applique bien aux réacteurs de type filament chaud pour la détection de CH_3 [Celii-1992, Smith-2000], mais pas dans les décharges micro-ondes en raison de la présence d'ions dans la décharge.

(iii) L'absorption intra-cavité (en anglais CRDS pour "Cavity Ring Down Spectroscopy"), qui est une technique d'absorption laser très sensible (jusqu'à des fractions molaires de 10^{-9}), reposant sur un système de miroirs autorisant une longueur de passage de plusieurs kilomètres dans la décharge. Cette méthode a été appliqué à 216 nm avec succès pour la détection du radical méthyle dans des réacteurs à filament chaud [Wahl-1996, Wahl-1997], ou dans des torches plasmas RF [Zalicki-1995a, Zalicki-1995b]. Récemment, la technique a été adaptée dans l'infrarouge moyen avec comme source lumineuse des diodes lasers accordables [Hemerick-2001]. Toutefois, des sources plus puissantes dans ces gammes de longueur d'onde devraient rapidement apparaître, comme les Lasers à Cascades Quantiques (QCL) [Nelson-2002], ce qui devrait augmenter très sensiblement les performances de détection.

(iv) Les diodes lasers IR accordables en longueur d'onde (TDLAS) [Yamada-1981, Röpcke-2001, Mechold-2001, Lombardi-2004].

(v) La spectroscopie d'absorption large bande UV [Childs-1992, Cappelli-2000].

Ces deux dernières techniques ont été utilisées lors de ce travail, et leur utilisation sera présentée dans les deux paragraphes qui suivent.

II.5.2. Description du radical libre méthyle

II.5.2.1. Spectre d'absorption UV du radical méthyle – Système $B(^2A'_1) - X(^2A''_2)$

CH_3 a été détecté de manière certaine pour la première fois à l'aide de tube à chocs dans l'UV à 216 nm par Herzberg (1956), et une analyse détaillée de sa structure publiée par le même auteur en 1961. Une étude approfondie peut également être trouvée dans les ouvrages d'Herzberg [Herzberg-1989c] et Hollas [Hollas-1998].

Des transitions électroniques existent dans l'UV à 150 nm [Childs-1995] et 216 nm. Nous nous intéresserons plus particulièrement à cette dernière transition, car elle reste accessible de manière assez simple, qui ne nécessite pas de montage optique sous-vide (VUV – Vacuum Ultra Violet) comme c'est le cas pour la transition à 150 nm, dans l'UV lointain.

De plus, le radical méthyle ne possède pas de spectre d'émission. Herzberg a montré que CH_3 est un radical plan (Figure II-15), de type rotateur symétrique (molécule dite oblate). Son groupe de symétrie est D_{3h}.

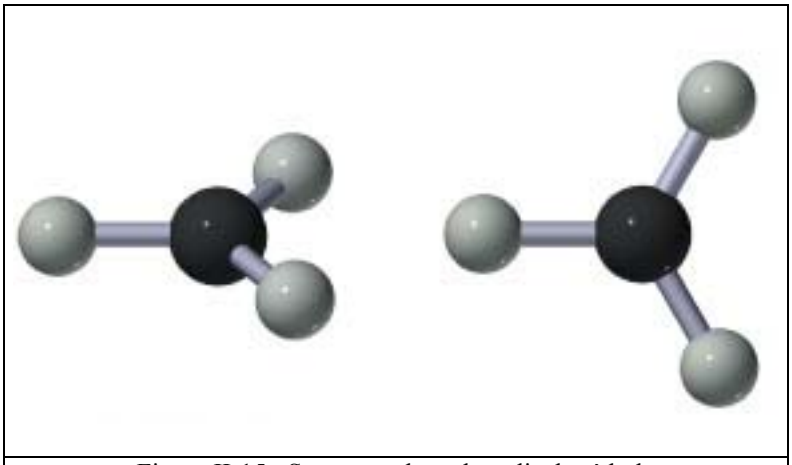


Figure II-15 : Structure plane du radical méthyle

Le spectre d'absorption de CH_3 à 216 nm est dû à une transition électronique $B(^2A'_1) \leftarrow X(^2A''_2)$ et se présente sous la forme de deux maxima : une branche R à 215.7 nm et une superposition de branches P + Q à 216.3 nm. L'état électronique excité B étant fortement prédissocié [Herzberg-1961], le spectre du radical méthyle possède un aspect diffus et les raies rotationnelles ne sont pas résolues [Atkins-1997, Atkins-2002]. Nous renvoyons aux paragraphes II.5.4.1.2 et II.5.5.1 pour des exemples typiques de spectres.

Nous avons détecté ce radical dans notre réacteur en cloche par spectroscopie d'absorption UV large bande, qui est une technique bien établie dans ce type de procédé depuis son utilisation dans une décharge DC [Childs-1992, Menningen-1995], ou dans un réacteur filament chaud [Menningen-1993]. La technique a aussi été appliquée dans un arc supersonique basse densité [Loh-1997], ainsi que dans notre réacteur d'étude micro-onde en cloche [Cappelli-2000].

II.5.2.2. Spectre d'absorption IR du radical méthyle

CH_3 n'étant pas une molécule linéaire, elle possède 3xN-6 = 3x4-6 = 6 modes propres de vibration (N est le nombre d'atomes de la molécule). Ces modes sont représentés sur la Figure II-16 [Levine-1975].

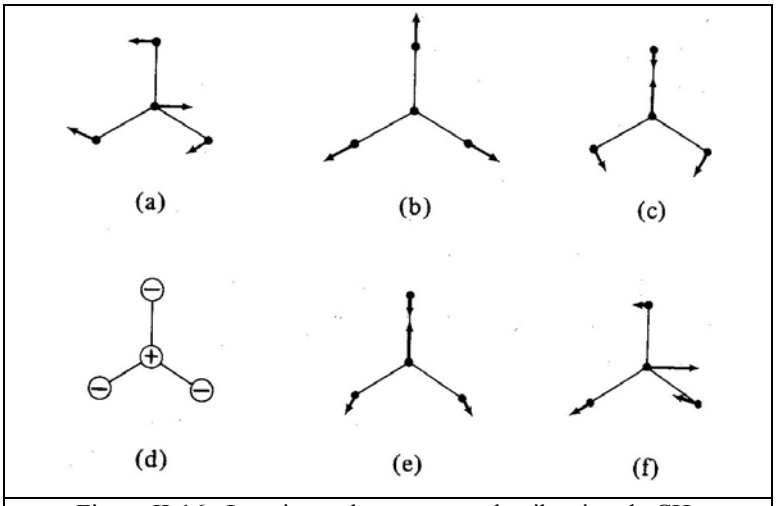


Figure II-16 : Les six modes normaux de vibration de CH_3
(b) : ν_1 / (d) : ν_2 / (c,e) : ν_3 (dégénéré) / (a, f) : ν_4 (dégénéré)

Ces vibrations induisant une modification du moment dipolaire de la molécule, les modes normaux sont actifs dans le domaine infrarouge. Une bibliographie étendue des différentes études traitant des modes propres de CH_3 a été faite par Jacox [Jacox-1998]. De manière synthétique, les modes normaux de CH_3 sont listés dans le Tableau II-3 (les modes ν_3 et ν_4 sont dégénérés).

Bande vibrationnelle	**Type de vibration**	**Nombre d'onde [cm^{-1}]**	**Dégénérescence**
ν_1	CH stretching	3004.8	Simple
ν_2	Bending	606.453	Simple
ν_3	CH stretching	3160.821	Double
ν_4	Déformation	1396	Double

Tableau II-3: Modes de vibration du radical méthyle CH_3

Dans le tableau ci-dessus, le "stretching" est caractérisé par une variation de la longueur des liaisons entre atomes, et le "bending" représente une modification des angles entre les liaisons.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement au mode ν_2 de vibration, qui présente les forces de raies les plus élevées, et par conséquent la plus grande capacité à absorber le

rayonnement infrarouge. En particulier, Yamada *et al.* ont publié en 1981 une étude complète et très précise de cette bande, dont les données spectroscopiques nous seront utiles pour notre analyse [Yamada-1981].

II.5.3. Données spectroscopiques concernant l'absorption du radical méthyle

II.5.3.1. Section efficace d'absorption du radical méthyle à 216 nm

Pour réaliser des mesures quantitatives de la densité du méthyle, il est nécessaire de connaître la section efficace d'absorption de ce radical dans nos gammes de pressions et de températures. Un certain nombre d'études a été publié sur ce sujet. En 1986, Arthur a présenté une synthèse des sections efficaces d'absorption de CH_3 à 216 nm, principalement à partir de techniques de photolyse à partir de précurseurs variés. L'auteur propose une section efficace pour le pic à 216.3 nm de $\sigma = 3.9\text{x}10^{-17}$ cm² mesurée à température ambiante [Arthur-1986]. En 1993, Davidson a comparé ses propres résultats avec ceux de sa communauté de tube à chocs, et a mesuré un coefficient d'absorption du méthyle autour de 216 nm à la pression atmosphérique dans une gamme de température allant de 1306 à 2511 K, et valant $\sigma = 7.665\text{x}10^{-17}\text{x}\exp(-T/1087\text{ K})$ cm². La précision de ces mesures était alors estimée à ± 20 % [Davidson-1993]. En 1995, le même groupe a révisé ses données de près d'un facteur deux, pour donner la section efficace suivante (relation (II-4)), qui est celle que nous avons utilisée [Davidson-1995] :

$$\sigma = 2.03\times10^{-17}\exp\left(-\frac{T[K]}{1675}\right)\quad cm^2 \qquad \text{(II-4)}$$

Dans les premières expériences d'absorption UV large bande dédiée à des mesures quantitatives du radical CH_3 dans des réacteurs à filament chaud contenant des hydrocarbures, Childs *et al.* [Childs-1992] ont, dans un premier temps, utilisé la section efficace donnée par Arthur [Arthur-1986], et par conséquent négligé la dépendance en température de cette dernière. Dans une série d'études ultérieures, le même groupe a ensuite diagnostiqué des décharges DC en utilisant successivement les sections efficaces dépendantes de la température de Davidson (1993) [Mennigen-1993] ou de Glänzer ($\sigma = 3.88\text{x}10^{-17}\text{x}\exp(-T/969.6\text{ K})$ cm²) [Glänzer-1977]. A partir de la section re-mesurée de Davidson 1995, Cappelli a quantifié la densité du radical CH_3 dans un jet supersonique [Loh-1997] et le réacteur en cloche du LIMHP [Cappelli-2000], ces deux procédés étant utilisés pour la synthèse de diamant. Zalicki *et al.* ont appliqué l'absorption intra-cavité (CRDS) à un réacteur de type filament chaud, respectivement à 216 nm [Zalicki-1995b] avec la section efficace de Davidson 1995, et à 213.9 nm avec la section efficace de Hwang *et al.* [Hwang-1993].

II.5.3.2. Forces de raies dans l'IR du radical méthyle

Une étude importante pour l'étude quantitative du radical CH_3 par spectroscopie d'absorption infrarouge a été la détermination expérimentale de la force de raie Q(8,8) de la bande ν_2 du radical méthyle à 608.3 cm^{-1} par Wormhoudt et McCurdy à l'aide de diodes laser IR en 1989 ($S_{Q(8,8)} = (3.2\pm1.0)\text{x}10^{-19}$ cm.molécule^{-1}) [Wormhoudt-1989]. Le seul coefficient d'élargissement de pression connu pour CH_3 a été déterminé sur la raie rotationnelle Q(6,6) de la bande vibrationnelle ν_2 à 607.024 cm^{-1} dans deux gaz porteurs, l'argon et l'azote moléculaire, pour des pressions allant jusqu'à 53 mbar par Robinson *et al.*, également à l'aide de diodes laser IR (voir le paragraphe II.5.5.2.1) [Robinson-1996].

II.5.3.3. Pourquoi confronter les données spectroscopiques UV et IR ?

Comme nous pouvons le constater dans la revue bibliographique ci-dessus, de nombreuses analyses quantitatives sur la densité du radical méthyle dans des procédés plasmas ont été menées à l'aide de techniques de spectroscopie d'absorption, tant dans l'UV que dans l'IR. Toutefois, les sections efficaces d'absorption et les forces de raies demeurent mal connues, et ce en raison d'une détermination expérimentale peu aisée. A ce jour, jamais ces deux approches spectroscopiques n'avaient été directement comparées, pour tester la validité des données spectroscopiques disponibles. Cette comparaison est importante, car elle devrait mettre en évidence les éventuelles limitations des données spectroscopiques, avec les conséquences qui en découlent sur la précision des mesures sur CH_3 et les espèces stables associées, ou au contraire permettre de montrer la cohérence des données pour un domaine assez large de conditions expérimentales.

II.5.4. Comparaison des techniques d'absorption UV et IR appliquées à la détection du radical méthyle dans deux réacteurs micro-ondes basse et moyenne pressions

La comparaison entre les techniques d'absorption sur CH_3 dans l'UV à 216 nm et dans l'IR à 16.5 µm a été menée dans des conditions de pression et de température très différentes. Deux réacteurs différents ont été utilisés, *i.e.* un réacteur plan à faible pression (typiquement 1.5 mbar/1000 K) de l'INP-Greifswald, et le réacteur en cloche à pression modérée (jusqu'à 80 mbar pour la présente étude et 3000 K) du LIMHP.

Le réacteur plan allemand a été utilisé pour des applications telles que le dépôt de films minces, le traitement anti-corrosion de métaux par dépôt d'espèces organo-silicées, et le nettoyage de surfaces. Cette source plasma a également été utilisée pour l'étude de nombreux phénomènes propres aux milieux moléculaires, en particulier des processus d'excitation et de relaxation, de cinétique chimique, mais aussi de spectroscopie moléculaire plus fondamentale [Ohl-1993].

II.5.4.1. Expériences dans le réacteur plan de l'INP-Greifswald

II.5.4.1.1. Description du réacteur micro-onde plan de l'INP-Greifswald

Une photographie du réacteur plan de l'INP-Greifswald est présentée sur la Figure II-17. L'enceinte est de grand volume, avec pour dimensions Longueur x Largeur x Hauteur = 120x21x15 cm^3. Le couplage des micro-ondes (2.45 GHz) est assuré par un système de 26 antennes (espacées de 3.8 cm), réparties sur la longueur du guide d'ondes, ce qui permet d'obtenir un plasma mesurant jusqu'à 1 m de longueur. Ce réacteur est particulièrement bien adapté aux investigations spectroscopiques en raison de l'uniformité du plasma sur des longueurs importantes (voir un exemple sur la Figure II-17). Le détail du principe de fonctionnement de ce réacteur plan et de son guide à antennes est détaillé dans la publication de A. Ohl [Ohl-1993].

Les micro-ondes sont appliquées dans un mélange gazeux à une pression typique de 1.5 mbar pour une puissance de 1.5 kW, ce qui correspond à une densité de puissance surfacique d'environ 10 $W.cm^{-2}$ dans le plan d'observation. La mesure de la température du gaz par élargissement Doppler de la raie H_α et par Fluorescence Induite par Laser à Deux Photons (FIL) sur l'hydrogène atomique a fait l'objet d'une étude préalable. Elles a été évaluée à 1000 ± 100 K [Röpcke-1998, Duan-1999, Lang-2001].

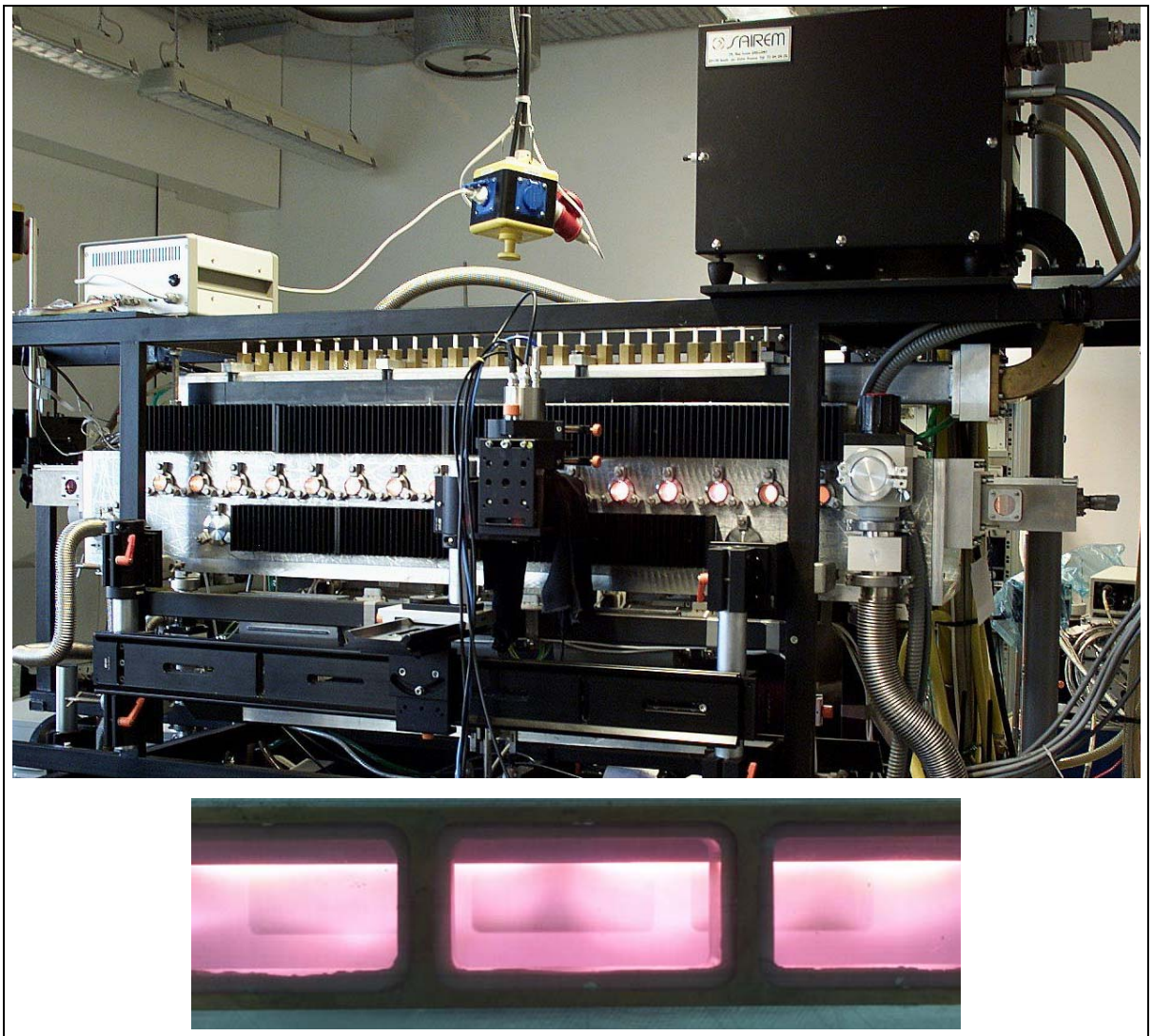


Figure II-17 : Photographie du réacteur micro-onde plan de l'INP Greifswald
Photographie d'un plasma homogène dans ce même réacteur

Le gaz plasmagène est composé de *x* sccm H_2 + *60* sccm Ar + *y* sccm CH_4 (méthane) ou CH_3OH (méthanol), pour un débit total maintenu constant à 555 sccm, la pression étant asservie à l'aide d'une vanne papillon reliée à une jauge capacitive. Quelque soit le précurseur carboné utilisé (méthane ou méthanol), quatre débits différents (*y*) ont été utilisés, respectivement 5, 15, 25 et 40 sccm correspondant à 0.9, 2.7, 4.5 et 7.2 % du débit total. Quand le flux de précurseur carboné est augmenté, la proportion d'hydrogène est réduite de manière à maintenir un débit constant.

II.5.4.1.2. Dispositif expérimental d'absorption UV autour du réacteur plan

Pour les mesures classiques d'absorption large bande dans le domaine UV, deux techniques utilisant la même source lumineuse, une lampe au deutérium (modèle Oriel 63163, 30 W,

avec une alimentation stabilisée 68840), ont été utilisées. Pour les deux techniques, le montage optique est similaire. Un condenseur placé dans le boîtier de la lampe permet d'obtenir un faisceau de lumière parallèle. Une lentille en quartz placée devant la fenêtre en suprasil en entrée du réacteur focalise le faisceau au centre de la décharge. Après le passage dans le plasma, le faisceau est alors dirigé via un montage à deux lentilles sur une fibre optique UV, reliée à un monochromateur de résolution modérée. La première méthode proposée par Childs *et al.* [Childs-1992], et précédemment utilisée dans le réacteur en cloche du LIMHP par Cappelli *et al.* [Cappelli-2000], met en œuvre une barrette CCD comme détecteur. La deuxième méthode repose sur l'utilisation d'une détection synchrone, la lumière étant modulée par un "chopper" et détectée par un photomultiplicateur. Un schéma des deux montages optiques est présenté sur la Figure II-18.

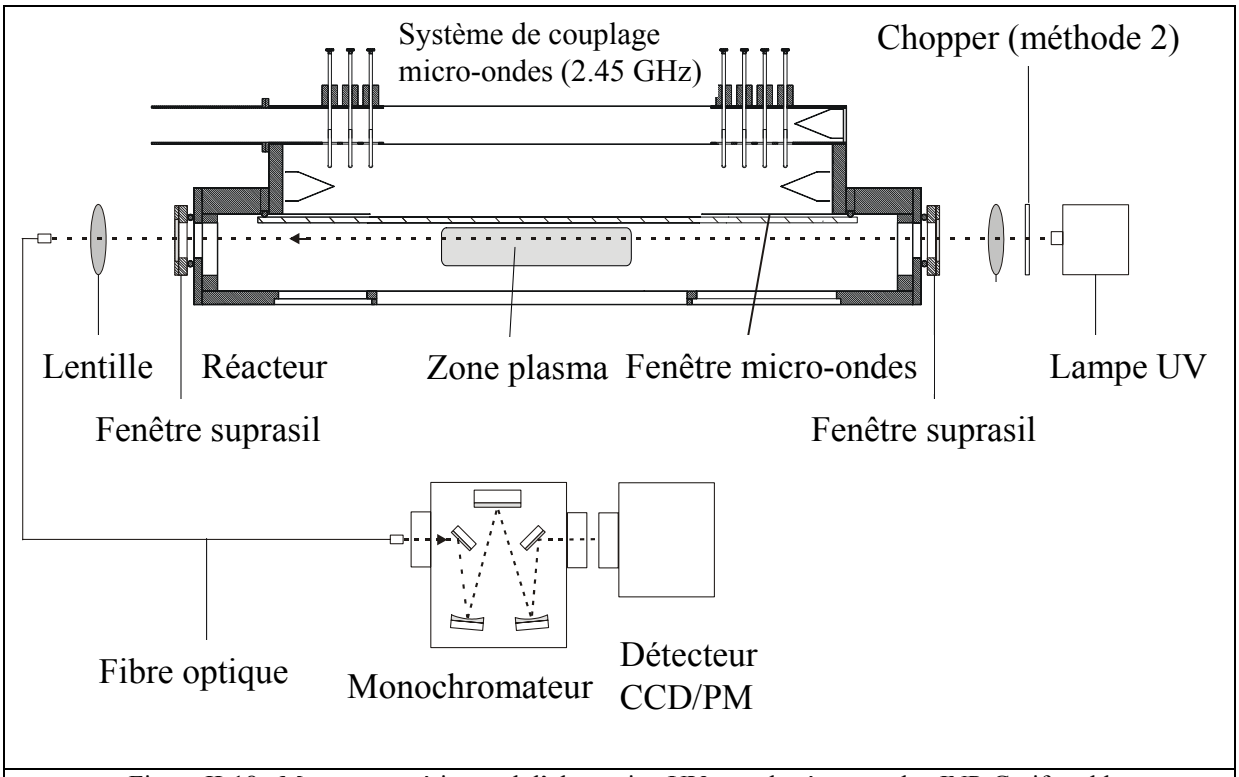


Figure II-18 : Montage expérimental d'absorption UV pour le réacteur plan INP-Greifswald

Pour la méthode 1, la méthodologie est la même que celle que nous avons décrite au chapitre II, avec le monochromateur de 32 cm de focale Spex Jobin-Yvon Triax 320, équipé d'une détection CCD. Un exemple typique de spectre d'absorption de la transition électronique $B(^2A'_1) \leftarrow X(^2A''_2)$ du radical méthyle est donné sur la Figure II-19-a. Les conditions expérimentales étaient une pression de 1.5 mbar, une puissance micro-onde de 1.5 kW, et un mélange gazeux $H_2/Ar/CH_3OH$ (82:11:7). Le temps d'acquisition du spectre est de l'ordre de 30 mn. On notera à 212.5 nm la présence d'une autre bande de CH_3 d'intensité plus faible.

Pour la deuxième méthode (méthode 2), un "chopper" est placé juste après la lampe de manière à moduler le signal UV, et les radiations de la source sont détectées à l'aide d'un photomultiplicateur (PM) Hamamatsu R2949 refroidi par effet Pelletier à -20°C, pour limiter l'influence du bruit thermique. Le signal de sortie du PM est relié à une détection synchrone (Lock-in Amplifier Stanford Research System SR 830). La lampe au deutérium, les lentilles et la fibre optique sont les mêmes qu'avec la méthode 1. Le monochromateur Jobin-Yvon n'acceptant pas de PM, il a été remplacé par un SpectraPro-500 (Acton Research Corporation) de 50 cm de focale, monté avec un réseau à 1200 traits.mm^{-1} "blazé" à 250 nm, et des fentes d'entrée et de sortie de respectivement 30 et 75 µm. Un spectre d'absorption normalisé requiert l'acquisition de deux spectres, l'un avec le plasma I_{plasma} et un deuxième de la lampe uniquement I_{lampe}, la transmittance T étant le rapport de ces deux spectres : $T = \frac{I_{plasma}}{I_{lampe}}$. Avec une constante de temps pour la détection synchrone de 3 s, le temps d'acquisition d'un spectre pour une largeur spectrale de 15 nm et un incrément de 0.01 nm est de 30 mn. Un exemple de spectre obtenu avec cette seconde méthode est donné sur la Figure II-19-b, dans les mêmes conditions que la méthode 1, à ceci près que le précurseur est le méthane au lieu du méthanol.

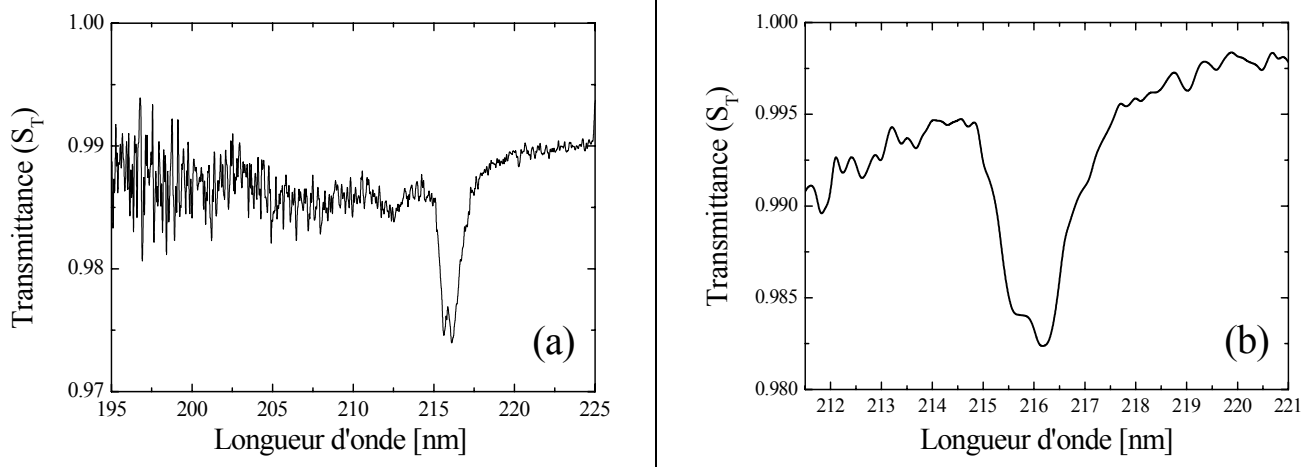


Figure II-19 : Spectre d'absorption électronique de la transition B(^{2}A'$_1$) ← X(^{2}A''$_2$) du radical méthyle (réacteur plan)
(a) Méthode 1 (CCD) : P = 1.5 kW, p = 1.5 mbar, H_2/Ar/CH_3OH (82:11:7)
(b) Méthode 2 (Détection synchrone + PM) : P = 1.5 kW, p = 1.5 mbar, H_2/Ar/CH_4 (82:11:7)

Les deux méthodes sont équivalentes en terme de performances. Comparer les résultats de ces techniques nous permet de tester la méthodologie de détection du radical méthyle par absorption large bande, en s'assurant tout simplement que les valeurs obtenues sont insensibles à la nature du système de détection.

Plusieurs difficultés expérimentales inhérentes aux techniques d'absorption large bande, en particulier l'existence d'un certain nombre de sources de bruit influençant la précision des mesures, ont été décrites en détails par Mennigen *et al.* [Mennigen-1995]. Une fois la

transmittance obtenue, le pourcentage d'absorption exprimé dans la loi de Beer-Lambert est la différence entre le zéro de la ligne de base et l'intensité du pic d'absorption. Dans le cas de CH_3, les lignes de bases sont souvent délicates à déterminer, et ne passent pas par l'unité. Ceci est attribué d'une part au fond continu UV de l'hydrogène, et d'autre part à la présence d'autres espèces carbonées telles que C_2H_2 où C_2H_4. Ce problème a été abondamment constaté dans la littérature [Childs-1992, Davidson-1993, Mennigen-1995], mais aucune solution n'y a été apportée. Il faut donc s'attendre à observer des erreurs dans le calcul des densités, notamment de sur-estimation si la ligne de base est difficile à définir.

II.5.4.1.3. Analyse des spectres d'absorption UV du radical méthyle

Comme décrit par Herzberg [Herzberg-1961], une prédissociation importante de l'état électronique excité B donne au spectre d'absorption de CH_3 à 216 nm un aspect diffus et peu résolu. Avec notre système optique, la transition $B(^2A'_1) \leftarrow X(^2A''_2)$ présente deux structures pro-éminentes : un pic dû à une branche R à 215.7 nm, et un second pic à 216.4 nm dû à la superposition des branches P + Q. De manière à éviter toute sur-estimation du pic d'absorption, une approche rigoureuse est de déconvoluer chacune des composantes P, Q et R de la bande à 216 nm, en tenant compte des différentes sources d'élargissement, comme Davidson l'a fait pour déterminer la section efficace d'absorption de CH_3 [Davidson-1993]. Toutefois, peu de travaux antérieurs ont explicitement pris en compte la structure fine de la bande, et par conséquent une barre d'erreur de ± 35 % sur le calcul de la densité de CH_3 apparaît comme une limite basse.

Nous avons calculé une enveloppe synthétique de la transition $B(^2A'_1) \leftarrow X(^2A''_2)$, d'intensité relative, où les trois bandes P, Q et R sont calculées indépendamment. Un lissage polynomial (typiquement du 5ème ordre) de la ligne de base est systématiquement réalisé. Ceci permet de normaliser la transmittance et de superposer les spectres respectivement expérimental et synthétique, en jouant sur la température du gaz et implicitement sur le peuplement des différents niveaux rotationnels du radical méthyle.

L'intensité relative d'une raie d'absorption se calcule de la même manière que celle de la bande IR parallèle d'un rotateur symétrique [Herzberg-1989b et c]. Nous donnons ici les étapes clés du raisonnement.
L'intensité relative d'une raie d'absorption I_{abs} est donnée par la relation :

$$I_{abs} = C\nu A_{KJ} g_K g_J g_I e^{-\frac{F_v(K,J)hc}{k_B T}} \qquad \text{(II-5)}$$

où C est une constante dépendant de la transition ro-vibronique, ν le nombre d'onde, A_{KJ} la force de raie correspondant aux coefficients de Hönl-London, g_I la dégénérescence de spin nucléaire, $F_v(J,K)$ l'énergie rotationnelle, T la température rotationnelle (*i.e.* la température du gaz dans notre cas). g_K et g_J sont les dégénérescences rotationnelles, J et K sont les nombres quantiques de rotation.

La constante C n'a pas été prise en considération, car seule une intensité arbitraire nous était utile pour le calcul de l'enveloppe. Elle nécessite le calcul de la fonction de partition vibrationnelle [Foley-1941].

Les niveaux d'énergie des branches P, Q et R constituant la transition $B(^2A'_1) \leftarrow X(^2A''_2)$ de CH_3 à 216 nm sont calculées indépendamment à l'aide des formules [Herzberg-1989b] :

$$\begin{aligned} \nu_{P,R} &= \nu_0^{sub} + (B'+B'')m + (B'-B'')m^2 \quad avec \quad m = J+1 \quad (branche\ R) \\ & \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad m = -J \quad (branche\ P) \\ \nu_Q &= \nu_0^{sub} + (B'-B'')J + (B'-B'')J^2 \quad (branche\ Q) \end{aligned} \qquad \text{(II-6)}$$

où l'exposant "prim" (') désigne les constantes rotationnelles B de l'état électronique excité $B(^2A'_1)$ et "seconde" ('') les constantes du niveau fondamental $X(^2A''_2)$. L'origine des bandes ν_0^{sub} est calculée à partir de la relation [Herzberg-1989b] :

$$\nu_0^{sub} = \nu_0 + [(C'-C'') - (B'-B'')]K^2 \qquad \text{(II-7)}$$

Les constantes B et C utilisées sont issues des travaux d'Herzberg et sont listées dans le Tableau II-4.

Constantes moléculaires de CH_3	**[cm^{-1}]**
ν_0	46205
B'	8.8266
B''	9.57789
C'	4.742026
C''	4.4133

Tableau II-4 : Données spectroscopiques utilisées pour le calcul de l'enveloppe de la transition $B(^2A'_1) \leftarrow X(^2A''_2)$ de CH_3

Les forces de raies sont calculées suivant les mêmes formules de Hönl-London qu'une bande parallèle IR (*i.e.* $\Delta K = 0$) :

$$\begin{aligned} P(\Delta J=-1):&\quad A_{KJ}=\frac{J^2-K^2}{J(2J+1)} \\ Q(\Delta J=0):&\quad A_{KJ}=\frac{K^2}{J(J+1)} \\ R(\Delta J=+1):&\quad A_{KJ}=\frac{(J+1)^2-K^2}{(J+1)(2J+1)} \end{aligned} \qquad \text{(II-8)}$$

Les dégénérescences rotationnelles se calculent par :

$$\begin{aligned} g_J &= 2J+1 \\ g_K &= 1 \quad pour\ K=0 \\ g_K &= 2 \quad pour\ K \rangle 0 \end{aligned} \qquad \text{(II-9)}$$

Il est également nécessaire de prendre en compte l'alternance des raies due au poids statistique résultant du spin nucléaire de l'hydrogène (le spin I de H vaut ½, celui du carbone 0). Ces poids statistiques pour des nombres quantiques K > 0 sont :

$$\begin{aligned} g_I &= \frac{1}{3}(2I+1)(4I^2+4I+3) \quad pour\ K=3n\ (I=0.5) \\ g_I &= \frac{1}{3}(2I+1)(4I^2+4I) \quad pour\ K\neq 3n\ (I=0.5) \end{aligned} \qquad \text{(II-10)}$$

CH_3 est une molécule plane et appartient au groupe d'espace D_{3h}. Dans ce cas, avec trois atomes identiques, les poids statistiques pour le niveau $K = 0$ sont :

$$\begin{aligned} g_I &= \frac{1}{3}(2I+1)(2I+3)(I+1) \quad pour\ J\ pair \\ g_I &= \frac{1}{3}(2I+1)(2I-1)I \quad pour\ J\ impair \end{aligned} \qquad \text{(II-11)}$$

Ainsi, pour $K = 0$ et J impair, les raies sont manquantes.

L'énergie rotationnelle de l'état fondamental $X(^2A''_2)$ est calculée d'après l'équation (II-12), en tenant compte des termes centrifuges sur la base des travaux de Yamada *et al.* [Yamada-1981].

$$\begin{aligned} F_v(J,K) &= E+B''J(J+1)+(C''-B'')K^2-D_JJ^2(J+1)^2-D_{JK}J(J+1)K^2 \\ &-D_KK^4+H_JJ^3(J+1)^3+H_{JK}J^2(J+1)^2K^2+H_{KJ}J(J+1)K^4+H_KK^6 \end{aligned} \qquad \text{(II-12)}$$

Les constantes moléculaires utilisées sont listées dans le Tableau II-5.

Constantes moléculaires	Valeurs pour l'état fondamental [cm^{-1}]
E	0.0
B	9.57789(16)
C	4.74202(67)
D_J	0.0007699(88)
D_{JK}	-0.001358(18)
D_K	0.000634(14)
H_J	-0.00000032(37)
H_{JK}	0.0000010(14)
H_{KJ}	-0.0000004(19)
H_K	-0.0000002(19)

Tableau II-5 : Données spectroscopiques utilisées pour le calcul de l'énergie rotationnelle de l'état $X(^2A''_2)$ de CH_3

Un exemple typique de diagramme obtenu à l'aide de la procédure détaillée ci-dessus est donné sur la Figure II-20, pour une température de 1000 K, et les nombres quantiques rotationnels $K = 7$ et $J = 30$. Les positions et intensités de chacune des raies des branches P, Q et R ont été calculées indépendamment, puis regroupées sur le même diagramme, représentant ainsi la structure fine de la transition électronique $B(^2A'_1) \leftarrow X(^2A''_2)$.

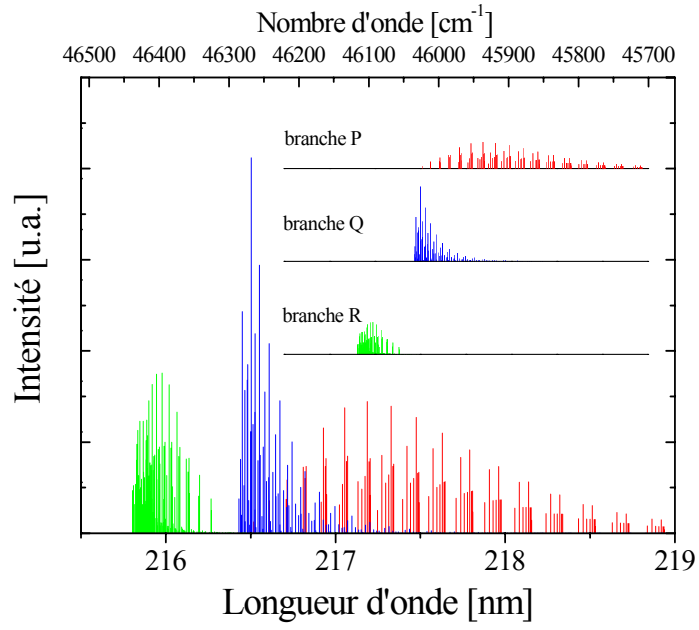


Figure II-20 : Diagramme de la transition électronique $B(^2A'_1) \leftarrow X(^2A''_2)$ du radical méthyle, incluant le calcul des branches P, Q et R

Une fois la structure fine obtenue, nous avons affecté à chacune des raies de chacune des branches un facteur de forme lorentzien. En effet, la dissociation rapide de l'état $B(^2A'_1)$ est le

résultat d'une forte prédissociation, qui conduit à un élargissement important de type lorentzien dont la largeur à mi-hauteur est estimée entre 60 [Glänzer-1977] et 100 cm^{-1} [Davidson-1993]. Les meilleurs lissages ont été obtenus avec la valeur mesurée par Davidson, 100 cm^{-1}, soit 0.46 nm à 216 nm. Les monochromateurs utilisés pour nos mesures avaient une résolution de typiquement 0.1 nm (20 cm^{-1}). Néanmoins, en première approximation, et tel que cela avait été fait par Davidson et Glänzer, seul l'élargissement lorentzien de prédissociation a été considéré, de manière à ne pas alourdir inutilement la procédure de lissage par le calcul d'un profil de Voigt.

La Figure II-21 donne le résultat de l'affectation du facteur de forme lorentzien $f_L(\nu-\nu_0)$ (dont l'expression est rappelée par l'équation (II-13)) sur les raies calculées et présentées sur la Figure II-20.

$$f_L(\nu-\nu_0)=\frac{1}{2\pi}\frac{\Delta\nu_L}{(\nu-\nu_0)^2+(\Delta\nu_L)^2} \qquad \text{(II-13)}$$

où ν est le nombre d'onde, ν_0 le nombre d'onde de la tête de bande, et $\Delta\nu_L$ la largeur à mi-hauteur de la raie.

Un exemple de superposition de spectres expérimental et théorique est présenté sur la Figure II-22. Le spectre original est celui de la Figure II-19-a, obtenu avec la méthode 1 (Triax + CCD) et a été normalisé par rapport à un polynôme représentant la ligne de base. Les branches P et Q calculées ont été additionnées, et leurs seules contributions ont été prises en compte pour le calcul de la concentration de CH_3.

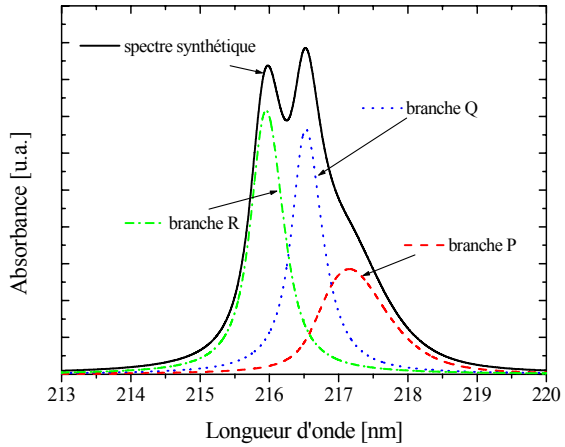


Figure II-21 : Spectre calculé de la transition électronique $B(^2A'_1) \leftarrow X(^2A''_2)$ du radical méthyle, incluant le calcul des branches P,Q et R

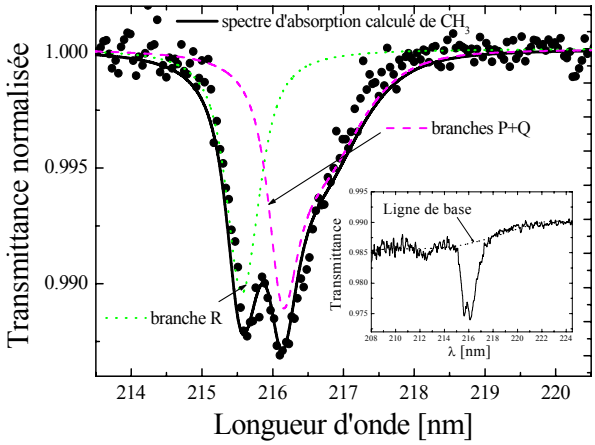


Figure II-22 : Superposition de spectres calculé et expérimental de la transition électronique $B(^2A'_1) \leftarrow X(^2A''_2)$ du radical méthyle (réacteur plan). Les branches P et Q sont additionnées

Au vu de l'étude bibliographique effectuée et de l'expérience déjà acquise au sein du LIMHP sur l'absorption UV de CH_3, la section efficace (II-4) donnée par Davidson dans la gamme 1306-2511 K [Davidson-1995] apparaît comme la plus fiable sur un domaine d'utilisation relativement étendu. La concentration du radical méthyle découle de l'application de la loi de Beer-Lambert, dont l'expression utilisée est donnée ci-dessous :

$$[CH_3] = \frac{1}{\sigma_\lambda(T) L} \ln\left(\frac{I_{PQ}}{I_0}\right) \qquad \text{(II-14)}$$

où $\sigma_\lambda(T) = 2.03 \times 10^{-17} \times \exp(-T/1675\ K)$ cm² est la section efficace d'absorption mesurée par Davidson sur le pic à 216.3 nm (somme des branches P et Q), L est la longueur d'absorption, I_{PQ} est l'intensité du pic à 216.3 nm, et I_0 est l'intensité de la ligne. Dans l'exemple de la Figure II-22, le pourcentage d'absorption est de 1.1 %. La valeur de section efficace donnée par Davidson a été extrapolée jusqu'à 1000 K (alors que la valeur basse est 1306 K). Cette hypothèse n'est pas trop dure, car par exemple la valeur extrapolée obtenue à température ambiante est proche de celle mesurée par Callear et Metcalfe (facteur 1.5) [Callear-1976].

II.5.4.1.4. Spectre d'absorption IR du radical méthyle dans le réacteur plan

Une fois les expériences UV réalisées, les fenêtres optiques en suprasil ont été remplacées par des fenêtres en KBr transparentes dans l'IR à 16.5 µm. Le dispositif expérimental des expériences est reporté sur la Figure II-23.

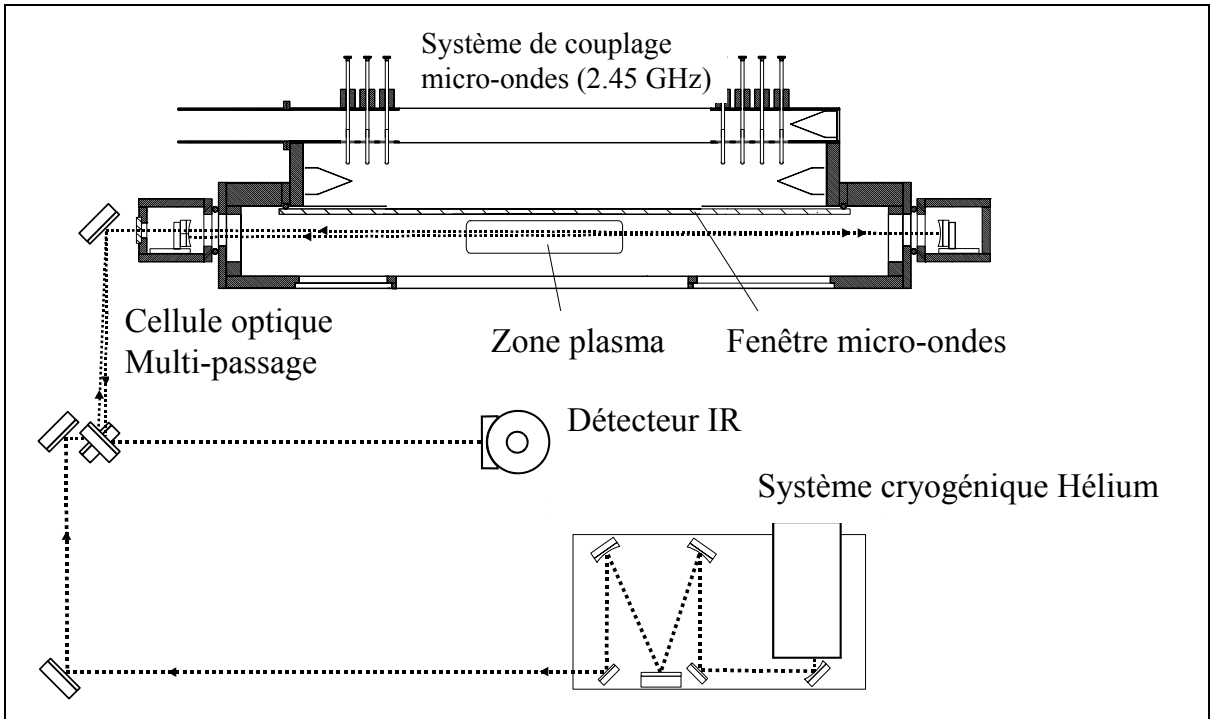


Figure II-23 : Montage expérimental d'absorption IR pour le réacteur plan INP-Greifswald

De manière à augmenter considérablement la sensibilité du montage pour la détection du radical méthyle, un système multi-passage a été adapté sur le réacteur. 24 passages sont ainsi réalisés, conduisant à une longueur d'absorption de près de 4 m, en supposant que CH_3 n'est présent que dans les 17 cm de la zone visible de la décharge. Une fois le faisceau IR sorti du réacteur, il est focalisé sur un détecteur HgCdTe refroidi à l'azote liquide.

Le suivi en ligne se fait à l'aide du logiciel TDL Wintel® décrit au paragraphe II.4.2.3.9.2. La stabilité du signal d'absorption de CH_3 a pu être suivie en temps réel à l'aide de ce logiciel. Les variations d'intensité sont très faibles (moins de 2 % de variation pour une heure de mesure). Ceci montre la stabilité de la décharge. Un exemple représentatif d'absorption IR dans le réacteur plan de l'INP est donné sur la Figure II-24, où sont visibles deux raies de la bande ν_2 de CH_3 : Q(2,2) et Q(3,3) (près de 20 % d'absorption). Le temps d'acquisition, incluant le lissage des raies et le calcul des concentrations, n'est que de quelques secondes.

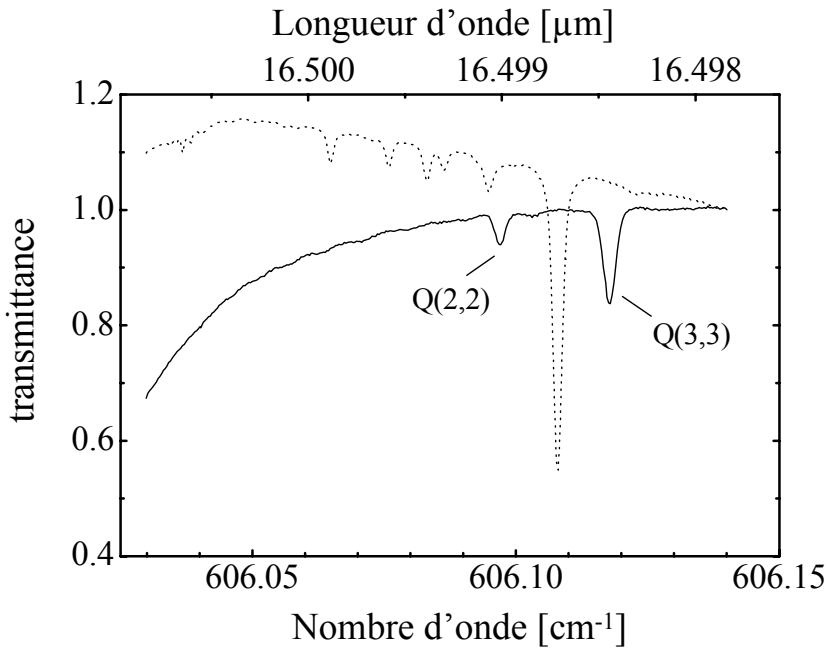


Figure II-24 : Spectre d'absorption IR de CH_3, bande ν_2, raies Q(2,2) et Q(3,3) (traits plein)
Pointillés : raies de CH_3OH pour le calibrage en nombre d'onde
P =2kW, p = 1.5 mbar, H_2/Ar/CH_3OH (82:11:7)

II.5.5. Détection du radical méthyle dans le réacteur en cloche du LIMHP

Le réacteur en cloche est dédié à la production de couches de diamant, et la tâche de l'expérimentateur est compliquée par de nombreuses contraintes : petites dimensions de la boule plasma (65 cm^3 sans substrat) et donc faible longueur d'absorption (5 cm), gradients

thermiques très raides (de 750 à 1500 $K.cm^{-1}$), petites ouvertures optiques dans la cavité micro-onde (afin de ne pas modifier le champ dans la cavité), … De fait, le réacteur en cloche n'est pas un appareil simple à diagnostiquer.

II.5.5.1. Analyse des spectres UV de CH_3 obtenus dans le réacteur Bell-Jar

Comme pour le réacteur plan, et comme il sera discuté plus loin dans les comparaisons modèles/expériences, le radical méthyle n'est probablement présent que dans la zone de décharge (5 cm pour le Bell-Jar).

En raison des dimensions modérées des ouvertures optiques, le signal UV dans le Bell-Jar est sensiblement plus faible que dans le réacteur plan, d'autant plus qu'un iris est placé devant la lampe D_2 afin d'obtenir une résolution spatiale d'environ 3 mm au centre de la décharge. Ceci s'avère indispensable compte tenu des gradients thermiques très importants dans la décharge. La section efficace d'absorption variant en fonction exponentielle de la température, la connaissance de cette dernière dans une zone d'espace limitée est importante pour pouvoir accéder à une information quantitative de la densité de CH_3.

La résolution du monochromateur n'étant pas un paramètre limitant pour la détermination de la concentration de radical méthyle, la fente d'entrée a été ouverte à 100 µm, de manière à maintenir un temps d'expérience raisonnable (4 spectres de 300 x 1 s typiquement).

Un spectre d'absorption typique de CH_3 obtenu dans le réacteur en cloche est donné en exemple sur la Figure II-25. On notera la présence à 231 nm de la bande de Mulliken de C_2 ($D_1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$), qui sera étudiée plus en détails dans le chapitre V dédié aux décharges $Ar/H_2/CH_4$.

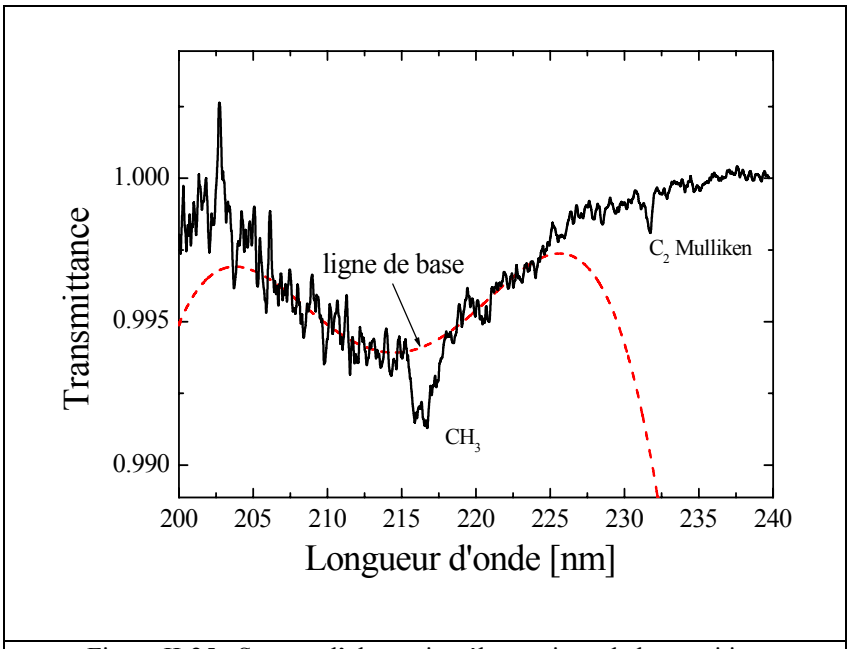
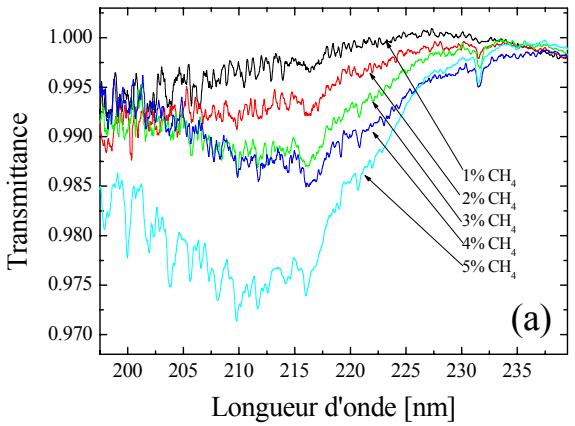


Figure II-25 : Spectre d'absorption électronique de la transition $B(^2A'_1) \leftarrow X(^2A''_2)$ du radical méthyle (réacteur en cloche)
P = 600 W, p = 25 mbar, H_2/CH_4 (96:4)

Le signal s'avère notablement plus bruité que les mesures réalisées à plus basse pression, dans le réacteur plan de l'INP-Greifswald en Allemagne. La ligne de base calculée est nettement convexe, en raison d'un fond continu d'absorption UV dans la décharge, d'autant plus important que le pourcentage de méthane et/ou la densité de puissance sont élevés (cf Figure II-26-a et -b).



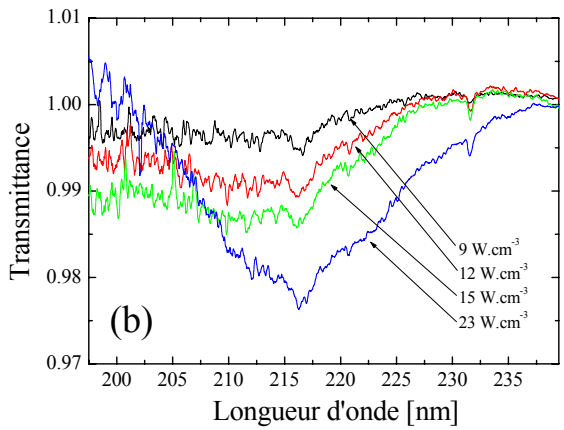


Figure II-26 : Difficultés de déterminer la ligne de base des spectres d'absorption UV de CH_3
(a) Effet du pourcentage de méthane à 12 $W.cm^{-3}$
(b) Effet de la densité de puissance à 3 % de CH_4

Les spectres UV ont été analysés exactement de la même manière que dans le réacteur plan basse pression. En raison de la température de gaz plus élevée ($\geq$ 2200 K), il a été tenu

compte d'un peuplement plus important des niveaux rotationnels, comme il sera discuté dans le paragraphe suivant dédié aux mesures IR dans le réacteur en cloche.

Un exemple de superposition de spectres synthétique et expérimental est donné sur la Figure II-27, la concentration du radical méthyle étant toujours calculée à partir de la contribution des branches P et Q. Cette procédure s'avère entachée d'erreurs importantes à cause du rapport signal sur bruit. De plus, pour des densités de puissances supérieures à 15 $W.cm^{-3}$, la température du gaz est supérieure à la valeur limite haute de la section efficace d'absorption donnée par Davidson *et al.* (2500 K), conduisant à une source d'erreur supplémentaire. L'erreur totale sur la concentration expérimentale due aux problèmes de fond continu d'absorption UV à 216 nm, à la décomposition en structure fine de la bande d'absorption et à l'extrapolation de la section efficace expérimentale à des domaines de températures élevés, a été estimée à au moins de 50 %.

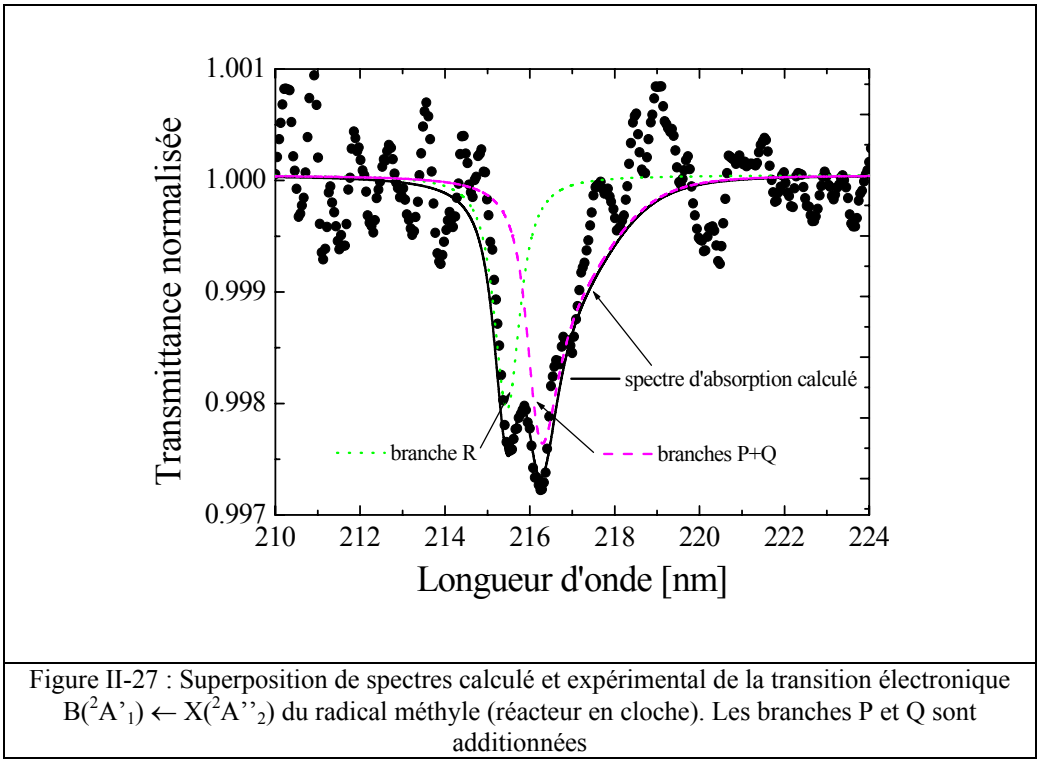


Figure II-27 : Superposition de spectres calculé et expérimental de la transition électronique $B(^2A'_1) \leftarrow X(^2A''_2)$ du radical méthyle (réacteur en cloche). Les branches P et Q sont additionnées

II.5.5.2. Analyse des spectres IR de CH_3 obtenus dans le réacteur en cloche

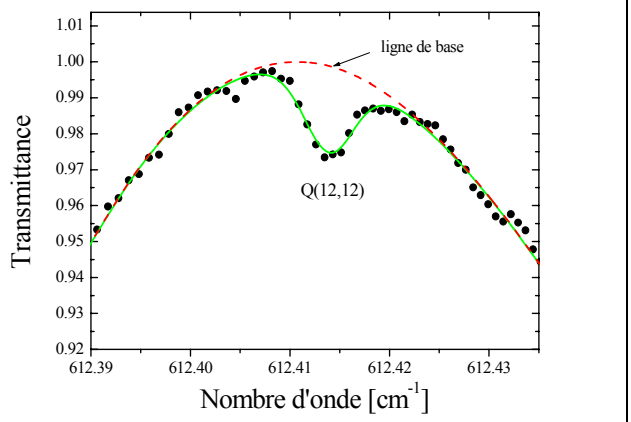
II.5.5.2.1. Détection de la raie Q(12,12) de la bande vibrationnelle ν_2 de CH_3

En raison des températures de gaz élevées rencontrées dans le réacteur en cloche (2000-3000 K), un déplacement de la population de CH_3 vers des niveaux rotationnels plus élevés de

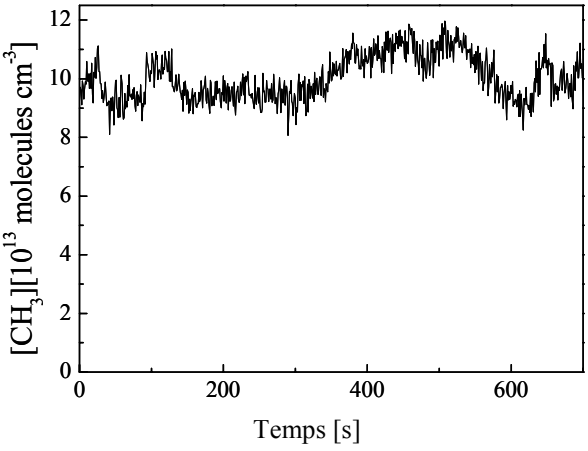
la bande vibrationnelle ν_2 que (2,2) et (3,3) a été envisagé. Un signal d'absorption faible mais bien réel a pu ainsi être obtenu sur la raie Q(12,12) à 612.41344 cm^{-1}. L'élargissement de pression a également été pris en compte, à partir des mesures publiées par Zahniser *et al.* sur la raie Q(6,6) de la bande ν_2 à 607.024 cm^{-1} : les coefficients d'élargissement ont été mesurés par TDLAS dans des mélanges Ar-CH_4 ($b(Ar) = 0.0310 \pm 0.0012$ $cm^{-1}.atm^{-1}$) et N_2-CH_4 ($b(N_2) = 0.0390 \pm 0.0020$ $cm^{-1}.atm^{-1}$) [Zahniser-1996]. Aucune valeur n'étant disponible dans la littérature pour les mélanges H_2-CH_4, nous avons estimé le coefficient $b(H_2) = 0.036$ $cm^{-1}.atm^{-1}$.

Un exemple de spectre d'absorption de CH_3 Q(12,12) est donné sur la Figure II-28-a, ainsi que la ligne de base calculée et le lissage réalisé par le logiciel TDL Wintel®.

Le temps d'acquisition d'un spectre d'absorption est de l'ordre de la seconde. La concentration de CH_3 peut-être suivie en ligne. La Figure II-28-b montre les fluctuations de la densité du radical méthyle durant une heure. Le niveau de bruit est de l'ordre de 10 %, et est principalement dû à la faiblesse du signal d'absorption. De plus, sur l'échelle de quelques minutes, les fluctuations de la densité de méthane sont assez importantes, et oscillent dans une fourchette de ± 15-20 %. Des tests de stabilité similaire ont été effectués sur l'introduction du méthane, et ne présentent pas de variations supérieures à 1 ou 2 % : un effet du système de régulation de pression ou encore de fonctionnement des débitmètres est donc à exclure pour justifier le comportement observé sur CH_3. Vraisemblablement, cet effet est dû à des variations de volume aléatoires et imperceptibles de la boule plasma.



(a)



(b)

Figure II-28 :
(a) Spectre d'absorption IR de CH_3, bande ν_2, raie Q(12,12) à 612.41344 cm^{-1}, avec superposition du spectre et de la ligne de base calculés (9 $W.cm^{-3}$, 5 % CH_4)
(b) Variations temporelles de la densité de CH_3

II.5.5.2.2. Calcul de la force de raie de CH_3 Q(12,12) dans la gamme de température du réacteur en cloche

Les spectres accumulés en IR ont été obtenus dans le cœur du plasma, à une distance de 20 mm au dessus du substrat. La résolution spatiale dérivant de la taille du faisceau est de l'ordre de 5 mm, ce qui est élevé compte-tenu de la raideur des gradients de température dans le réacteur en cloche.

L'objectif de l'étude étant la détermination de la concentration du radical méthyle intégrée sur le chemin optique, la connaissance de la force de raie de la transition étudiée Q(12,12) est nécessaire.

Or, comme nous l'avons expliqué précédemment, seule la force de raie Q(8,8) a été mesurée. Durant son travail de thèse, Wai Yip Fan [Fan-1997], du groupe de Paul B. Davies (Université de Cambridge, UK), a proposé un raisonnement permettant de calculer les valeurs de force d'une raie Q(x,x) donnée (avec $\Delta J = 0$, et $x = J = K$) du mode ν_2 de vibration, à partir de la force de raie Q(8,8).

L'équation (II-15) est le résultat de son analyse, et tient compte de la transition du moment dipolaire de la bande ν_2, ainsi que des fonctions de partitions électroniques, rotationnelle et de spin nucléaire :

$$\frac{S_{Q(x,x)}}{S_{Q(8,8)}} = \nu_{nm}\,\frac{K^2}{J(J+1)}\,\frac{1}{0.51\,Q_v\,T^{1.5}}\,g_J\,g_I \times \exp\left(-F_v(J,K).h.c\,/\,k_B T\right).\left(1-\exp\left(hc\nu\,/\,k_B T\right)\right) \qquad \text{(II-15)}$$

où $S_{Q(8,8)} = (3.2 \pm 1.0) \times 10^{-19}$ cm.molécule^{-1}, ν_{nm} est le nombre d'onde de la raie considérée, T la température du gaz en Kelvins, k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière. J et K les nombres quantiques de rotation. g_J est la dégénérescence rotationnelle et vaut $2J+1$, g_I est le poids statistique dû au spin nucléaire (équation (II-10)), Q_v la fonction de partition vibrationnelle (équation (II-27)), et $F_v(J,K)$ l'énergie rotationnelle de l'état fondamental (voir l'équation (II-12)).

Nous donnons ici les grandes étapes de la démarche effectuée par W.Y. Fan pour arriver à la formule (II-15).

Partant du principe qu'une "force de raie" est un coefficient traduisant la modification par une radiation (IR) du moment dipolaire d'une molécule, pour une transition rovibrationnelle unique, l'intensité d'absorption d'une radiation monochromatique d'un état bas (m) à un état supérieur (n) est donné par :

$$I_{abs} = N_m \rho_m B_{mn} (hc\nu_{nm}) L \left(1 - \exp\left(hc\nu / k_B T\right)\right) \qquad \text{(II-16)}$$

Cette équation montre que l'intensité d'absorption dépend de la population dans l'état bas N_m, de la densité de radiation de nombre d'onde ν_{nm} (ρ_{nm}), de la probabilité de transition d'Einstein pour l'absorption (B_{mn}), de l'énergie de cette radiation ($hc\nu_{nm}$), et de la longueur d'absorption du milieu (L). Nous avons rajouté le terme exponentiel, qui traduit les phénomènes d'absorption stimulée, qui ne peuvent être négligés pour les températures élevées rencontrées dans le récteur en cloche, induisant un peuplement important du niveau vibrationnal supérieur. En remplaçant les termes ρ_{nm} et B_{mn} par les expressions ci-dessous :

$I_0 = c\ \rho_{nm}$,
$B_{mn} = (8\pi^3/3h^2c) <n|\mu|m>^2$,

où I_0 est l'intensité de la radiation incidente et $<n|\mu|m>^2$ le carré de l'élément de matrice moment dipolaire.

Au terme d'émision stimulé près, l'équation (II-16) devient :

$$I_{abs} = (8\pi^3 / 3hc) I_0 L \nu_{nm} < n|\mu|m >^2 N_m \qquad \text{(II-17)}$$

La transition rovibrationnelle présente une certaine largeur généralement due à des élargissements Doppler et de pression, qui font que I_{abs} dépend de ν. L'équation est donc modifiée :

$$I_{abs}(\nu) = (8\pi^3 / 3hc) I_0 L \nu_{nm} < n|\mu|m >^2 N_m f(\nu - \nu_{nm}) \qquad \text{(II-18)}$$

où $f(\nu)$ est le profil de raie normalisé tel que :

$$f(\nu - \nu_{nm}) d\nu = 1 \qquad \text{(II-19)}$$

Le paramètre N_m peut s'écrire comme :

$$N_m = \chi_{tot}[CH_3] \qquad \text{(II-20)}$$

où $[CH_3]$ est la concentration du radical méthyle *i.e.* la population du niveau m est liée à $[CH_3]$ via la fonction χ_{tot} qui est définie comme la fraction de molécule occupant un niveau rovibronique donné. Cette fonction dépend des fonctions de partition électronique, vibrationnelle, rotationnelle et de spin nucléaire, donc de la température. L'équation (II-18) peut maintenant être ré-écrite :

$$I_{abs}(\nu)/I_0 = (8\pi^3/3hc)\chi_{tot}\nu_{nm} < n|\mu|m >^2 f(\nu-\nu_{nm})[CH_3]L \qquad \text{(II-21)}$$

L'équation de Beer-Lambert pour l'absorption d'une radiation est donnée par :

$$I_{tran}(\nu)/I_0 = \exp(-\alpha[CH_3]L) \qquad \text{(II-22)}$$

Pour un faible α (faible absorption), cette équation peut s'exprimer sous la forme d'un développement en série de Taylor, ce qui donne au 1er ordre :

$$I_{tran}(\nu)/I_0 = 1-\alpha[CH_3]L \qquad \text{(II-23)}$$

Et comme $I_{abs}(\nu)=(I_0-I_{tran}(\nu))/I_0$,

$$I_{abs}(\nu)/I_0 = \alpha[CH_3]L = Sf(\nu-\nu_{nm})[CH_3]L \qquad \text{(II-24)}$$

Dans ce contexte, la coefficient d'absorption α est défini comme $S.f(\nu-\nu_{nm})$ où S est la "force de raie" de la transition. En comparant les équations et, S s'exprime comme :

$$S = (8\pi^3/3hc)\nu_{nm} < n|\mu|m >^2 \chi_{tot} \qquad \text{(II-25)}$$

Comme χ_{tot} dépend de la température, S fait de même.
A partir du moment où le moment dipolaire et les fonctions de partition sont connues, S peut être calculée pour chacune des transitions du radical CH_3. Réciproquement, si S est mesurée

expérimentalement via le coefficient d'absorption α, alors la transition du moment dipolaire peut être déterminée.

L'intensité de la bande ν_2 laisse supposer une variation importante du moment dipolaire de la molécule lors des mouvements de "bending". A partir de la raie Q(4,4), Yamada *et al.* [Yamada-1983] ont mesuré la transition vibrationnelle du moment dipolaire : $\mu_{0\text{-}1} = (0.28 \pm 0.049)$ Debye. Cette grandeur $\mu_{0\text{-}1}$ est liée à $\langle n|\mu|m\rangle^2$ par :

$$\mu_{0\text{-}1} = J(J+1)/K^2 \langle n|\mu|m\rangle^2 \qquad \text{(II-26)}$$

où $J(J+1)/K^2$ est le facteur de Hönl-London pour les transitions de la branche Q.

Le 1er état électronique de CH_3 se trouve à 46305 cm^{-1} au dessus du fondamental, donc la fonction de partition électronique Q_E est proche de l'unité.

Le calcul de la fonction de partition vibrationnelle a été adapté aux températures de gaz de nos expériences, qui sont sensiblement plus élevées que celles de W.I. Fan. En effet, ce dernier travaillant à température *quasi*-ambiante (300-350 K), il n'avait pris en compte dans son calcul que des bandes de plus faible énergie, à savoir ν_2 (606.45 cm^{-1}) et ν_4 (1396 cm^{-1}). Or, en terme de température, les 606 cm^{-1} correspondant au premier niveau vibrationnel de la bande ν_2 sont équivalents à 872 K, ce qui est inférieur aux valeurs des températures de gaz à la fois dans le réacteur plan (~ 1000 K) et le réacteur en cloche (> 2500 K). Ces valeurs élevées de températures conduisent à un peuplement des états vibrationnels excités, et il est nécessaire de prendre en compte ce processus. L'ensemble des modes vibrationnels normaux listés dans le Tableau II-3 ont été incorporés dans le calcul de la fonction de partition, sachant que les modes ν_3 et ν_4 sont doublement dégénérés, et doivent donc être comptés deux fois dans le calcul (équation (II-27)).

$$Q_v = \prod_1^i \left[1 - \exp\left(-hc\nu_i / kT\right)\right]^{-1} \qquad \text{(II-27)}$$

La fonction de partition rotationnelle Q_R est donnée par :

$$Q_R = (1/\sigma)\sum_{J=0}^{\infty}\sum_{K=0}^{J} g_K g_I \exp(-F_v(J,K).hc/kT) \qquad \text{(II-28)}$$

où $g_J = 2J+1$, $g_K=1$ pour $K=0$ et 2 pour $K = 1, 2, 3 \ldots$ $F_v(J,K)$ est donné par (II-12), et σ est le nombre de symétrie de CH_3 (6).

La fonction de partition de spin nucléaire Q_{NS} vaut 8, qui correspond au nombre d'arrangement des spins I des atomes d'hydrogène de CH_3 ($I_H = 1/2$ et $I_C = 0$).

Nous obtenons finalement pour χ_{tot} l'expression :

$$\chi_{tot} = g_J g_I g_K \exp(-F_v(J,K)/kT)/Q_E Q_V Q_R Q_{NS} \qquad \text{(II-29)}$$

où le poids statistique g_I résultant du spin nucléaire de H est $1/3\ (2I+1)(4I^2+4I+3)$ pour $K=3n$ et $1/3\ (2I+1)(4I^2+I)$ pour $K\neq 3n$. χ_{tot} est donc la fraction de molécules occupant un niveau rotationnel donné dans l'état vibrationnel fondamental. La force de raie S de l'équation (II-25) peut maintenant être écrite :

$$S = (8\pi^3/3hc)\nu_{nm}\mu^2 K^2/J(J+1)g_J g_I g_K \exp(-F_v(J,K)/kT)/Q_E Q_V Q_R Q_{NS} \qquad \text{(II-30)}$$

Pour simplifier l'expression, les termes non dépendant des nombres quantiques de rotation (J,K) et/ou de la température ont été groupés dans une constante C (en Kelvins), ce qui donne :

$$S = C\nu_{nm}K^2/J(J+1)g_J g_I \exp(-F_v(J,K)/kT)/Q_V T^{3/2} \qquad \text{(II-31)}$$

où C est $(8\pi^3/3hc)\ \mu^2\ g_K / Q_E Q'_R Q_{NS}$ et où le terme dépendant de la température dans Q_R a été exclu pour donner Q'_R.

A partir de la valeur mesurée de la force de raie $S_{Q(8,8)}$ par Wormhoudt et McCurdy, nous obtenons pour le rapport S/C à 296 K une valeur de 0.51 K.

Les forces de raies des autres transitions peuvent être obtenues par comparaison avec $S_{Q(8,8)}$, ce qui donne l'équation (II-15), en tenant compte du facteur d'émission stimulé

L'évolution des forces de raies en fonctions de la température du gaz est donnée sur la Figure II-29. Un résultat intéressant est la valeur de la force de raie Q(12,12) dans la gamme de température du réacteur en cloche, qui est la plus élevée, en particulier un rapport trois à 3000 K par rapport à la raie Q(3,3) détectée dans le réacteur plan. A partir de cette courbe, la valeur de la force de raie Q(3,3) utilisée dans le réacteur plan a également été déduite.

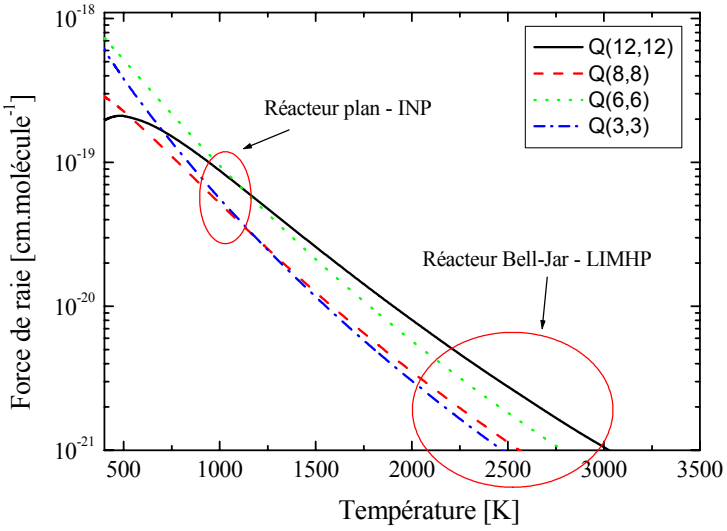


Figure II-29 : Forces de différentes raies de la bande ν_2 calculées en fonction de la température

II.5.6. Comparaison des concentrations obtenues par absorption dans l'UV et l'IR

II.5.6.1. Réacteur plan (basse pression)

Les densités de CH_3 obtenues par absorption UV et absorption IR dans le réacteur micro-onde plan en fonction du précurseur carboné dans le mélange sont présentées sur la Figure II-30-a pour le précurseur méthane, et sur la Figure II-30-b pour le précurseur méthanol.

La concentration du radical méthyle mesurée varie de 1 à $9x10^{13}$ cm^{-3} suivant la quantité de précurseur, et s'avère plus élevée avec du méthanol, ce qui est en accord avec des études effectuées précédemment sur ce réacteur [Röpcke-1999].

Pour les deux précurseurs utilisés, l'absorption UV large bande conduit systématiquement a des densités plus élevées que celles mesurées par TDLAS. Pour les deux méthodes utilisées dans l'UV, la concentration déduite de l'utilisation de la détection synchrone semble légèrement plus importante qu'avec la détection CCD, en particulier pour les débits de précurseurs les plus hauts. Cependant cette différence reste dans la barre d'erreur.

La méthode 2 (détection synchrone) réduit *a priori* l'erreur statistique par rapport à la méthode 1 (CCD), en particulier car le rapport signal sur bruit est plus élevé. Le "chopper" utilisé dans la méthode 2 bloque en effet les radiations UV de la lampe au deutérium chaque demi-période, pendant laquelle le détecteur enregistre le spectre d'émission de la décharge. Ainsi, l'information utile sur l'absorption est déjà comprise dans le signal acquis, et ne nécessite pas une soustraction postérieure du signal d'émission de la décharge, dont les inévitables fluctuations diminuent le rapport signal sur bruit.

Les données d'absorption UV et IR varient linéairement avec l'augmentation du précurseur dans la décharge. Notons toutefois qu'une régression des valeurs obtenues par absorption IR passe par zéro (dans les barres d'erreur), ce qui n'est manifestement pas le cas des mesures UV. Cette observation peut s'expliquer par des absorptions parasites d'autres espèces près de 216 nm, cet effet faisant intrinsèquement partie des limitations des techniques d'absorption large bande. La détermination de la ligne de base est, comme nous l'avons vu précédemment, au cœur de la problématique des mesures dans l'UV. Ainsi, la sur-estimation est systématique, et les régressions linéaires étant parallèles, une translation du signal UV conduirait à une superposition *quasi*-parfaite des régressions linéaires.

Compte tenu des sources d'erreurs évoquées ci-dessus (ligne de base dans l'UV, force de raie dans l'IR), nous pouvons conclure à un très bon accord entre les deux techniques d'absorption UV large bande et l'absorption IR par diodes laser dans le cas de plasmas micro-ondes basse pression, avec des barres d'erreur de l'ordre de 20 %.

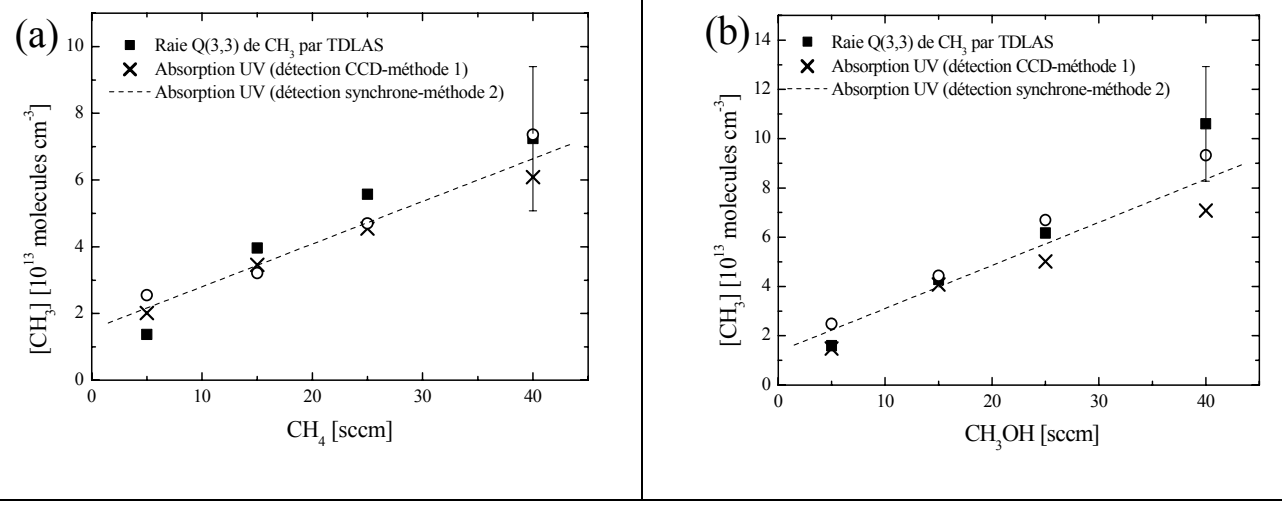


Figure II-30 : Comparaison des concentrations de CH_3 déduites par absorption UV (détection synchrone et détection CCD) et absorption IR par TDLAS dans le réacteur plan
(a) Précurseur CH_4
(b) Précurseur CH_4OH

II.5.6.2. Réacteur en cloche (pression modérée)

Les résultats obtenus dans le réacteur en cloche sont moins spectaculaires que ceux obtenus dans le réacteur plan, comme nous pouvons le constater sur la Figure II-31-a et la Figure II-31-b, où les résultats obtenus à deux densités de puissance (9 et 12 $W.cm^{-3}$) sont présentés, en fonction du pourcentage de méthane dans le mélange initial.

Comme l'on pouvait s'y attendre, les concentrations de radical méthyle obtenues à 25 mbar sont plus élevées que celles mesurées dans le réacteur plan (p = 1.5 mbar). En augmentant la concentration de méthane, la densité de CH_3 atteint $3x10^{14}$ cm^{-3}. L'évolution qualitative en fonction du pourcentage de méthane est similaire pour les techniques UV et IR, mais les mesures par diodes laser sont jusqu'à trois fois supérieures à celle obtenues par absorption large bande. Nous pouvons toutefois noter une dispersion dans les résultats obtenus par absorption large bande. A titre de comparaison, nous avons reporté sur la Figure II-31 les résultats obtenus par Cappelli *et al.*, dans des conditions assez similaires de celles utilisées dans le cadre de ce travail (650 W/18 mbar et 800 W/40 mbar) [Cappelli-2000]. La dispersion peut probablement être attribuée à la décomposition de la bande UV de CH_3, suivant ses branches P+Q et R.
Les différences UV/IR étant plus importantes dans le réacteur en cloche que dans le réacteur plan, les sources d'erreurs doivent être trouvées dans les caractéristiques intrinsèques du réacteur en cloche. Tout d'abord, la longueur de plasma y est considérablement plus faible comparée au réacteur plan, et conduit à une diminution considérable du rapport signal sur bruit des spectres d'absorption UV. De même, l'impossibilité de mettre en place un système optique multi-passages pour l'absorption IR est un handicap réel. Mais un des points les plus critiques vient des gradients de températures particulièrement raides dans la boule plasma, où la température du gaz varie de plusieurs centaines de Kelvins en quelques millimètres, avec une conséquence immédiate sur la concentration de CH_3. Ainsi, une légère différence de chemin optique (ou de taille du volume sondé) entre les techniques UV et IR conduit inévitablement à des différences en terme de densité. De plus, comme montré sur la Figure II-28-b, le plasma fluctue sans cesse, ce qui constitue une source d'erreur supplémentaire. En effet, l'absorption UV requiert une exposition continue d'au moins vingt minutes, alors que l'acquisition d'un spectre d'absorption IR se fait sur l'échelle de la seconde.

En tout état de cause, même si la reproductibilité des mesures de densité absolue de radical méthyle dans le réacteur CH_3 ne peut être estimée à moins de 50 % près, les résultats de la comparaison UV/IR sont satisfaisants au vu de la complexité du plasma à analyser.

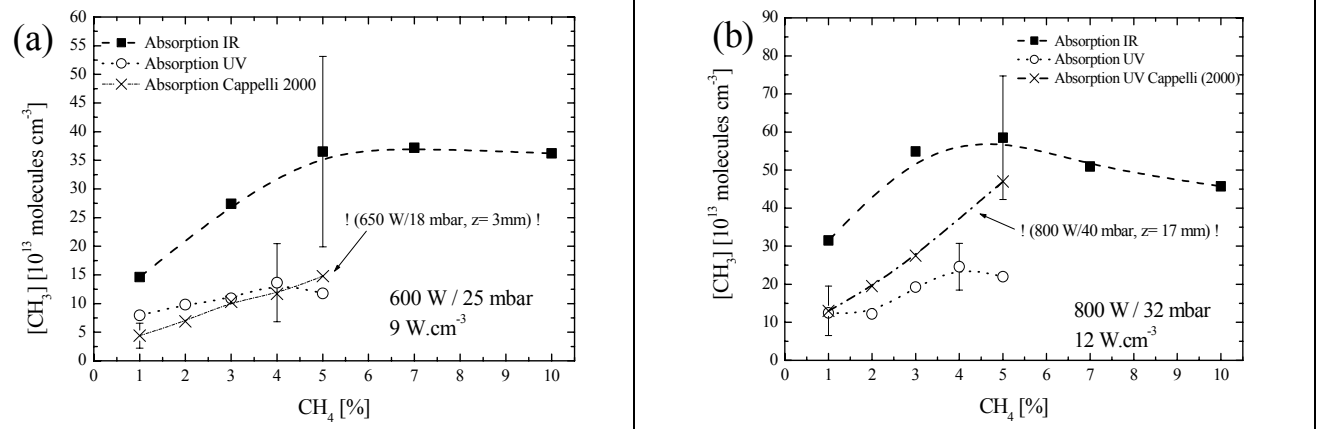


Figure II-31 : Comparaison des concentrations de CH_3 déduites par absorption UV et absorption IR ((Q(12,12), ν_2) par TDLAS dans le réacteur en cloche (z = 15 mm)
(a) MWPD = 9 W.cm^{-3} ; (b) MWPD = 12 W.cm^{-3}
Certaines valeurs obtenues par Cappelli *et al.* [Cappelli-2000] ont été reportés, mais ont été obtenues dans des conditions expérimentales légèrement différentes : 650 W/18 mbar, z = 3 mm et 800 W/40 mbar, z = 17 mm.

II.5.7. Détection du radical CD_3

Nous présentons à présent un spectre d'absorption UV, réalisé dans le réacteur plan basse pression, en remplaçant l'hydrogène du mélange plasmagène par du deutérium. Il a ainsi été possible de détecter le radical CD_3, dont la bande d'absorption centrée à 214 nm est présentée sur la Figure II-32-a. Comme CH_3, la structure de CD_3 se décompose en deux pics distincts : une branche R à 213.9 nm, et la somme des branches P + Q à 214.4 nm. Nous pouvons remarquer à 211 nm une autre bande de CD_3, plus faible en intensité. Pour mémoire, un spectre d'absorption de CH_3 est donné sur la Figure II-32-b.

L'INP-Greifswald est en cours d'acquisition de diodes lasers émettant dans la gamme d'absorption IR de la bande ν_1 de CD_3 (vers 2400 cm^{-1}), et la comparaison UV/IR n'a donc pas pu être menée jusqu'à maintenant. Remarquons que la bande ν_2 de CD_3 se trouve proche de 400 cm^{-1} (en raison du facteur 0.7 correspondant à $\sqrt{\left(m_H / m_D\right)}$), et n'est techniquement pas accessible par diode laser.

Plusieurs raisons justifient que l'on s'intéresse à CD_3 dans l'UV. Tout d'abord, l'état électronique excité B de CD_3 est nettement moins prédissocié que CH_3, ce qui conduit d'une part à des absorptions plus importantes à concentrations égales (force d'oscillateur plus forte), mais également à des élargissements lorentziens beaucoup plus faibles (8 cm^{-1} contre 100 cm^{-1} pour CH_3) [Herzberg-1989c, Davidson-1995]. Les spectres de CD_3 sont donc

notablement mieux résolus que ceux de CH_3. Une détermination de la température de la décharge est ainsi envisageable, en prenant en compte la convolution de l'élargissement de prédissociation et du profil d'appareil gaussien, qui ne peut plus être négligé. CD_3 peut par ailleurs permettre de mieux comprendre les processus cinétiques conduisant à la formation des radicaux dans le plasma. Ainsi, le précurseur étant toujours CH_4 dans la Figure II-32-a, il est intéressant de noter que CH_3 n'a pas été détecté à 216 nm. Ceci semble indiquer que la source de carbone subit une dé-hydrogénation complète avant de se recombiner avec des atomes de deutérium atomique. De nombreuses expériences sont donc envisageables avec des mélanges D_2/CH_4, et devraient apporter un certain nombre de réponses à des questions de cinétique des plasmas de dépôt de diamant.

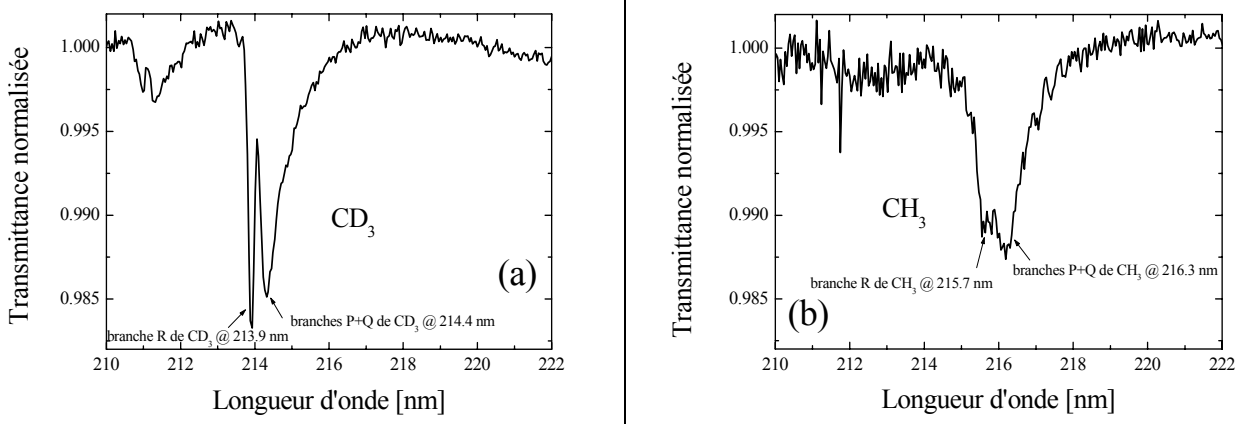


Figure II-32 : Comparaison de spectres d'absorption de CH_3 (216 nm) et CD_3 (211 et 214 nm) dans le réacteur plan (P = 1.5 kW, p = 1.5 mbar, $H_2/Ar/CH_4$ (82:11:7))

II.6. Conclusion

Les plasmas d'hydrogène/méthane ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales au laboratoire, notamment sur la température du gaz et la fraction molaire d'hydrogène atomique. La quantification des espèces carbonées s'était jusqu'à présent focalisée sur la détection du radical méthyle par absorption UV large bande à 216 nm. De nombreuses questions étaient cependant restées ouvertes, notamment un désaccord d'un ordre de grandeur entre l'expérience et le modèle 1 D, qui avait été constaté sans être élucidé.

Nous avons présenté dans ce chapitre les outils expérimentaux mis en œuvre pour notre étude du réacteur micro-ondes en cloche utilisé pour le dépôt de diamant poly-cristallin. Les techniques spectroscopiques utilisées seront dans une certaine mesure également appliquées aux décharges $Ar/H_2/CH_4$ pour le dépôt de diamant nano-cristallin. Les techniques spectroscopiques d'absorption large bande (UV/Visible) et laser IR par diodes accordables en

longueur d'onde ont été détaillées, et ont été utilisées pour le diagnostic quantitatif de nombreuses espèces carbonées (CH_4, CH_3, C_2, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6). Le travail de spectroscopie IR a été réalisé grâce à une collaboration avec le groupe du Dr. J. Röpcke à l'INP-Greifswald, en Allemagne, dans le cadre d'un programme PROCOPE.

Nous avons consacré un paragraphe entier à la détection par spectroscopie d'absorption du radical méthyle, dans deux décharges micro-ondes fonctionnant respectivement à basse pression (1.5 mbar) avec comme précurseur carboné CH_4 et CH_3OH, et notre réacteur en cloche sous pression modérée (25-80 mbar) en mélange H_2/CH_4. CH_3 a été détectée dans l'UV à 216 nm par une technique d'absorption large bande, dont la méthodologie a été testée pour deux types de détecteurs (CCD, et photomultiplicateur couplé à une détection synchrone). Le radical CH_3 a aussi été analysé par spectroscopie d'absorption IR à l'aide de diodes lasers, dans la région des 606-612 cm^{-1}, domaine actif pour la bande ν_2 du radical. Deux raies IR ont été détectées : Q(3,3) dans le réacteur basse pression, et Q(12,12) dans le réacteur en cloche. Une étude spectroscopique plus fondamentale a été nécessaire, pour d'une part simuler l'enveloppe des spectres UV pour en déduire une concentration, et d'autre part déterminer la force de raie de Q(12,12) dans nos gammes de températures élevées où aucune information expérimentale n'est disponible. Nous avons ainsi pu, ce qui n'avait jamais été fait à notre connaissance, comparer *quasi*-simultanément les deux techniques, et trouver un bon accord entre les densités déduites à partir de ces deux techniques dans un vaste domaine de conditions de température et de pression (de 1.5 mbar/1000 K à 80 mbar/3200 K).

Chapitre III :

MODELISATION DES PLASMAS MICRO-ONDES H_2/CH_4 UTILISES POUR LE DEPOT DE DIAMANT

III. MODELISATION DES PLASMAS MICRO-ONDES H_2/CH_4 UTILISES POUR LE DEPOT DE DIAMANT

III.1. Introduction

Les travaux présentés dans cette thèse reposent sur une approche couplée modélisation/diagnostic des décharges micro-ondes H_2/CH_4 utilisés pour le dépôt de dépôt de diamant. Même si nous définissons notre activité comme principalement expérimentale, nous avons été amené à collaborer avec K. Hassouni, afin de participer au développement d'outils numériques destinés à mieux comprendre la cinétique réactionnelle au sein du réacteur en cloche. L'objectif ultime, après validation par l'expérience, est d'avoir à notre disposition des modèles prédictifs, qui permettront d'anticiper les conditions optimales du procédé.

Nous débuterons ce chapitre par expliquer pourquoi et comment notre travail initialement expérimental a pris une importante connotation théorico-numérique. La problématique soulevée par l'interprétation des mesures spectroscopiques IR intégrées y est évidemment pour beaucoup.

Nous développerons ensuite les caractéristiques chimiques et physiques des décharges micro-ondes utilisées pour le dépôt de diamant. Nous montrerons au travers d'un bref état de l'art pourquoi ces plasmas sont difficiles à modéliser, compte tenu de l'importance à la fois des processus thermiques et électroniques.

Dans le paragraphe suivant, nous synthétiserons les principaux résultats obtenus au laboratoire en modélisation depuis 1990, et nous expliquerons l'approche développée pour modéliser le réacteur en cloche. Nous illustrerons en particulier la démarche progressive mise en œuvre, notamment sur l'étude des plasmas d'hydrogène pur. Les validations expérimentales de ces modèles sur les paramètres fondamentaux que sont la température du gaz et la fraction molaire d'hydrogène atomique seront également rappelées.

Nous détaillerons ensuite les différents codes développés au cours de cette thèse, dans la continuité du travail déjà effectué au laboratoire. Nous discuterons notamment les hypothèses, et présenterons le système d'équations couplées à résoudre. Deux codes de calcul 1 D en mélange H_2/CH_4 ont été mis au point. Le premier décrit le réacteur suivant sa hauteur (code 1 D axial), et permet de décrire les distributions axiales des espèces et de température, ainsi

que les transferts de matière et d'énergie entre le plasma et le substrat de dépôt, le paramètre d'entrée étant la distribution spatiale de densité de puissance. Le second simule les profils d'espèces suivant le rayon du réacteur (code 1 D radial), et nous aidera dans l'interprétation des expériences d'absorption IR.

Dans un dernier paragraphe, ces codes seront testés et comparés entre eux sur des plasmas d'hydrogène, avant d'être utilisés avec un schéma cinétique H_2/CH_4 au chapitre IV.

III.2. Présentation de la problématique – Démarche adoptée

III.2.1. Problématique

Nous avons commencé, au cours de notre thèse, à développer une méthodologie principalement expérimentale, destinée à comprendre la physico-chimie des hydrocarbures dans un réacteur de dépôt de diamant assisté par plasma micro-onde. L'utilisation de la simulation numérique s'est toutefois avérée très rapidement indispensable à l'avancée de nos travaux, pour au moins trois raisons :

(i) Tout d'abord, comme nous l'avons déjà évoqué au chapitre II, nous avons été confrontés à des difficultés d'interprétation des mesures intégrées d'absorption IR sur les hydrocarbures stables. Compte-tenu du savoir-faire acquis au laboratoire, la modélisation a semblé le moyen le plus adapté pour nous permettre d'interpréter les résultats de nos expériences.

(ii) Ensuite, il était nécessaire de comprendre les désaccords constatés lors de la thèse de X. Duten entre le modèle et l'expérience sur la quantification du radical CH_3. Le radical méthyle occupe une place fondamentale dans le procédé de synthèse de diamant, et une bonne compréhension de la cinétique réactionnelle de ce dernier passait nécessairement par une réduction aussi importante que possible des différences observées. Il était donc indispensable de poursuivre le développement des modèles thermo-chimiques en mélange H_2/CH_4.

(iii) Enfin, une fois validés sur un certain nombre de paramètres clés (température, densités), les modèles deviennent des outils puissants pour estimer les caractéristiques de la décharge non accessibles par l'expérience. C'est le cas, par exemple, des fractions molaires des radicaux (autres que CH_3) et des ions, ou des température et densité électroniques. Nous pouvons également estimer l'importance relative de chacune des réactions chimiques dans le schéma réactionnel, et en déduire les processus majoritaires, afin d'optimiser le procédé.

III.2.2. Démarche adoptée

Pour répondre aux attentes évoquées ci-dessus, nous avons donc été impliqué dans un travail de modélisation des décharges H_2/CH_4, en collaboration avec K. Hassouni.

La géométrie cylindrique du réacteur en cloche fait qu'un modèle de transport 2 D en mélange H_2/CH_4 permettrait de décrire rigoureusement la physico-chimie dans l'ensemble de l'enceinte de dépôt. Mais le système numérique est si raide que les "temps-machines" de calcul seraient totalement rédhibitoires. Le schéma réactionnel implique à la fois des processus par collisions lourds/lourds (processus thermiques), ainsi que des processus électroniques (propres au milieu plasma). Ces processus présentent des temps caractéristiques allant de quelques nano-secondes, jusqu'à la dizaine de secondes. Nous sommes donc confrontés à une raideur temporelle très importante. Par ailleurs, la décharge est de petite dimension, et présente des gradients de températures et de densités considérables, induisant une raideur spatiale également très importante.

Devant la difficulté de développer un modèle 2 D dans le cadre de ce travail, nous avons donc choisis de découpler les coordonnées cylindriques du réacteur (z-axial, r-radial), en développant deux versions (codes) d'un modèle 1 D, s'appuyant sur le même noyau d'équations. Nous présentons ce découplage spatial sur la Figure III-1 :

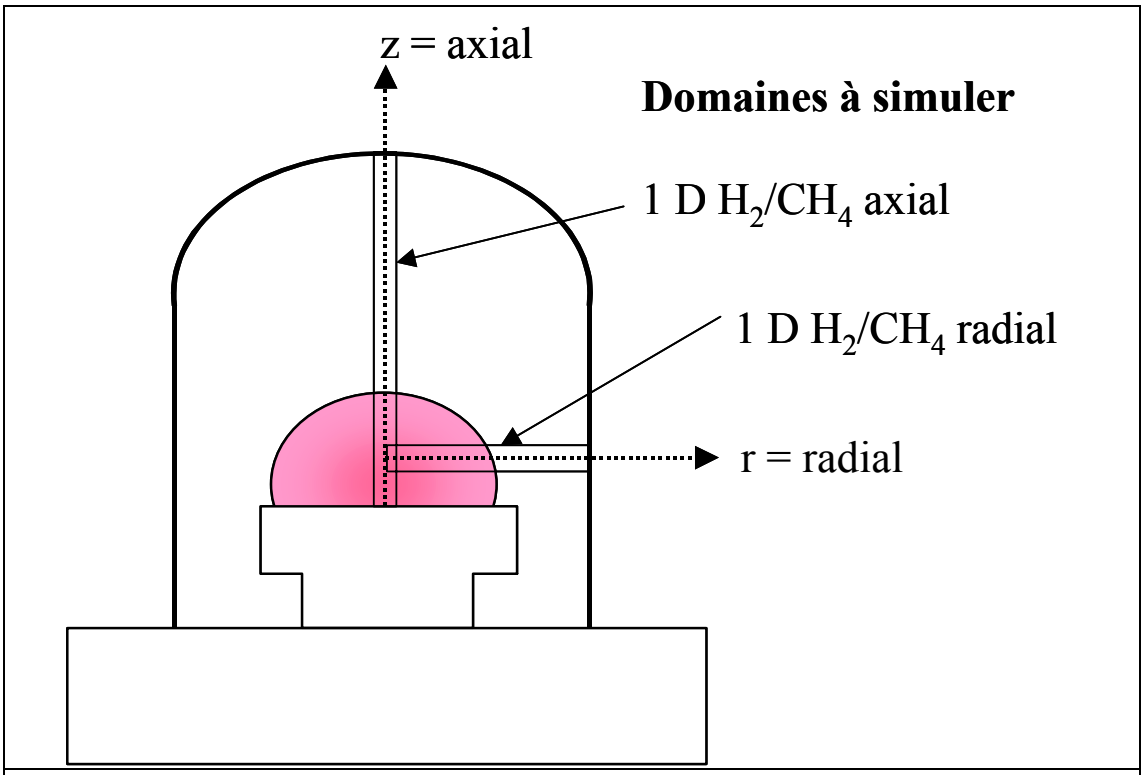


Figure III-1 : Schéma des différents domaines de simulations utilisés au cours de la thèse

Le premier code (1 D axial) résout l'écoulement plasma suivant l'axe *z* du réacteur, en considérant que les grandeurs du plasma sont radialement *quasi*-uniformes (pas de termes de diffusion radiaux). Le deuxième code (1 D radial) résout ces grandeurs selon la coordonnée radiale, en les considérant comme *quasi*-uniformes selon l'axe *z*.

III.2.2.1. Principe du code 1 D axial

Le premier code 1 D repose sur un modèle qui décrit la physico-chimie de la décharge et le transport des espèces par diffusion, du substrat au sommet de la cloche. Le réacteur en cloche peut en effet être décrit comme un écoulement à symétrie cylindrique (axi-symétrique), ce qui présente une simplification importante et autorise la réduction des équations de conservation en deux dimensions à une équation 1 D, sur l'axe du symétrie du réacteur. Cet écoulement présente un point d'arrêt qui correspond au substrat de diamant, et qui est situé 10 cm après l'arrivée des gaz. L'injection du mélange plasmagène se fait au sommet de la cloche. Dans la suite du manuscrit, ce code sera nommé "code axial". Le principe est présenté sur la Figure III-2. Le domaine de simulation se compose de 100 mailles régulières, soit un pas de 1 mm. Compte tenu de la résolution spatiale ainsi offerte, il sera possible d'obtenir des informations très localisées sur les grandeurs gouvernant le procédé de dépôt, en particulier les interactions plasma/surface. Ce code nous sera également utile pour proposer un schéma réactionnel de la décharge, qui pourra varier selon les conditions opératoires utilisées.

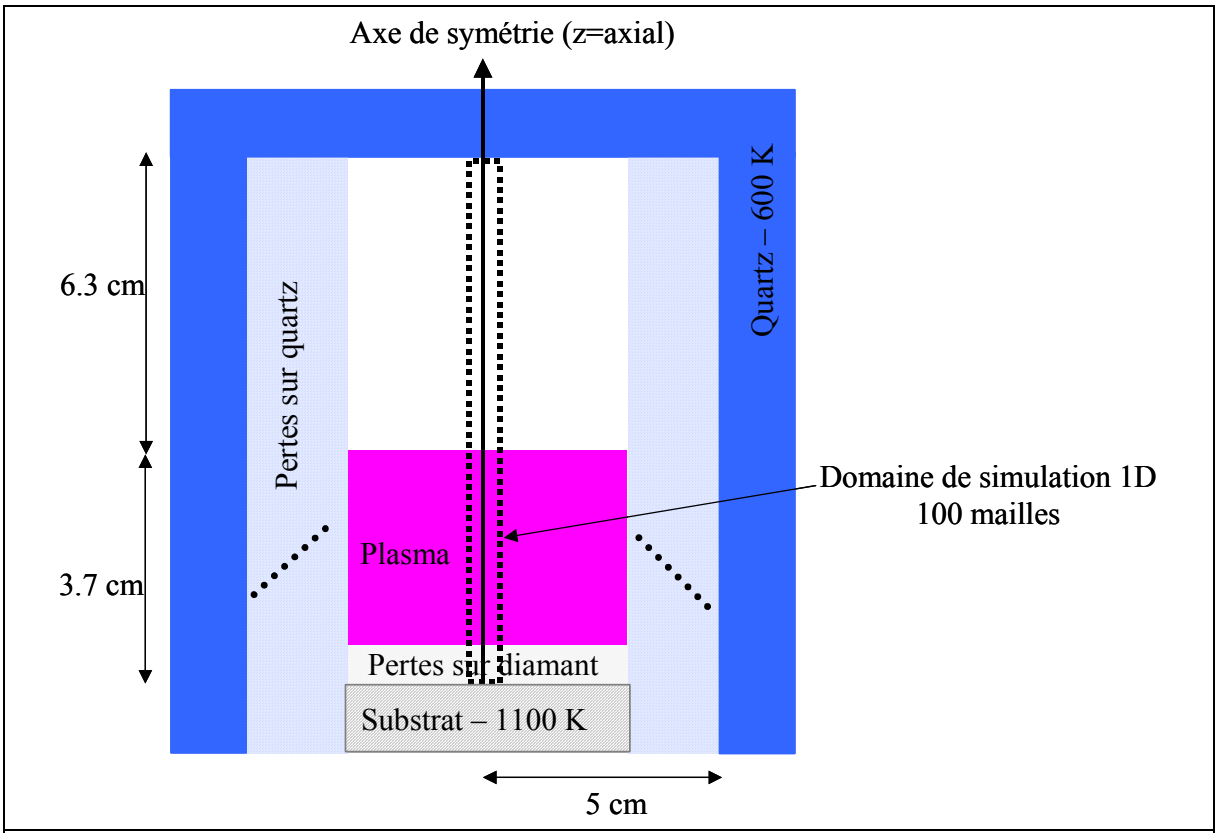


Figure III-2 : Principe du code 1 D axial

III.2.2.2. Principe du code 1 D radial

Le deuxième code de transport 1 D décrit le réacteur du milieu de la boule plasma à la cloche en quartz (soit 5 cm) : c'est le "code radial". Il a été développé afin de fournir les distributions radiales des espèces et températures, qui devraient permettre d'interpréter les mesures radialement intégrées de spectroscopie d'absorption IR. Il s'agit plus précisément de modéliser le réacteur suivant l'axe de visée optique traversant la zone de la décharge qui ne présentent que peu de gradients axiaux (en z ~ 2 cm). Nous pouvons donc espérer avoir accès, au moins qualitativement, aux profils radiaux d'espèces à cette position de cloche. Ce modèle suppose que le plasma est axialement *quasi*-homogène.

Le système modélisé est schématisé sur la Figure III-3. Le même pas de maillage a été adopté que pour le code axial (1 mm). Nous disposons donc de 50 mailles pour simuler un rayon de la cloche (5 cm). Les pertes latérales sont décrites ici en particulier près des surfaces du diamant et de la paroi supérieure du quartz, où des réactions de recombinaison de surface ont lieu.

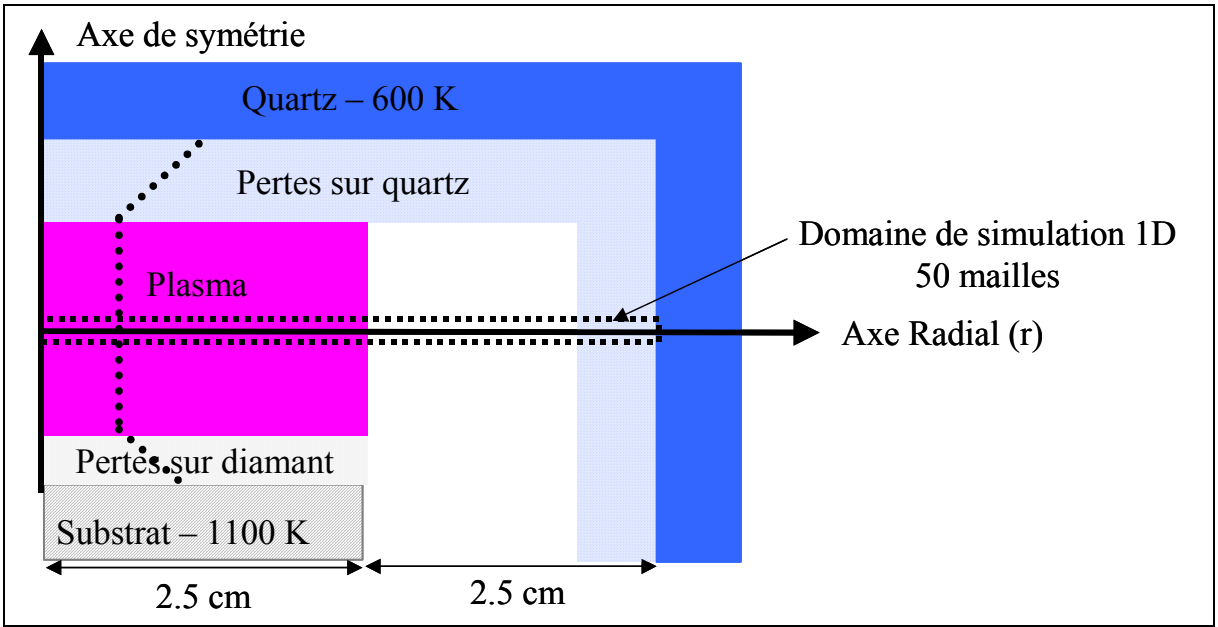


Figure III-3 : Principe du code 1 D radial

III.3. Caractéristiques physiques et chimiques des plasmas H_2/CH_4 utilisés pour le dépôt de couches minces de carbone

Les codes 1 D axial et 1 D radial introduits aux paragraphes précédents sont constitués des mêmes équations de transport, qui s'appuient sur un modèle physico-chimique de la décharge que nous décrirons dans les lignes qui suivent.

III.3.1. Caractéristiques des plasmas micro-ondes H_2/CH_4 à moyenne pression

Les plasmas de dépôt de diamant utilisés au LIMHP sont générés à partir d'un mélange gazeux majoritairement composé d'hydrogène moléculaire, dans lequel est dilué une faible proportion de méthane (< 5 %). Les pressions de travail sont comprises entre 10 et 200 mbar. Dans ces conditions, la Fonction de Distribution en Energie des Electrons (FDEE) n'est pas maxwellienne [Delcroix-1994, Hassouni-1997, Capitelli-2002]. L'énergie électromagnétique absorbée par les électrons du plasma est transférée préférentiellement sur les modes vibrationnels des espèces moléculaires (H_2 en particulier), dont la relaxation présente souvent des temps caractéristiques relativement importants par rapport au temps de séjour dans le réacteur. Il en résulte que le plasma peut présenter une assez forte excitation des modes vibrationnels avec des fonctions de distributions (FDV) qui peuvent dévier d'une loi de Boltzmann (légèrement dans notre cas précis) [Capitelli-1990, Gicquel-1994, Hassouni-2001]. Les électrons transfèrent relativement peu d'énergie sur les modes de translation et de rotation des espèces lourdes. Les temps caractéristiques de transfert d'énergie entre ces deux modes sont par ailleurs très faibles. Les modes de translation et de rotation sont par conséquent en équilibre, et peuvent être décrits suivant une distribution de Boltzmann, caractérisée par la température de gaz T_g. Cette dernière présente des valeurs importantes, comprises entre 2000 K et 3500 K au cœur de la décharge. T_g reste toutefois bien inférieure à la température électronique T_e, qui est typiquement de 1.5 - 2 eV (1 eV ~ 11600 K). Ceci induit un caractère hors-équilibre à la décharge. Les processus d'excitation électronique sont rapides (en raison de T_e élevée), alors que les processus chimiques et de recombinaison sont beaucoup plus lents, car ils sont contrôlés par T_g. Le plasma est alors hors équilibre chimique et thermique, et ce déséquilibre est renforcé par les échanges de matière et d'énergie avec la paroi du réacteur.

Les décharges micro-ondes H_2/CH_4 à pression modérée occupent un statut intermédiaire dans la famille des plasmas. Certaines de leurs propriétés hors-équilibre les rapprochent des décharges à plus basse pression (RF, DC ou ECR entre 10^{-2} et 1 mbar). Les mécanismes de

couplage sont toutefois très différents, puisque l'échauffement des plasmas à pression modérée est ohmique et local (collisions élastiques électrons/lourds). Les phénomènes de chauffage non collisionnels et non locaux, rencontrés dans les décharges capacitives RF par exemple [Libermann-1994], ne jouent aucun rôle dans les réacteurs de dépôt de diamant. Par ailleurs, contrairement à ce que l'on trouve dans d'autres décharges basse pression [Kortshagen-1995, Tsendin-1995], les valeurs élevées de pression et modérées de champ réduit induisent une isotropisation de la FDEE (les composantes anisotropes de la FDEE sont négligées) [Winkler-1993, Hassouni-1997, Gordillo-Vazquez-2001].

Les valeurs relativement fortes de pression permettent de décrire le transport des espèces chargées dans le cadre de l'hypothèse de diffusion ambipolaire, ce qui constitue une simplification importante vis-à-vis des décharges basse pression [Bretagne-1994, Hassouni-1996]. Ces pressions élevées induisent un échauffement et des processus chimiques et de transfert d'excitation beaucoup plus importants que dans les décharges à plus basse pression. Sur cet aspect, les plasmas étudiés dans ce travail sont en partie comparables aux plasmas thermiques à la pression atmosphérique. Une différence notable existe toutefois sur le caractère hors-équilibre thermique et chimique des décharges moyenne pression. L'hypothèse d'équilibre thermodynamique local, souvent valide dans les plasmas thermiques à la pression atmosphérique, ne s'applique pas dans les décharges H_2/CH_4 à moyenne pression.

III.3.2. Positionnement des plasmas micro-ondes par rapport aux autres procédés utilisés pour de dépôt de diamant

III.3.2.1. Principaux modèles de procédés de dépôt non micro-ondes de diamant

Les modèles de cinétique réactionnelle impliquant des hydrocarbures du LIMHP s'appuient sur des modèles développés pour des dispositifs plus "simples", également utilisés pour le dépôt de films de diamant, ou éventuellement de matériaux assimilés (DLC pour "Diamond Like Carbon") : Filament chaud, réacteur RF, torches RF et DC, … Nous nous proposons de décrire succinctement ces derniers dans ce paragraphe, afin de positionner le réacteur en cloche et ses particularités dans le contexte plus général des travaux de recherche sur la modélisation des plasmas. Ceci nous donnera l'occasion de dresser un bref état de l'art sur la modélisation des procédés de dépôt de diamant.

III.3.2.1.1. Réacteurs de type filament chaud

Avant de nous intéresser aux procédés de dépôt impliquant des plasmas, nous ne pouvons pas passer sous silence les travaux de modélisation réalisés sur des réacteurs de type "filament chaud". Ces procédés reposent sur une dissociation thermique de l'hydrogène et du méthane, à l'aide d'un filament de tungstène porté à environ 2200 K. Les réacteurs fonctionnent dans une gamme de température (~ 2000 K) et de pression (quelques dizaines de mbar) assez proche de la cavité micro-onde utilisée au LIMHP. Bien évidemment, la différence fondamentale entre ces deux procédés réside dans la présence d'ions et d'électrons dans le cas de l'excitation micro-onde, à l'origine du plasma. Des similarités fortes existent toutefois dans la description de la chimie des hydrocarbures neutres, excepté pour tout ce qui concerne les processus hydrocarbures/électrons. Des exemples de modélisation de cette chimie peuvent être trouvés dans les articles de Harris et de Goodwin [Harris-1989, Goodwin-1990 et -1991].

III.3.2.1.2. Torches plasmas à la pression atmosphérique

Des films de diamants peuvent être synthétisés par des procédés reposant sur des plasmas thermiques à la pression atmosphérique. Ces décharges, à la différence des plasmas basse pression, sont plus proches de l'équilibre thermodynamique local, et présentent des températures de gaz d'au moins 5000 K. Les processus électroniques sont totalement négligeables. Des modèles thermochimiques 1 D de torches RF $Ar/H_2/CH_4$ ont par exemple été décrits dans les articles de Girshick *et al.*, Yu *et al.*, ou Baldwin *et al.* [Girshick-1993, Yu-1994, Baldwin-1994]. Un modèle similaire a été développé par Weimer *et al.* pour décrire la chimie d'un arc DC [Weimer-1991]. Ces modèles sont intéressants pour au moins deux raisons : (i) le schéma réactionnel qui est proposé décrit la décomposition du méthane par effet purement thermique, et (ii) ils tiennent compte en particulier des effets de recombinaison en phase homogène en couche limite près du substrat, ainsi que du transport par diffusion.

III.3.2.1.3. Interaction gaz/surface

Nous terminerons cette courte revue bibliographique en citant des articles traitant des modèles de croissance du diamant dans les procédés CVD, notamment ceux développés par Harris et Goodwin [Harris-1990, Goodwin-1993b]. Ces modèles attribuent un rôle fondamental dans la croissance au radical méthyle (pour le dépôt) et à l'hydrogène atomique (pour la gravure des phases non-diamant). La vitesse de croissance $\upsilon_{croissance}$ s'exprime comme :

$$\upsilon_{croissance} = \frac{k(T_s)[CH_3]_s[H]_s}{5\times10^{-9} + [H]_s}$$

où la constante de réaction $k(T_s)$ vaut 1.8 x 10^{11} $cm^3.s^{-1}$ pour une température de substrat de 1200 K. $[CH_3]_s$ et [H] sont respectivement les concentrations de radical méthyle et d'hydrogène atomique (en $mol.cm^{-3}$) sur la surface.

Plus récemment, les résultats de modèles de croissance de type Monte-Carlo ont été publiés par les groupes de J.E. Butler et M. Frenklach [Battaile-1998, Netto-1998]. Ces modèles reposent sur une description 3 D résolue en temps des processus de surface, tels que l'adsorption, la désorption, la mobilité de surface, la création de défauts … Des calculs prédictifs de rugosité, de texture, et de vitesse de croissance peuvent ainsi être conduits en fonction du mélange gazeux au voisinage de la surface, ainsi que de la température de substrat.

III.3.2.2. Etat de l'art sur la modélisation des plasmas micro-ondes de dépôt de diamant

Le statut de plasma intermédiaire fait à la fois la richesse et la difficulté de la modélisation des décharges micro-ondes de dépôt de diamant. En effet, en plus de la chimie des hydrocarbures neutres et des phénomènes de transport rencontrés dans des procédés haute pression, la modélisation de ces plasmas requiert une description détaillée de la cinétique d'ionisation et du déséquilibre thermique de la décharge, comme dans les plasmas basse pression. A ces particularités, il faut ajouter que les variations spatiales de températures et de densités sont très raides, ce qui complique d'autant le travail de développement numérique et de mesures expérimentales.

Ces difficultés font que peu d'études numériques de décharges micro-ondes ont été tentées. Les approximations sont très souvent fortes, et passent généralement sous silence les processus électroniques, qui font pourtant la particularité du milieu plasma. Schwärzler *et al.* ont par exemple proposé un modèle couplant la chimie et le transport des hydrocarbures, mais uniquement pour les espèces neutres [Schwärzler-1996]. Des fractions molaires d'espèces carbonées issues de modèles thermochimiques 0 D reposant uniquement sur les interactions neutres/neutres ont été comparées à des mesures expérimentales de spectrométrie de masse par Hsu et McMaster *et al.*, à 25 mbar/850 W. [Hsu-1992, McMaster-1995]. Ces auteurs se demandaient si, compte tenu des températures élevées des décharges micro-ondes (> 2000 K), la prise en compte d'une cinétique d'ionisation complexe était réellement utile à la description du procédé. Leur réponse a été clairement positive, leurs modèles thermochimiques

neutres/neutres ne parvenant absolument pas à recouper les résultats expérimentaux. Il faut noter que Hsu et McMaster *et al*. ont utilisé un code commercial nommé CHEMKIN® [Kee-1996]. Ce code, reposant uniquement sur un jeu de réactions chimiques impliquant des espèces neutres, a conduit à des résultats très satisfaisants sur des réacteurs filaments chauds, lorsque la cinétique réactionnelle est effectivement purement thermique [Lang-1994, Tsang-1999, Petherbridge-2001], ce qui n'est pas le cas des plasmas micro-ondes. Une amélioration de cet état a été menée en 1990 en prenant en compte les collisions électroniques (tous premiers modèles du LIMHP) [Gicquel-2003c].

La cinétique d'ionisation dans des mélanges H_2/CH_4 a été modélisée de manière détaillée par Tahara *et al.* [Tahara-1984], mais ces auteurs se sont limités à des pression et puissance basses (7 mbar/350 W), pour lesquelles la thermique peut être négligée, et qui sont bien éloignées des conditions réelles de dépôt de diamant.

Des codes de calculs de la FDEE en conditions de dépôt ont été proposés par plusieurs auteurs, jusqu'à des pressions de 80 mbar et des températures de gaz de 1500 K, mais uniquement pour des décharges micro-ondes d'hydrogène pur [Koemtzopoulos-1993, Wouters-1995, Chen-1999], la chimie des hydrocarbures n'étant pas prise en compte.

Des modèles purement électromagnétiques simulant la distribution des champs dans une cavité micro-onde ont été présentés par Funer *et al.* ou Gorbachev *et al.*, avec comme objectif la conception de réacteurs optimisés en terme de couplage [Funer-1999, Gorbachev-2001]. Mais la chimie de la décharge et les phénomènes de transport ne sont pas inclus dans ces modèles, seule la distribution des champs étant obtenue.

III.4. Modélisation du réacteur en cloche du LIMHP

III.4.1. Aspects physico-chimiques à prendre en compte

A l'aide de la description faite dans le paragraphe III.3, nous pouvons mettre en relief les différents aspects qu'il a fallu prendre en compte pour modéliser un réacteur à plasma micro-ondes :

(i) Le premier aspect est relatif au dépôt d'énergie dans le plasma. La formation de la décharge résulte en effet de l'accélération de quelques électrons libres du gaz plasmagène, sous l'influence du champ électrique d'excitation, et il est important de comprendre comment la puissance est couplée aux électrons. Même si le processus de transfert d'énergie est

relativement simple, les réacteurs à cavité micro-onde présentent une complexité due aux modes stationnaires qui s'instaurent. La distribution de puissance couplée au plasma est fortement non-uniforme.

(ii) Le second aspect concerne la physico-chimie des décharges. Les collisions provoquées par les électrons sont à l'origine des processus d'excitation, de dissociation, et d'ionisation de molécules. Les nouvelles espèces ainsi créées peuvent à leur tour entrer en collision avec des électrons. Le caractère non-maxwellien de la FDEE, propre aux plasmas basse pression, doit être traité en résolvant l'équation de Boltzmann. Les constantes de réactions électrons-lourds peuvent alors être déduites de cette analyse. Les collisions électrons-lourds et lourds-lourds vont conduire à l'échauffement du gaz plasmagène, et à l'excitation des modes internes des molécules (modes rotationnel, vibrationnel et électronique). De nouvelles espèces (stables et radicalaires) vont être générées, et être impliquées dans des processus chimiques et de redistribution d'énergie sur les différents modes d'excitation. Un modèle thermo-chimique (ou cinétique), reposant sur un jeu bien choisi d'espèces réactives et de réactions, permet de quantifier les termes sources majoritaires (production et consommation) gouvernant la cinétique chimique de la décharge en volume.

(iii) Le troisième aspect s'intéresse aux problèmes de transport des espèces et de l'énergie dans le réacteur. Les phénomènes de diffusion moléculaire et/ou de convection (forcée et naturelle) peuvent être modélisés et adaptés au régime de fonctionnement de la décharge (pression, température, flux de gaz, présence de gradients thermiques et de concentrations d'espèces, …).

(iv) Le quatrième aspect détaille les interactions plasma/surface. Il intègre notamment les processus de recombinaison et de transfert d'énergie sur le substrat de diamant (et la cloche en quartz), et définit les conditions aux limites des modèles de transport.

Afin de décrire correctement le fonctionnement d'un réacteur à plasma en cavité micro-onde en général, ou du réacteur en cloche en particulier, l'ensemble des différents aspects cités ci-dessus sont à prendre en compte. Mais la complexité des systèmes est telle qu'il est bien souvent impossible de coupler tous les phénomènes qui gouvernent un procédé. Une démarche par étapes est donc nécessaire. Elle a pour objectif de découpler les différents aspects du problème, quand cela est possible, moyennant des hypothèses bien choisies propres aux procédés à simuler.

III.4.2. Approche développée au LIMHP pour la modélisation du réacteur en cloche - Historique

III.4.2.1. Différents niveaux de description adoptés pour l'étude du réacteur

Les modèles mis au point au laboratoire depuis 1990 reposent sur deux types de simplifications :

(i) Les plasmas d'hydrogène pur ont été étudiés dans un premier temps. H_2 est en effet le constituant principal du mélange plasmagène (> 90 %), et il importe avant tout de décrire correctement ces décharges avant d'introduire les hydrocarbures, qui induisent une chimie complexe. Cette simplification se justifie par ailleurs par des études spectroscopiques menées dans le réacteur en cloche, qui ont montré que l'influence de l'ajout de méthane ne modifiait que très légèrement la température du gaz [Gicquel-1996b, Duten-2000], comme cela est illustré sur la Figure III-4 :

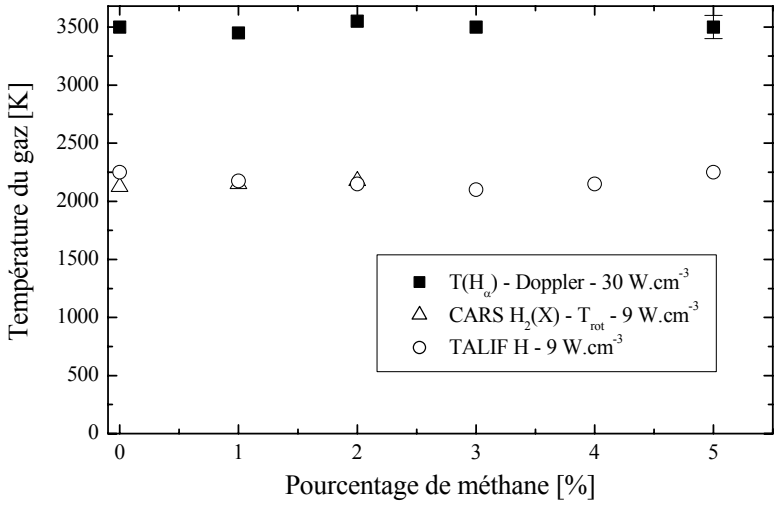


Figure III-4 : Influence du pourcentage de méthane sur la température du gaz
Mesures à 9 W.cm^{-3} par FIL sur H et DRASC sur H_2(X)
Mesures à 30 W.cm^{-3} par élargissement Doppler sur H_α

(ii) La décharge peut être considérée à des degrés de description géométrique croissants. C'est ainsi que depuis 1990, des modèles 0 D, 1 D, puis 2 D ont été développés au laboratoire. Les zones décrites par ces trois types de modèles sont matérialisées sur la Figure III-5 :

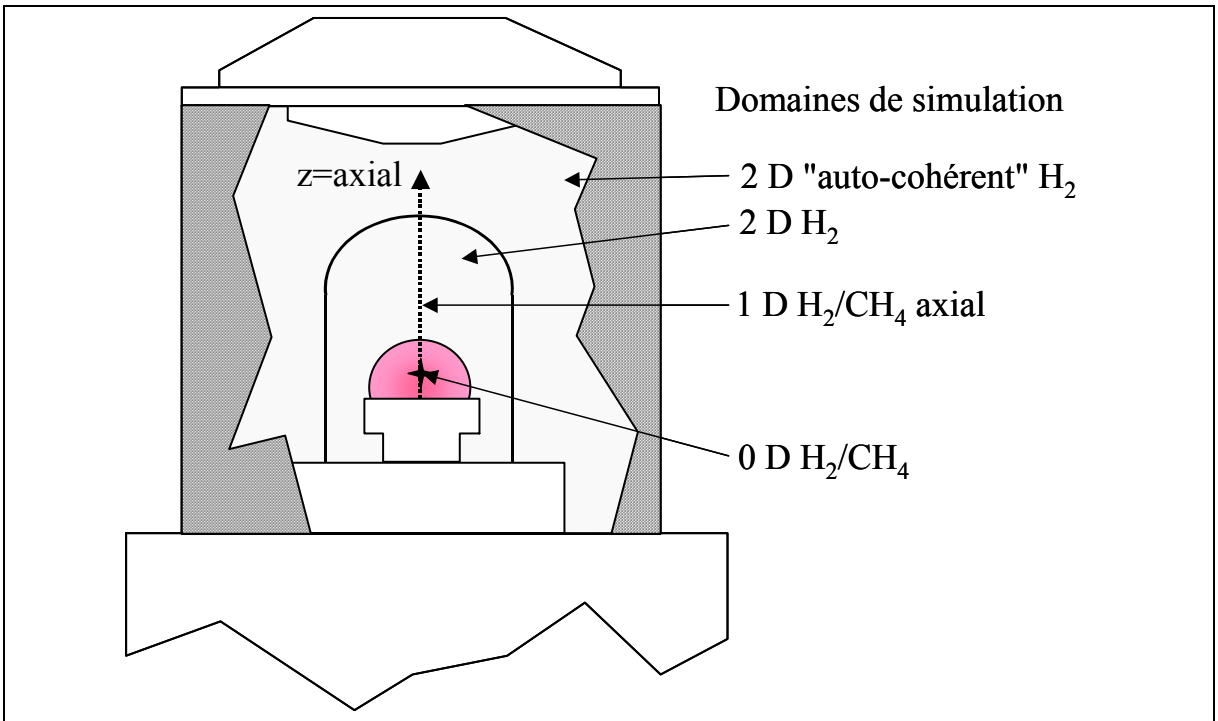


Figure III-5 : Schéma des différents domaines de simulations utilisés pour décrire le réacteur en cloche

Brièvement, le modèle 0 D en mélange H_2/CH_4 décrit le plasma de manière homogène, en un point au centre de la décharge. Le modèle 1 D axial en mélange H_2/CH_4 suit l'axe de symétrie du réacteur. Le modèle 2 D H_2 purement diffusif résout les équations de transport en deux dimensions dans la cloche en quartz, et le modèle "auto-cohérent" couple à ce transport la résolution des équations de Maxwell dans la cavité électromagnétique matérialisée par la cage de Faraday. Nous allons à présent commenter pas à pas la signification des domaines définis sur la Figure III-5 dans le paragraphe suivant, en présentant l'historique des modèles mis au point au laboratoire.

III.4.2.2. Historique des différents modèles développés au LIMHP – Validation expérimentale

III.4.2.2.1. Modèle quasi-homogène 0 D

La modélisation au LIMHP a débuté en 1990 par l'utilisation du code commercial CHEMKIN en réacteur piston, avec la prise en compte des collisions électrons/molécules dans un plasma d'hydrogène pur (collaboration C. Scott, NASA) [Gicquel-2003c].

Afin de construire des modèles thermochimiques fiables décrivant le réacteur en cloche, les plasmas moyenne pression d'hydrogène ont été décrits dans un premier temps de manière

quasi-homogène, dans une géométrie 0 D. L'objectif était alors d'estimer l'ordre de grandeur des caractéristiques du plasma dans le centre du réacteur.

Le principe du modèle 0 D repose sur un modèle de Nusselt, présenté Figure III-6 :

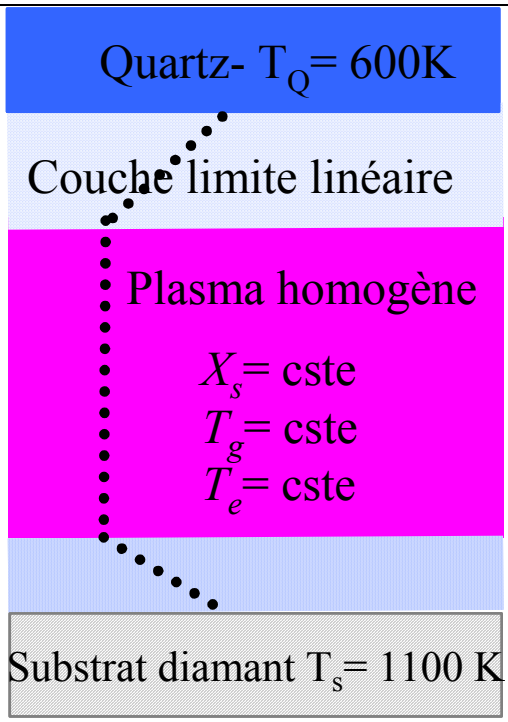


Figure III-6 : Principe du modèle 0 D homogène (modèle de Nusselt)

Le réacteur est modélisé en trois zones distinctes :

(i) Le cœur du plasma est considéré comme une zone totalement homogène pour les fractions molaires d'espèces X_s, et les températures de gaz T_g et électronique T_e.

(ii) Une couche limite d'épaisseur δ_D entre la zone plasma et le substrat de diamant à la température T_s, où tous les paramètres plasmas décroissent linéairement, notamment les fractions molaires des espèces et la température du gaz.

(iii) Une couche limite d'épaisseur δ_Q entre la zone plasma et la cloche en quartz à la température T_Q, avec également une décroissance linéaire des paramètres plasmas. La contribution des pertes sur le quartz n'a été considérée que récemment (car elle est faible), et a permis d'affiner les modèles existant.

Les premiers modèles 0 D reposaient sur une description à trois températures de la décharge, *i.e.* translation-rotation T_g, vibration T_v, et électronique T_e [Scott-1996]. Chacune de ces températures était supposée obéir à une loi de Maxwell-Boltzmann. Les résultats ont pu être

comparés à des expériences de diagnostics spectroscopiques réalisés sur le réacteur en cloche à basse densité de puissance.

Les valeurs calculées de T_g et T_v obtenues par le modèle à trois températures étaient en bon accord avec les mesures de FIL et de DRASC. La température de vibration obtenue était voisine de la température du gaz (T_v-T_g < 200 K). Par contre, la fraction molaire de H était sur-estimée par le modèle d'environ 40 %, et la densité électronique était supérieure à la densité maximale théorique créée par un plasma micro-onde.

Ces désaccords ont conduit à modifier certaines approximations du modèle 0 D H_2. Ainsi, l'hypothèse d'une distribution de Maxwellienne de la FDEE a été abandonnée, et un code de résolution de l'équation de Boltzmann des électrons a été développé [Hassouni-1997]. Les degrés d'ionisation obtenus dans les plasmas d'hydrogène à ces pressions sont de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-6}, et la FDEE présente un caractère bi-maxwellien, avec un comportement différent des électrons de basse énergie (< 8 eV), et de haute énergie (> 8 eV).

Deux modèles 0 D collisionnels radiatifs ont également été mis au point afin de décrire la participation des états électroniques excités de respectivement H_2 et H dans la cinétique globale du plasma [Hassouni-1999]. Ces modèles prennent en compte les processus d'excitation-désexcitation par collisions électroniques, ainsi que de désexcitations radiatives et collisionnelles. Le modèle pour H_2 distingue tous les états singulets et triplets de nombre quantique inférieur à 5. Les niveaux de nombre quantique supérieur sont regroupés. Le modèle pour H tient compte des 40 premiers niveaux excités. Il a été montré qu'une description satisfaisante de la cinétique de dissociation à basse densité de puissance (< 15 $W.cm^{-3}$) nécessite la prise en compte du "quenching" (désexcitation non radiative) des états singulets de H_2. Par contre, à haute densité de puissance, la cinétique de dissociation est principalement contrôlée par la fonction de distribution vibrationnelle de H_2 (dissociation thermique). En ce qui concerne la cinétique d'ionisation, il a été montré que le "quenching" des états électroniques de H par H_2, et en particulier les états H(n=2-3), qui mène à la formation de l'ion H_3^+, constitue le processus d'ionisation majoritaire dans les décharges d'hydrogène à pression modérée. Les états H(n=2) et H(n=3) doivent donc nécessairement être pris en compte pour décrire correctement la cinétique d'ionisation des plasmas d'hydrogène.

La chimie des hydrocarbures a été incluse par la suite, avec le développement de deux modèles 0 D instationnaires. Le premier est dédié à l'étude d'une décharge pulsée à ondes de surface forte puissance fort flux à 915 MHz (nommé Diatomée) [Duten-2000, Hassouni-2001]. Le second est adapté à la géométrie du réacteur en cloche à 2.45 GHz [Lombardi-2003a]. Le modèle 0 D à 2.45 GHz a été pour nous un outil de validation pour différents schémas réactionnels H_2/CH_4. Son fonctionnement en mode impulsionnel nous a

permis de tester la solidité des outils numériques développés dans une vaste gamme de conditions (de températures), grâce à un temps de calcul rapide.

III.4.2.2.2. Modèle de transport 1 D axial

L'étude du couplage entre transport par diffusion moléculaire, cinétique chimique, et dissipation d'énergie a pu être envisagée par le développement de modèles de transport diffusif 1 D axial H_2 et H_2/CH_4 [Hassouni-1998], sur le principe du schéma présenté sur la Figure III-2. Les apports des modèles 0 D ont été pris en compte (importance des états H(n=2, 3), résolution de l'équation de Boltzmann, …).

Afin de décrire le mieux possible la décharge, le profil de densité de puissance axial utilisé comme paramètre d'entrée du code a été réalisé à partir de mesures de spectroscopie d'émission résolue spatialement sur la raie à 750 nm de l'argon [Gicquel-1996a, Breton-1997, Hassouni-1998]. Ce gaz rare a été ajouté en tant qu'impureté (à hauteur de 2 %), de manière à cartographier le couplage de la puissance micro-onde. Ce profil expérimental a été normalisé pour que l'ensemble de la puissance soit injecté dans la décharge, et interpolé linéairement sur 100 points pour s'adapter au maillage du réacteur. A titre d'exemple, le profil de puissance correspondant à une puissance de 600 W (soit 9 $W.cm^{-3}$) est donné sur la Figure III-7.

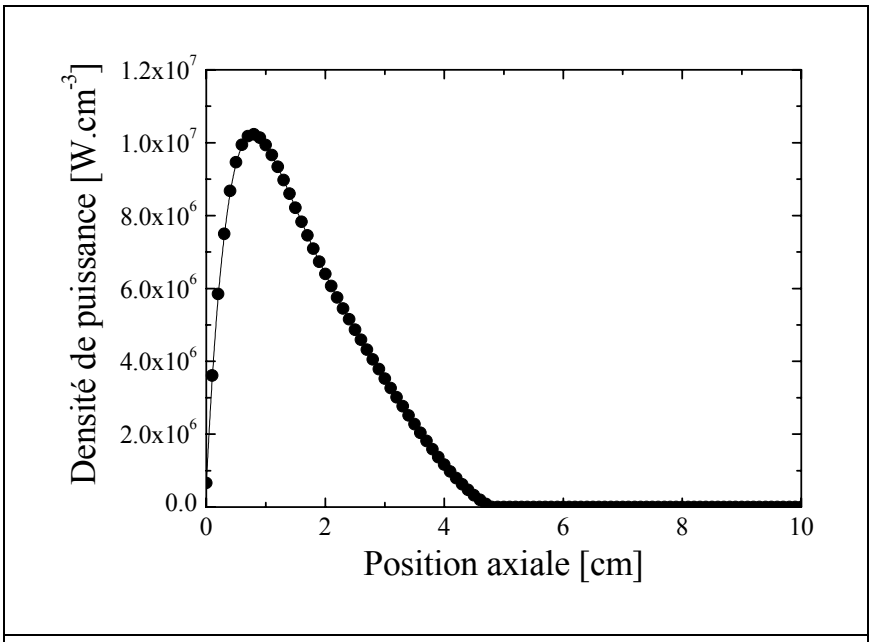


Figure III-7 : Profil axial de densité de puissance à 9 $W.cm^{-3}$

Rappelons que le profil de puissance utilisé dans le code axial est supposé radialement uniforme. Nous renvoyons au paragraphe III.5.2 pour une description plus détaillée des équations utilisées.

Le modèle axial H_2 a été validé sur la température de gaz et de la fraction molaire d'hydrogène atomique [Gicquel-1998]. Nous comparons, à 9 W.cm^{-3}, les valeurs mesurées par DRASC et calculées pour les températures de gaz T_g et de vibration T_v (Figure III-8-a). De même, nous présentons sur la Figure III-8-b la fraction molaire d'hydrogène atomique mesurée par FIL ou actinométrie, et calculée. Le substrat se trouve à la position z = 0 cm, et le plasma s'étend sur environ 4 cm.

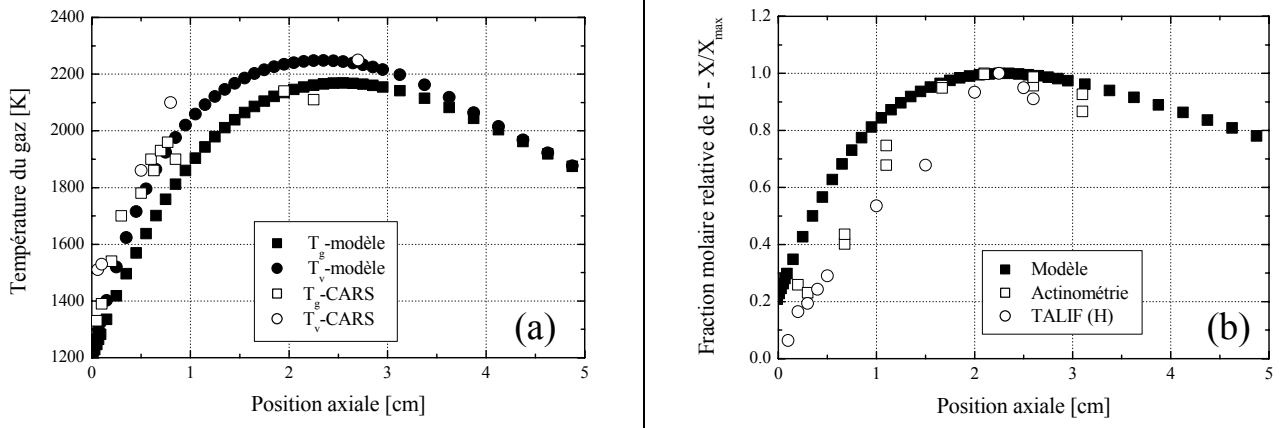


Figure III-8 : Comparaison des résultats du modèle axial 1 D en hydrogène pur, à 9 W.cm^{-3}
(a) Températures de gaz T_g et de vibration T_v, calculées et mesurées par DRASC
(b) Fraction molaire de H X_H calculée, et mesurée par FIL et actinométrie

Le modèle parvient à décrire correctement la couche limite thermique, avec une température de gaz augmentant de 1200 K (z = 0 cm) au niveau du substrat à 2200 K environ à z = 2 cm. La température de vibration est, comme prévue par le modèle, très légèrement supérieure à la température du gaz dans cette condition. La température de gaz conditionne la fraction molaire de H. Nous pouvons également constater dans ce cas un accord modèle/expérience correct. La fraction molaire d'hydrogène atomique présente un maximum au centre de la décharge, puis décroît à l'approche du substrat, en raison de la baisse de température et des phénomènes de recombinaison catalytique. Les différences observées (légère sur-estimation de la part du modèle) sont attribuées à une légère sur-estimation de la densité de puissance.

La validité du modèle 1 D H_2, à différentes densités de puissance, a également été analysée en comparant les résultats calculés à ceux des mesures de T_g par élargissement Doppler sur H_α et X_H par actinométrie une fois validée (Figure II-9).

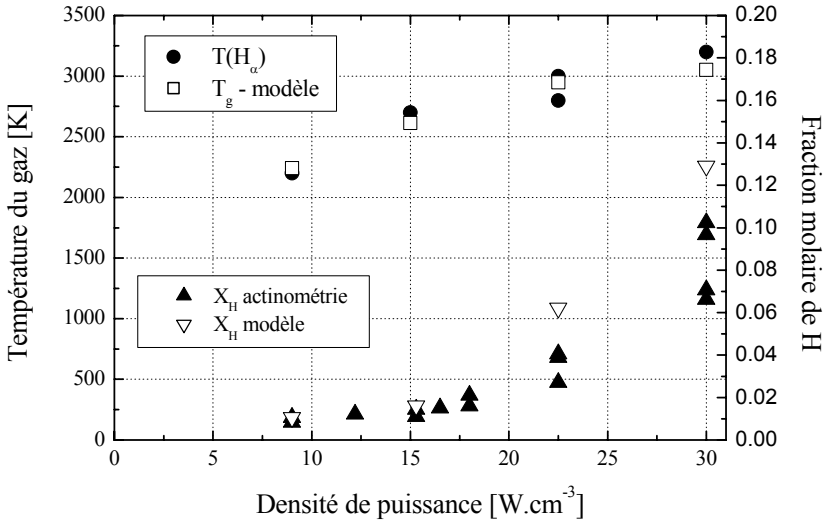


Figure III-9 : Comparaison de la température de gaz calculé à l'aide du modèle 1 D et mesuré par élargissement Doppler de la raie H_α, en fonction de la densité de puissance, au centre du plasma

L'augmentation de densité de puissance de 9 à 30 W.cm^{-3} se traduit par un fort accroissement de la température du gaz, de 2200 à 3200 K, qui est bien décrit par le modèle. Cette élévation de température se traduit par une dissociation plus importante de H_2 en H, de 1 à 12 % d'après les mesures actinométriques. Nous pouvons constater que le modèle 1 D axial H_2 est en accord satisfaisant sur deux des paramètres fondamentaux du procédé de dépôt de diamant : la température du gaz et la fraction molaire d'hydrogène atomique.

Un schéma réactionnel H_2/CH_4 a par la suite été introduit dans le modèle de transport 1 D axial, à basse densité de puissance. Nous avons repris et amélioré ce schéma, comme nous le détaillerons au paragraphe III.5. Rappelons en effet qu'un désaccord important avait été obtenu sur la fraction molaire du radical CH_3. Elle apparaissait un ordre de grandeur plus élevé par absorption UV que calculée par le modèle [Cappelli-2000, Duten-2000]. Un des objectifs de cette thèse était de lever cette indétermination.

III.4.2.2.3. Modèles 2 D H_2 et 2 D "auto-cohérent"

Suite aux travaux effectués sur le modèle de transport 1 D, deux modèles 2 D ont été développés afin de décrire le réacteur dans son ensemble (voir la Figure III-5) [Hassouni-1999].

Un premier modèle de transport diffusif 2 D en hydrogène pur prenant en compte les trois modes d'énergie du plasma (translation-rotation, vibration et électronique bi-maxwellien) a

d'abord été mis au point. L'importance des flux axiaux (en direction du substrat), par rapport aux pertes radiales sur les parois de quartz a notamment été mise en évidence, justifiant la géométrie axi-symétrique du réacteur. La majeure partie de pertes thermiques et des réactions de recombinaison de l'hydrogène atomique se fait sur le substrat de dépôt.

Un deuxième modèle 2 D "auto-cohérent" a été développé pour décrire l'interaction entre le champ électrique et le plasma. En effet, le modèle de transport 1 D décrit au paragraphe précédent nécessite comme paramètre d'entrée un profil de densité de puissance, qui est imposé une fois pour toute à la décharge. Or le plasma, par ses propriétés électriques, influence le comportement des micro-ondes injectées dans la cavité, et inversement, le champ électromagnétique modifie les caractéristiques électroniques de la décharge. Ces interactions plasma/champ micro-onde sont intimement couplées, et ont pu être décrites à l'aide d'un modèle 2 D "auto-cohérent", qui détermine la répartition du champ en fonction des spécificités de la décharge. Ce modèle permet une résolution itérative du transport et de la cinétique réactionnelle d'un plasma H_2 en 2 D, couplée un module de résolution des équations de Maxwell (Collaboration T. Grotjohn, Université du Michigan, USA) [Hassouni-1999].

Des profils en deux dimensions de températures de gaz et électronique, de densités d'hydrogène atomique et des électrons ont été obtenus. Un dépôt de puissance maximum (donc de densité et température électroniques) a pu être localisé près du substrat.

Le modèle 2 D auto-cohérent nous fournit en particulier la distribution spatiale de la densité de puissance. En effectuant une moyenne axiale de ces profils (c'est-à-dire suivant l'axe de symétrie du réacteur, du substrat au sommet de la cloche), il est possible d'obtenir un profil radial de la moyenne axiale de densité de puissance suivant un rayon de la cloche. Ceci nous est indispensable pour le développement du modèle de transport 1 D radial H_2/CH_4. Nous présentons sur la Figure III-10 un exemple caractéristique de profil de puissance radial moyenné, à 9 $W.cm^{-3}$, que nous utiliserons par la suite comme paramètre d'entrée du modèle 1 D radial. La zone active de la décharge présente un rayon de 3 cm. Le profil a été normalisé de telle manière que la totalité de la puissance micro-onde injectée dans le réacteur soit prise en compte.

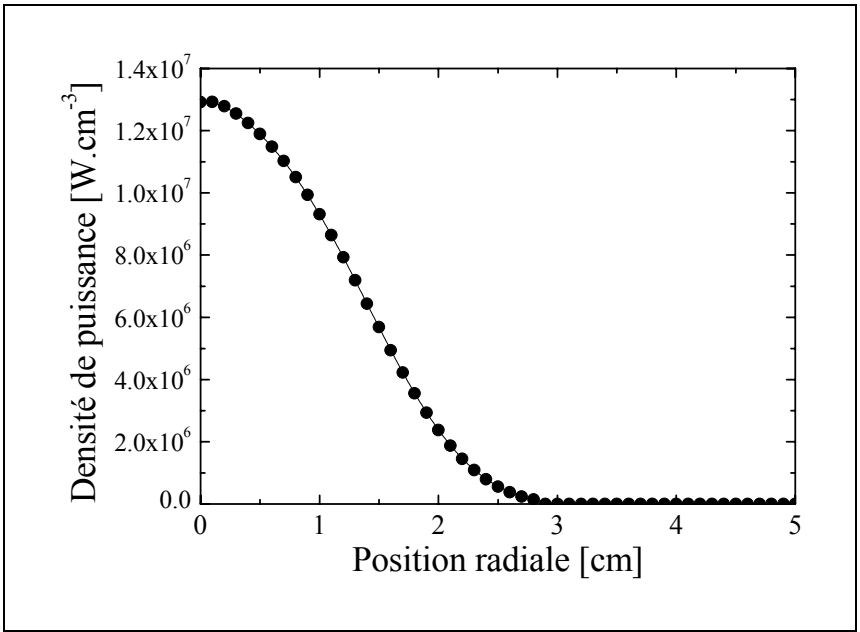


Figure III-10 : Profil radial de densité de puissance (9 W.cm^{-3})

III.5. Modèles de transport 1 D axial et radial H_2/CH_4 développés au cours de la thèse

III.5.1. Principes communs des codes 1 D axial et radial

Les deux codes que nous avons été amenés à utiliser reposent sur le même principe de résolution d'un système d'équations différentielles couplées, comprenant les équations de continuité de chacune des espèces "*s*" de la décharge, l'équation de l'énergie des électrons, et l'équation de l'énergie totale.

Il a été fait l'hypothèse d'un équilibre entre les températures de translation-rotation et vibrationnelle, toutes deux respectant une distribution de Maxwell-Boltzmann. En toute rigueur, il a été montré tant par l'expérience que la modélisation que la température vibrationnelle est d'environ 100-200 K plus élevée [Hassouni-1998], mais l'hypothèse d'égalité n'influence que très peu les résultats des calculs.

Le système d'équations différentielles décrivant l'évolution de la décharge est résolu à l'aide d'un solveur développé par Hindmarsh [Radhakrishan-1993], nommé LSODE ("Livermore Solver for Ordinary Differential Equations"). Ce solveur utilise l'algorithme BDF ("Backward Different Formula") développé par Gear [Gear-1967], et est bien adapté aux systèmes d'équations différentielles très raides. Le choix de LSODE a d'abord été motivé lors de la

mise au point de modèles instationnaires [Hassouni-2001, Lombardi-2003a], car il est très précis en temps. Suite à une série de tests, nous avons constaté que ce solveur apportait également une grande robustesse au schéma numérique des modèles stationnaires, plus que le solveur stationnaire utilisé pour les modèles précédents. Si ce programme n'autorise aucune souplesse dans la formulation des équations qui doivent être bien conditionnées avant leur injection dans le solveur, le schéma numérique gagne notablement en robustesse, en particulier à forte densité de puissance, où le système devient particulièrement raide.

En raison des vitesses de fluide faibles en entrée du réacteur (quelques $cm.s^{-1}$), les flux de convection forcée sont négligés dans le réacteur par rapport à la diffusion. En effet, il a été montré que le nombre de Péclet P_e, défini comme le rapport des temps caractéristiques de convection τ_C et de diffusion τ_D, est nettement inférieur à l'unité ($P_e = \tau_D/\tau_C$) [Hassouni-1998, Duten-2000]. A titre d'exemple, dans les deux cas limites de notre étude, nous avons respectivement $P_e = 5.6 \times 10^{-3}$ à 9 $W.cm^{-3}$ et $P_e = 5.7 \times 10^{-3}$ à 30 $W.cm^{-3}$.

La convection naturelle n'a pas été prise en compte à l'heure actuelle. Toutefois, compte tenu des gradients thermiques très importants dans la décharge, ce phénomène de transport est certainement important à forte densité de puissance. Il homogénéise d'ailleurs le plasma, ce qui permet de faire les hypothèses décrites précédemment sur l'axe. Il faudra vraisemblablement le prendre en compte dans de futurs travaux d'amélioration des modèles.

III.5.2. Système d'équation du code 1 D axial

Le schéma de principe du modèle de transport 1 D axial développé pour cette thèse a été présenté sur la Figure III-2. Rappelons que le profil de densité de puissance utilisé comme paramètre d'entrée est issu d'expériences de spectroscopie d'émission, et est résolu spatialement ($PMW(z)$) [Hassouni-1998]. Le schéma numérique est plus robuste par rapport aux modèles développés préalablement au laboratoire (les fortes densités de puissances sont accessibles), les pertes radiales sur le quartz sont prises en compte, et les données des constantes de réactions chimiques et thermodynamiques ont été actualisées. Les températures des surfaces de diamant et de quartz sont ajustables, mais généralement fixées respectivement à 1100 K et 600 K, qui sont les températures mesurées en condition de dépôt [Gicquel-1994, Gordon-2001].

Trois types d'équations sont résolues dans le modèle de transport 1 D mis au point :

(i) Les équations de continuité des espèces (équation (III-1))

(ii) L'équation de l'énergie des électrons (équation (III-4)), qui donne la température électronique et donc l'énergie moyenne des électrons. Ceci est une donnée suffisante pour estimer la cinétique des réactions électrons-lourds à partir des lissages effectués à l'aide de la résolution préalable de l'équation de Boltzmann.

(iii) L'équation de l'énergie totale, qui donne la température du gaz, nécessaire aux calculs des vitesses de réaction chimiques dépendant d'une loi exponentielle (équation (III-6)).

III.5.2.1. Equations de continuité des espèces

Les équations de continuité permettent de traduire l'évolution de la fraction massique d'une espèce dans une des mailles décrivant le domaine de simulation. Nous présentons sur la Figure III-11 le schéma de principe du bilan élémentaire dans le volume fini correspondant à la maille choisie :

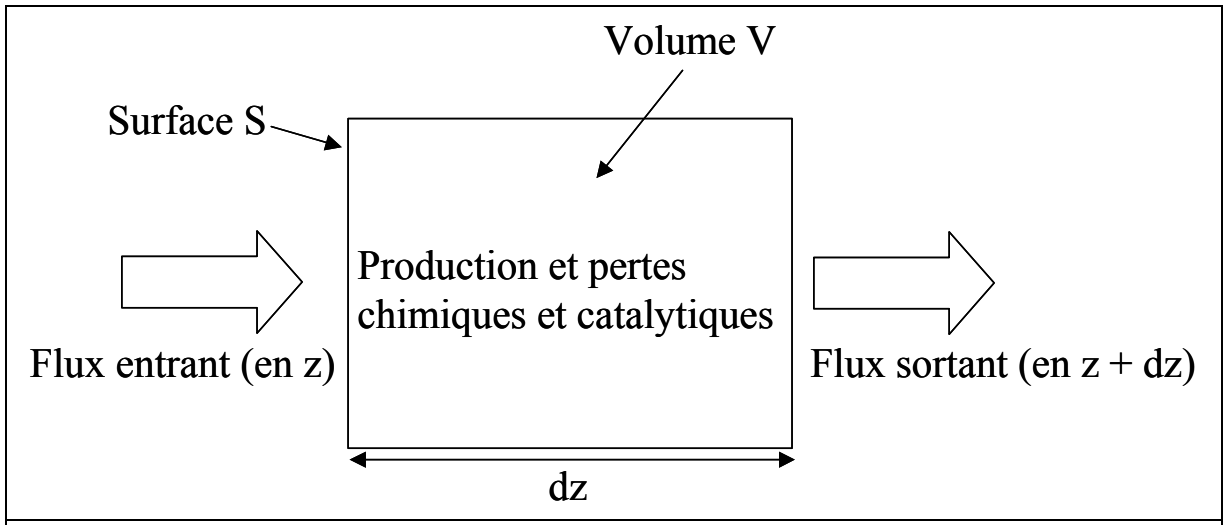


Figure III-11 : Schéma de principe du bilan massique d'une espèce dans une maille élémentaire finie

Ce bilan s'exprime de manière simple par la loi de conservation suivante :

$$S.(Flux\ entrant - Flux\ sortant) + V.(Productions - Pertes) = 0$$

où S et V correspondent respectivement à la surface d'échange pour les flux (de diffusion), et au volume réactionnel.

Dans le cas du code axial, le plasma étant supposé radialement uniforme, la surface d'échange S s'exprime par $S = \pi.R_{cloche}^2$. Le volume réactionnel V s'écrit $V = \pi.R_{cloche}^2.dz$. Dans les expressions de S et V, R_{cloche} est le rayon de la cloche (= 5 cm).

Dans une maille de volume V du domaine de simulation axial, la variation de masse Δm_s pendant un temps Δt de l'espèce s s'exprime dans le cylindre modélisant le réacteur par :

$$\Delta m_s = W_s.V.\Delta t + F_z.\pi.R_{cloche}^2.\Delta t - F_{z+dz}.\pi.R_{cloche}^2.\Delta t$$

où F_z est le flux diffusionnel d'espèces d'entrée de la maille, F_{z+dz} le flux diffusionnel d'espèces de sortie de la maille, et W_s le terme source (production/consommation) dû aux réactions chimiques en volume et aux réactions de surface. D'un point de vue formel, les réactions de surface (recombinaison catalytique) sont en effet traitées de manière similaire aux réactions chimiques en volume.

Si nous poursuivons le calcul, nous avons sur l'axe de symétrie z du réacteur :

$$\Delta m_s = W_s.V.\Delta t - \frac{d(F_z)}{dz}.dz.(\pi.R_{cloche}^2).\Delta t$$

$$\Delta m_s = W_s.\Delta V.\Delta t - \left(\frac{d(F_z)}{dz}\right).V.\Delta t \text{ , car } V = \pi.R_{cloche}^2 dz$$

Si nous divisons l'expression ci-dessus par la masse totale m du plasma (constante), nous avons :

$$\frac{\Delta m_s}{m} = W_s.\frac{V}{m}.\Delta t - \left(\frac{d(F_z)}{dz}\right).\frac{V}{m}.\Delta t$$

Soit au final, pour $\Delta t \to 0$:

$$\frac{dY_s}{dt} = \frac{W_s}{\rho} - \frac{1}{\rho}.\left(\frac{d(F_z)}{dz}\right) \qquad \text{(III-1)}$$

où ρ (= V/m) est la masse volumique du plasma, et Y_s (= m_s/m) la fraction massique de l'espèce s. L'équation de continuité (III-1) traduit le bilan entre le terme source W_s (perte et production par réactions chimiques en volume et en surface), et le flux de transport F_z de l'espèce, purement diffusif.

Le terme source W_s s'exprime par :

$$W_s = M_s . \sum_{j=1}^{n_r} \left\{ k_j \left(\alpha_{sj}^{(2)} - \alpha_{sj}^{(1)} \right) . \left[\prod_{k=1}^{n_s} \left(\frac{Y_k}{M_k} \right)^{\alpha_{kj}^{(1)}} \right] . \left(\frac{m}{V} \right)^{\sum_k \alpha_{kj}^{(1)}} \right\} \qquad \text{(III-2)}$$

où k_j sont les constantes de vitesse des réactions, $\alpha_{sj}^{(1)}$ et $\alpha_{sj}^{(2)}$ représentent les coefficients stochiométriques de l'espèce s dans la réaction j dans le sens respectivement de la consommation (1) et de la production (2), M_s est la masse molaire de l'espèce s, m est la masse totale de plasma, et V est le volume fini de la maille. La somme est effectuée sur les n_r réactions du modèle, qui seront détaillées aux paragraphes III.5.4.1.2 (réactions en volume) et III.5.4.5 (réactions de surface). Le produit est effectué sur les n_s espèces prises en compte, qui seront détaillées au paragraphe III.5.4.1.1.

Le terme de flux F_z s'exprime par :

$$F_z = \frac{\rho}{\rho_s} D_s \left(\frac{\theta_s}{T_g} \nabla T_g - \nabla Y_s \right) \qquad \text{(III-3)}$$

où ρ_s et D_s sont respectivement la masse volumique et le coefficient de diffusion de l'espèce s. Le facteur θ_s est le coefficient de diffusion théorique traduisant les effets de diffusion de masse dus aux gradients de température (∇T_g, effet de Soret). En pratique, la diffusion sous effet de gradient de température n'est importante que pour l'espèce la plus légère, c'est-à-dire l'hydrogène atomique.

III.5.2.2. Equation de l'énergie des électrons

Le bilan de l'énergie électronique s'établit de manière similaire à celle des densités d'espèces. L'équation de conservation l'énergie des électrons par unité de masse ($\tilde{E}_e$) s'exprime par :

$$\frac{\partial \tilde{E}_e}{\partial t} = \left[PMW(z) - Q_{e-v} - Q_{e-t} - Q_{e-X} \right] . \frac{1}{\rho} - \left[\frac{d}{dz} \left(F_z^{(NRJe)} \right) \right] . \frac{1}{\rho} \qquad \text{(III-4)}$$

Le premier crochet du membre de droite de l'équation (III-4) regroupe les termes sources de gain et de perte. Nous trouvons d'abord l'apport énergétique par la puissance micro-onde injectée dans la décharge (*PMW(z)*). Cette énergie micro-onde est ensuite dissipée par trois types de processus : (i) le transfert aux modes vibrationnels de H_2 ($Q_{e\text{-}v}$), (ii) le transfert aux modes translation-rotation des espèces lourdes ($Q_{e\text{-}t}$), et (iii) l'activation des processus chimiques électrons-espèces lourdes ($Q_{e\text{-}X}$). L'expression de ces trois termes sera brièvement

rappelées au paragraphe III.5.4.3, sur la base des publications citées en références [Scott-1996, Hassouni-1997a et b, Hassouni-1998].

Comme pour les espèces lourdes, les électrons peuvent entrer ou sortir dans une maille du domaine de simulation par transport diffusif. C'est ce que représente le deuxième crochet du membre de droite de l'équation (III-4), le terme $F_z^{(NRJe)}$ étant le flux enthalpique électronique. Ce dernier est dû au gradient de fraction massique des électrons (noté ∇Y_e), et s'exprime par :

$$F_z^{(NRJe)} = -D_e \nabla Y_e \frac{h_e \rho}{\rho_e} \qquad \text{(III-5)}$$

où D_e, Y_e, h_e, ρ_e sont respectivement le coefficient de diffusion, la fraction massique, l'enthalpie et la masse volumique des électrons. ρ est la masse volumique du plasma. En toute rigueur, l'expression du flux enthalpique électronique (III-5) devrait être complétée par un terme de conductivité thermique, qui s'exprime par $-\frac{2}{3k_B}\lambda_e \nabla\langle \varepsilon_e \rangle$, où λ_e et $<\varepsilon_e>$ sont respectivement la conductivité thermique des électrons et l'énergie moyenne des électrons (k_B est la constante de Boltzmann). En pratique, ce terme est négligeable devant la diffusion enthalpique.

III.5.2.3. Equation d'énergie totale

L'énergie totale du plasma est transportée par conduction et par diffusion enthalpique des espèces chimiques. Le plasma gagne son énergie du champ électrique haute fréquence, et la perd par radiation. Le bilan d'énergie totale par unité de masse ($\tilde{E}$) s'exprime de manière similaire au bilan sur l'énergie des électrons :

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial t} = \left[PMW(z) - Q_{rad} - S_P\right]\frac{1}{\rho} - \left[\frac{d}{dz}\left(F_z^{(NRJ)}\right)\right].\frac{1}{\rho} \qquad \text{(III-6)}$$

Le premier crochet regroupe les termes source d'apport énergétique des micro-ondes ($PMW(z)$), et de perte par rayonnement (Q_{rad}) [Hassouni-1999] ou sur les parois de quartz (S_P).

De manière similaire au cas de l'énergie des électrons, le terme $F_z^{(NRJ)}$ représente les flux enthalpiques des espèces et de conductivité thermique :

$$F_z^{(NRJ)} = \sum_s \frac{h_s \rho}{\rho_s} D_s \left(\frac{\theta_s}{T_g} \nabla T_g - \nabla Y_s \right) - \lambda \nabla T_g \qquad \text{(III-7)}$$

Nous retrouvons dans le premier terme le flux diffusif décrit dans l'équation (III-3), qui est multiplié par l'enthalpie h_s de l'espèce s pour obtenir une énergie. Les flux de chacune des espèces sont sommés, pour obtenir un flux total. Le deuxième terme correspond à la conduction thermique, avec λ le coefficient de conductivité thermique du mélange plasmagène.

III.5.2.4. Déroulement du calcul

La composition initiale correspond à un mélange H_2/CH_4 reproduisant une condition expérimentale donnée, avec quelques électrons pour initier l'ionisation de la décharge. A chaque pas de temps, nous intégrons les équations de conservation de matière et d'énergies (totale et électronique). Nous obtenons alors les fractions massiques Y_s (pour toutes les espèces s), l'énergie totale $\tilde{E}$ et l'énergie électronique $\tilde{E}_e$. A partir des valeurs courantes de ces grandeurs, nous pouvons calculer les nouvelles température électronique T_e et de gaz T_g, et la densité massique totale ρ.

La température électronique T_e est calculée par la relation (III-8) :

$$T_e = \frac{\tilde{E}_e . \frac{M_e}{Y_e} - h_e^0}{C_{pe}} \qquad \text{(III-8)}$$

où C_{pe}, h_e^0 et M_e sont respectivement la capacité calorifique, l'enthalpie molaire, et la masse molaire des électrons.

La température du gaz T_g est calculée en utilisant la relation (III-9), qui traduit le fait que l'énergie totale est la somme de l'énergie des espèces lourdes (premier terme) et des électrons (deuxième terme) :

$$m.\tilde{E} = \sum_{i \neq e}^{s} n_i . \left[C_{pi} T_g + h_i^0 \right] + n_e . \left[C_{pe} T_e + h_e^0 \right] \qquad \text{(III-9)}$$

où n_i est le nombre de mole de l'espèce i (toutes les espèces s sauf les électrons). C_{pi} et h_i^0 sont respectivement la capacité calorifique et l'enthalpie de l'espèce i.

La température du gaz T_g s'exprime alors par :

$$T_g = \frac{\widetilde{E} - \widetilde{E}_e - \sum_{i \neq e}^{s} \frac{Y_i}{M_i}.h_i^0}{\sum_{i \neq e}^{s} \frac{Y_i}{M_i}.C_{pi}} \qquad \text{(III-10)}$$

où Y_i et C_{pi} sont respectivement la fraction massique et la masse molaire de l'espèce *i*.

Nous pouvons finalement déduire la densité massique totale ρ au nouveau temps, en utilisant la loi des gaz parfaits, à pression constante, compte tenu du fait que les transformations sont isobares dans le réacteur. Nous avons alors :

$$\rho = \frac{P}{\left(\sum_{i \neq e}^{s} \frac{Y_i}{M_i}\right) RT_g + \frac{Y_e}{M_e}.RT_e} \qquad \text{(III-11)}$$

A partir de cette densité totale ρ, nous remontons :

(i) aux densités des espèces : $\rho_s = \rho.Y_s$

(ii) aux concentrations d'espèces : $c_s = \frac{\rho_s}{M_s}$

(iii) à la concentration totale : $c = \sum_{i=1}^{S} c_s$

(iv) aux fractions molaires des espèces : $x_s = \frac{c_s}{c}$

Ces grandeurs permettent de calculer les coefficients de transport, ainsi que les termes sources de transfert d'énergie et de masse, qui sont utilisés pour l'intégration suivante.

III.5.3. Principe et hypothèses du code 1 D radial

Le principe du code radial a été présenté sur la Figure III-3. Si la description géométrique du réacteur faite dans le code axial diffère de celle faite dans le code radial, les équations à résoudre sont les mêmes. Il suffit de remplacer les expressions de divergence en coordonnées cartésiennes $\left(\frac{d}{dz}\right)$, par son équivalent en coordonnées cylindriques $\left[\frac{1}{r}\left(\frac{d}{dr}r\right)\right]$ pour les

termes radiaux. Nous obtenons alors le système suivant, par analogie aux équations (III-1), (III-4), ainsi que (III-6) :

(i) L'équation de continuité des espèces radiale :

$$\frac{dY_s}{dt} = \frac{W_s}{\rho} - \frac{1}{\rho}.\left(\frac{1}{r}.\frac{d\left(r.F_r\right)}{dr}\right) \qquad \text{(III-12)}$$

(ii) L'équation d'énergie électronique radiale :

$$\frac{\partial \widetilde{E}_e}{\partial t} = \left[PMW - Q_{e-v} - Q_{e-t} - Q_{e-X}\right].\frac{1}{\rho} - \left[\frac{1}{r}.\frac{d}{dr}\left(r.F_r^{(NRJe)}\right)\right].\frac{1}{\rho} \qquad \text{(III-13)}$$

(iii) L'équation d'énergie totale radiale :

$$\frac{\partial \widetilde{E}}{\partial t} = \left[PMW - Q_{rad} - S_P\right].\frac{1}{\rho} - \left[\frac{1}{r}.\frac{d}{dr}\left(r.F_r^{(NRJ)}\right)\right].\frac{1}{\rho} \qquad \text{(III-14)}$$

Dans ce code radial, le profil de densité de puissance utilisé est issu des résultats du modèle 2 D H_2 décrit au paragraphe III.4.2.2.3 (voir la Figure III-10 pour un exemple).

La surface d'échange S pour les flux s'écrit $S = 2\pi.r.R_{Boule}$ où r est la position radiale courante. Le volume réactionnel V s'exprime $V = \pi.r^2.R_{boule}$, où R_{boule} est le rayon de la boule plasma (= 3 cm), qui est légèrement plus important que le rayon du substrat $R_{substrat}$ (= 2.5 cm).

III.5.4. Modèles physiques et chimiques utilisés pour les plasmas H_2/CH_4

Nous allons, dans ce paragraphe, commencer par définir le modèle de cinétique réactionnelle que nous avons utilisé. Ensuite, nous nous intéresserons au calcul des vitesses de réactions électrons/espèces lourdes, puis au calcul des coefficients de transport et des grandeurs thermodynamiques, et enfin aux conditions aux limites des modèles (réactions de surface, température de surface, …).

III.5.4.1. Schéma réactionnel utilisé au LIMHP

Les modèles développés au sein du laboratoire ont préalablement nécessité d'identifier les espèces les plus importantes dans la physico-chimie des plasmas étudiés. Nous nous contenterons ici de lister ces espèces et de rappeler éventuellement la pertinence des choix effectués. En résumé, un modèle en hydrogène pur met en jeu un couple 8 espèces/29 réactions, alors qu'un modèle en mélange H_2/CH_4 compte 28 espèces/131 réactions. Ces nombres élevés permettent de décrire au mieux les décharges micro-ondes, avec à la fois les processus thermiques et électroniques.

III.5.4.1.1. Espèces chimiques prises en compte

III.5.4.1.1.1. Espèces hydrogénées

Les plasmas utilisés pour le dépôt de diamant sont majoritairement composés d'hydrogène moléculaire, et d'une faible proportion de méthane (généralement < 5%). La première étape a donc consisté à définir les espèces hydrogénées importantes, qui sont au nombre de 7, plus les électrons [Scott-1996, Hassouni-1996, Hassouni-1998] :

H_2, H, H(n=2), H(n=3), H^+, H_2^+, H_3^+ et les électrons (e^-)

Comme nous l'avons expliqué au paragraphe III.4.2.2.1, les états excités H(n=2) et H(n=3) de la série de Balmer, bien que généralement présents en fractions molaires faibles dans la décharge ($< 10^{-8}$), s'avèrent néanmoins jouer un rôle important dans la cinétique d'ionisation des plasmas considérés. En effet, les pressions relativement élevées rencontrées dans le procédé de dépôt de diamant favorisent les processus de désexcitation non-radiative ("quenching") de H(n=2) par l'hydrogène moléculaire [Bittner-1988, Preppernau-1995], avec pour conséquence la production de l'ion H_3^+ (majoritaire en plasmas d'hydrogène pur). L'hypothèse a été faite que le même phénomène se produit avec le "quenching" de H(n=3) par H_2, avec la même section efficace. Ce processus d'ionisation est très efficace, et la désexcitation non-radiative s'avère aussi fréquente que la désexcitation radiative [Hassouni-1999].

L'ion H^- qui avait dans un premier temps été pris en compte par des processus d'attachement a finalement été négligé, car il ne joue qu'un rôle mineur dans la cinétique des décharges étudiées dans ce travail [Hassouni-2001].

III.5.4.1.1.2. Espèces carbonées

Le précurseur carboné utilisé pour le dépôt de diamant est le méthane (CH_4). Sa décomposition au sein du plasma peut conduire à la production de 13 espèces neutres et 7 ions majoritaires, qui viennent s'ajouter aux espèces hydrogénées citées dans le sous-paragraphe précédent :

CH_4, CH_3, $^3CH_2$ (que nous noterons CH_2 par la suite), $^1CH_2$, CH et C pour les espèces neutres à un atome de carbone

C_2H_6, C_2H_5, C_2H_4, C_2H_3, C_2H_2, C_2H et C_2 pour les espèces neutres à deux atomes de carbone

CH_5^+, CH_4^+, $C_2H_6^+$, $C_2H_5^+$, $C_2H_4^+$, $C_2H_3^+$ et $C_2H_2^+$ pour les ions

Les espèces neutres sont obtenues principalement par craquage thermique du méthane. En raison de la température de gaz élevée (> 1000 K) et du faible rapport Carbone/Hydrogène, il a été fait l'hypothèse que seules les espèces carbonées contenant au maximum deux atomes de carbones étaient produites. Cela se justifie également par des études de Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG), qui ont montrées que les composés à plus de deux carbones, dans le type de décharges étudiées, se trouvent en quantités non significatives [Heintze-2002a]. L'état singulet du radical $^1CH_2$ (méthylène) est pris en compte en raison de son importance dans les réactions de production/perte du radical méthyle, en particulier à basse densité de puissance.

Afin de simplifier le schéma réactionnel des espèces ionisées, les ions minoritaires CH_3^+ et CH_2^+ ont été négligés dans les modèles les plus récents.

III.5.4.1.2. Réactions chimiques et processus électroniques pris en compte

III.5.4.1.2.1. Réactions des espèces hydrogénées neutres et ioniques

Le premier groupe de réactions permet la description de la physico-chimie des plasmas d'hydrogène. 22 réactions homogènes (en phase gazeuse) ont été sélectionnées [Scott-1996, Hassouni-1998], et sont listées en Annexe III- 1, où sont précisées la nature des données disponibles dans la littérature et les références bibliographiques. Les vitesses de réactions impliquant des électrons sont caractérisées par une section efficace de collision (σ), alors que les réactions mettant en jeu des espèces lourdes suivent une loi exponentielle dépendant de la température du gaz, dont la constante de réaction k est de la forme $k = A.T^n.exp(-E_a/k_BT)$, où A

est une constante, T la température, n un exposant, E_a l'énergie d'activation, et k_B la constante de Boltzmann.

III.5.4.1.2.2. Réactions des espèces carbonées neutres

Le second jeu de réactions concerne le craquage thermique du méthane et les espèces neutres qui en découlent [Hassouni-1998, Hassouni-2001]. Le choix des réactions pertinentes repose sur la littérature disponible sur la chimie des hydrocarbures neutres, par exemple les travaux de Yu *et al*., à l'exception des espèces carbonées à plus de deux atomes de carbones qui sont en quantités suffisamment faibles pour être négligées [Yu-1994]. Les vitesses de réactions sont calculées suivant des lois exponentielles. Les coefficients de ces dernières sont issus de la base de données GRI-Mech 3.0 de l'université de Berkeley [Smith], qui a l'avantage d'être mise à jour régulièrement. Remarquons que les constantes des réactions à trois corps dépendent de la pression. On distingue en effet deux valeurs limites à pression nulle, et pression infinie. La première valeur limite est parfaitement valable dans le cas des plasmas basse pression (< quelques mbar), alors que la deuxième valeur limite est adaptée aux plasmas fonctionnant à la pression atmosphérique. Les valeurs pour les pressions intermédiaires sont obtenues en utilisant des relations de correction dites de Troe. La liste des réactions est donnée en Annexe III- 2.

III.5.4.1.2.3. Réactions des espèces carbonées ioniques

Le choix des réactions d'ionisation s'appuie sur les travaux de Tachibana *et al.* et Tahara *et al.* portant sur la modélisation de décharges respectivement RF et micro-ondes pour le dépôt de carbone amorphe [Tachibana-1984, Tahara-1995]. Les sections efficaces d'ionisation ont été lissées à partir des mesures listées par Tawara *et al.* et Lehfaoui *et al.* [Tawara-1990b, Lehfaoui-1997]. Les phénomènes de transferts de charge (notamment à partir de H_3^+) et de recombinaisons dissociatives ont également été pris en compte. Les réactions sont listées en Annexe III- 3.

III.5.4.2. Calcul des constantes de vitesses de réaction électron-lourds

Les premiers modèles H_2 développés au laboratoire reposaient en partie sur l'hypothèse d'une fonction de distribution énergétique maxwellienne des électrons (FDEE) [Scott-1996], afin de

simplifier l'approche. Si les résultats étaient qualitativement riches en informations (notamment sur les températures de translation-rotation et de vibration), cette hypothèse simplificatrice avait des conséquences importantes sur l'estimation du taux de dissociation de H_2 (sous-estimée jusqu'à un facteur trois) et le calcul de la densité électronique. Cette dernière était sur-estimée jusqu'à un facteur cinq (de l'ordre de $2x10^{12}$ cm^{-3}), et conduisait à une aberration physique dans le sens où l'épaisseur de peau correspondante (~ 5 mm) n'autorisait pas la pénétration d'ondes électromagnétiques dans le plasma [Libermann-1994]. Notons que des mesures expérimentales de densités électroniques dans des décharges similaires à la nôtre ont été effectuées par interférométrie micro-onde, et conduisent à des valeurs caractéristiques de $5x10^{11}$ cm^{-3} [Grotjohn-2000].

Il a été montré que dans des décharges d'hydrogène à pression modérée telles que celles utilisées au laboratoire, la FDEE est généralement non-maxwellienne [Loureiro-1989, Koemtzopoulos-1993, Capitelli-1994, Wouters-1995, Hassouni-1997]. En effet, la thermalisation de la population électronique requiert une fréquence de collisions coulombiennes électrons-électrons bien supérieure à la fréquence des collisions électrons-particules lourdes. Or, les plasmas de dépôt de diamant sont caractérisés par un degré d'ionisation faible (10^{-5} - 10^{-6}), qui n'autorise pas la mise à l'équilibre de l'énergie des électrons. Une amélioration déterminante des modèles a donc été la résolution de l'équation de Boltzmann pour les électrons (solution stationnaire), qui se présente de manière générale sous la forme [Rockwood-1973, Capitelli-1996] :

$$\frac{\partial f(\varepsilon,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_E}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial J_{el}}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial J_{ee}}{\partial \varepsilon} + In(\varepsilon) + Sup(\varepsilon) \qquad \text{(III-15)}$$

où $f(\varepsilon,t)$ est la densité d'électrons d'énergie comprise entre ε et $\varepsilon+d\varepsilon$, J_E le flux d'électrons dû au champ électrique, J_{el} le flux d'électrons dû aux collisions élastiques, J_{ee} le flux d'électrons dû aux collisions coulombiennes électrons-électrons (négligeables dans nos conditions), $In(\varepsilon)$ et $Sup(\varepsilon)$ étant les termes sources liés respectivement aux collisions inélastiques et super-élastiques.

Les travaux au laboratoire avaient principalement portés sur les décharges d'hydrogène, H_2 et H étant les espèces majoritaires dans les plasmas à pressions modérées. L'équation de Boltzmann a donc été résolue en ne considérant que les collisions élastiques et inélastiques avec ces deux espèces [Phelps-1990, Tahara-1990, Tawara-1990]. Le résultat fondamental obtenu est que les effets des paramètres caractéristiques de la décharge (fraction molaire d'hydrogène atomique X_H, degré d'ionisation n^*, champ réduit E/N, …) sur la FDEE et les constantes de vitesse de réaction k_i peuvent être prédit à partir de l'effet de ces paramètres sur l'énergie moyenne des électrons $<\varepsilon_e>$. Autrement dit, les constantes k_i ne sont fonctions que de $<\varepsilon_e>$, cette dernière dépendant de X_H, n^* et E/N [Hassouni-1997]. D'un point de vue

pratique, ce résultat autorise à découpler des modèles de transport la résolution de l'équation de Boltzmann des électrons. Cette opération permet un gain de temps de calcul, car il n'est pas nécessaire de résoudre l'équation de Boltzmann à chaque pas de temps. Les constantes k_i sont obtenues indépendamment, puis lissées en fonction de $<\varepsilon_e>$. Seules ces expressions analytiques en fonction des variations de l'énergie moyenne des électrons sont donc utilisés dans les modèles de transport.

Notre contribution a été d'affiner les procédures de lissage en ne se limitant plus aux espèces H_2 et H, mais à rajouter les sections efficaces d'excitation d'états électroniques et vibrationnels du méthane CH_4 [Tawara-1990] et de l'acétylène C_2H_2 (qui est l'espèce carbonée majoritaire) [Sueoka-1989, Jain-1993, Khakoo-1993, Kochem-1985]. En effet, la FDEE peut être légèrement modifiée si une quantité de méthane dépassant 5 % est ajoutée dans une décharge d'hydrogène [Koemtzopoulos-1993, Capitelli-1996]. Le code de résolution de l'équation de Boltzmann a été utilisé pour obtenir des constantes de réactions fidèles aux conditions expérimentales utilisées pour les expériences d'absorption IR, où des mélanges contenant jusqu'à 10 % de méthane ont été étudiés.

Le principe de lissage des constantes de réactions est détaillé dans la publication de Capitelli *et al.* [Capitelli-2002]. Nous avons utilisé la relation (III-16) pour lisser les constantes des réactions R_1 à R_5, R_{12} à R_{15}, R_{19} à R_{31}, R_{103} et R_{104}.

$$\ln(k) = a_0 + a_1.\ln(T_e) + a_2.\frac{1}{T_e} + a_3.\frac{1}{T_e^2} + a_4.\frac{1}{T_e^3} + a_5.(\ln(T_e))^2 \qquad \text{(III-16)}$$

Les coefficients $a_{0\text{-}5}$ sont obtenus par régression linéaire des courbes $k = f(<\varepsilon_e>)$.

III.5.4.3. Expression des termes sources d'échange d'énergie

III.5.4.3.1. Terme source de transfert entre l'énergie électronique et l'énergie de vibration des espèces moléculaires ($Q_{e\text{-}v}$)

Ce transfert a lieu lors des collisions entre les électrons du plasma et les espèces moléculaires (très majoritairement H_2, et de manière beaucoup moins significative C_2H_2 et CH_4), entraînant une variation du nombre quantique vibrationnel et de l'énergie des électrons [Hassouni-1997a, Hassouni-1998].

Le terme source de transfert entre les électrons et les modes de vibrations de H_2 se fait à partir des constantes d'excitation vibrationnelles élastiques et super-élastiques en utilisant la relation (III-17) :

$$Q_{e-v} = \sum_{v=1,3}^{w=1,3} k_{v-w} n_e n_{H_2(v)} \left(E_w - E_v\right) \qquad \text{(III-17)}$$

Dans l'équation ci-dessus, n_e et $n_{H2(v)}$ sont les densités respectivement d'électrons et du niveau vibrationnel $H_2(v)$, k_{v-w} est la constante du processus $H_2(v) + e^- \rightarrow H_2(w) + e^-$, E_v et E_w sont les énergies vibrationnelles des niveaux $H_2(v)$ et $H_2(w)$. La somme de l'équation (III-17) impliquent à la fois les collisions élastiques ($w > v$) et super-élastiques ($w < v$). Compte-tenu du manque de données sur les sections efficaces de collisions des niveaux vibrationnels élevés ($v > 3$), seuls les trois premiers niveaux ont été pris en compte.

III.5.4.3.2. Terme source de transfert entre l'énergie électronique et l'énergie de translation-rotation des espèces lourdes (Q_{e-t})

Le terme de transfert d'énergie Q_{e-t} entre les modes cinétiques des électrons et des lourds peut être décrit par la théorie cinétique des gaz. Le taux d'énergie transférée dépend de la différence entre les températures des modes électronique et translationnel et des sections efficaces de collision (σ_{e-s}) (transfert de quantité de mouvement). Il est donné par [Lee-1984, Hassouni-1997a] :

$$Q_{e-t} = 3R\rho_e\left(T_e - T_g\right)\sqrt{\frac{8RT_e}{\pi M_e}} \sum_{s \neq e^-} \frac{\rho_s}{M_s} \sigma_{e-s} \qquad \text{(III-18)}$$

où ρ_e et ρ_s sont les densités respectivement d'électrons et de l'espèce s, R est la constante des gaz parfaits, M_e et M_s sont les masses molaires respectivement des électrons et de l'espèce s.

III.5.4.3.3. Terme source de transfert entre l'énergie électronique et l'énergie d'activation chimique (Q_{e-X})

Q_{e-X} est le terme d'énergie dissipée par les électrons dans l'activation des processus chimiques électrons–lourds. Il peut être décrit par l'expression générale [Hassouni-1997a] :

$$Q_{e-X} = \sum_{réactions} \alpha_{R-e} v_R E_{act-R} \qquad \text{(III-19)}$$

où $\alpha_{R\text{-}e}$, v_R et $E_{act\text{-}R}$ sont respectivement le coefficient stœchiométrique des électrons, la constante de vitesse, et l'énergie d'activation de la réaction R.

III.5.4.3.4. Terme source de perte par rayonnement Q_{rad}

Les pertes d'énergie par radiation sont prises en compte pour l'émission des états singulets de H_2 ($B^1\Sigma_u$ et $C^1\Pi_u$), ainsi que la désexcitation radiative de l'état H(n=3) de la série de Balmer (H_α). En particulier, le plasma est supposé optiquement épais pour la raie Lyman-α dans l'UV [Behringer-2002].

III.5.4.4. Calcul des coefficients de transport et des grandeurs thermodynamiques

III.5.4.4.1. Coefficients de transport : conductivité thermique et diffusion

Le calcul des coefficients de transport repose sur la théorie classique dite de Chapman-Enskog, abondamment discutée dans les ouvrages de référence de Hirschfelder et de Bird [Hirschfelder-1967, Bird-2002]. Les coefficients de diffusion et de conductivité thermique dépendent des intégrales de collisions universelles de respectivement 1er ordre $\Omega_{ij}^{(1,1)}$ (transport de masse) et 2ème ordre $\Omega_{ij}^{(2,2)}$ (transport de quantité de mouvement).

III.5.4.4.1.1. Coefficients de diffusion des espèces

Notre réacteur contenant un nombre élevé d'espèces (28 pour les modèles en mélange H_2/CH_4), nous devons calculer les coefficients de diffusion en tenant compte de ce mélange. Le coefficient de diffusion D_{iM} d'une espèce minoritaire *i* dans notre mélange gazeux à la pression *p* (majoritairement composé d'hydrogène moléculaire dans notre cas) s'exprime à l'aide de la relation [Bird-2002] :

$$D_{iM}(p) = \frac{M_i}{M} \frac{\left(1 - x_i M_i / M\right)}{\sum_{j \neq i} x_j / D_{ij}} \qquad \text{(III-20)}$$

où M_i est la masse molaire de l'espèce i, M la masse molaire du plasma, x_i et x_j les fractions molaires respectivement des espèces i et j, et D_{ij} les coefficients de diffusion binaire.

Pour les espèces composées uniquement d'hydrogène, des expressions rigoureuses de coefficients de diffusion d'un fluide multi-composant en équilibre thermique ont été proposées par Yos [Yos-1963]. Ces expressions ont été adaptées à un flux hors équilibre thermique (tel que la décharge étudiée) par Lee [Lee-1984], et s'expriment :

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \frac{\left(4\pi k_B T_g / 2m_{ij}\right)^{1/2}}{N\pi\Omega_{ij}^{(1,1)}} \quad en \ \ m^2.s^{-1} \qquad \text{(III-21)}$$

où les valeurs des intégrales $\Omega_{ij}^{(1,1)}$ ont été tabulées par Yos [Yos-1963].

Pour les hydrocarbures, faute de connaître les valeurs exactes des intégrales $\Omega_{ij}^{(1,1)}$, les coefficients de diffusion binaire D_{ij} sont évalués à l'aide de la relation [Bird-2002] :

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \frac{\left(4\pi k_B T_g / 2m_{ij}\right)^{1/2}}{N\pi\sigma_{ij}^2 \Omega_D\left(T^*\right)} \quad en \ \ m^2.s^{-1} \qquad \text{(III-22)}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T_g la température du gaz, $m_{ij} = (m_i m_j)/(m_i+m_j)$ la masse réduite, $\sigma_{ij} = (\sigma_i+\sigma_j)/2$ le diamètre de collision binaire, $T^* = T_g/\varepsilon_{ij}$ avec $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \times \varepsilon_j}$, $N = p/k_B T_g$ la densité du gaz. Les grandeurs σ (diamètre de collision) et ε (énergie potentielle) sont les paramètres de Lennard-Jones de la paire d'espèce considérée. $\Omega_D(T^*)$ est l'intégrale de collision de 1er ordre (adimensionnelle), obtenue pour les hydrocarbures neutres à partir de la relation empirique suivante ($\Omega_{ij}^{(1,1)} = \sigma_{ij}^2 . \Omega_D\left(T^*\right)$) [Neufeld-1972, Reid-1987] :

$$\Omega_D\left(T^*\right) = \frac{1.06036}{T^{*0.15610}} + \frac{0.19300}{\exp\left(0.47635 \times T^*\right)} + \frac{1.03587}{\exp\left(1.52996 \times T^*\right)} + \frac{1.76474}{\exp\left(3.89411 \times T^*\right)} \qquad \text{(III-23)}$$

La longueur de Debye caractéristique de nos décharges est de l'ordre de 20 à 50 µm, ce qui est très petit devant les dimensions de la boule plasma (hémisphérique de diamètre 5 cm). La théorie de la diffusion ambipolaire s'applique donc bien à ce type de plasma, et sera utilisée pour le calcul des coefficients des espèces chargées. Le coefficient de diffusion ambipolaire D_a^{ion} s'exprime par :

$$D_a^{ion} = D_{ij}\left(1 + \frac{2\langle \varepsilon_e \rangle}{3k_B T_g}\right) \qquad \text{(III-24)}$$

où $<\varepsilon_e>$ est l'énergie moyenne des électrons [Delcroix-1994]. L'équation ci-dessus est valable pour les plasmas possédant un seul type d'ions. La diffusion ambipolaire multi-ionique est difficile à traiter, et serait lourde à intégrer dans les modèles, en terme de temps de calcul. L'approximation est donc faite de négliger l'influence des autres particules chargées sur le coefficient de diffusion d'un ion donné.

III.5.4.4.1.2. Conductivité thermique

La conductivité thermique λ du mélange est obtenue en sommant les contributions de toutes les espèces *s* à la température T_g, avec la contribution des électrons à la température T_e, suivant la relation [Lee-1984, Hassouni-1997a] :

$$\lambda = \frac{15}{4} k_B \sum_{i \neq e^-} \left(x_i \Big/ \sum_{i \neq e^-} \left\{ x_j a_{ij} \Delta_{ij}^{(2)}(T_g) \right\} + 3.54\, x_e \Delta_{ie}^{(2)}(T_e) \right) \quad en \;\; W.m^{-1}.K^{-1} \qquad \text{(III-25)}$$

où x_i et x_e sont les fractions massique des espèces *i* et des électrons. a_{ij} dépend de m_i et m_j, les masses respectives des espèces *i* et *j*, qui s'exprime par [Hassouni-1997a] :

$$a_{ij} = 1 - \frac{\left(1 - m_i/m_j\right)\left(0.45 - 2.54\, m_i/m_j\right)}{\left(1 + m_i/m_j\right)^2}$$

La grandeur $\Delta_{ij}^{(2)}$ (valable pour toutes les espèces *i* et *j*, y compris les électrons), s'exprime à l'aide des intégrales de deuxième ordre $\Omega_{ij}^{(2,2)}$ par la relation :

$$\Delta_{ij}^{(2)} = \frac{16}{5}\left(\frac{2 m_i m_j}{\pi . k_B . T\left(m_i - m_j\right)}\right) . \pi . \Omega_{ij}^{(2,2)}$$

Comme pour le calcul des coefficients de diffusion, nous différencions le cas des hydrocarbures, où les intégrales de collisions sont calculées à partir des paramètres de Lennard-Jones (dans ce cas les intégrales sont trouvées dans la littérature sous le nom de Ω_V), en utilisant la formule universelle [Neufeld-1972] :

$$\Omega_V\left(T^*\right)=\frac{1.16145}{T^{*0.14874}}+\frac{0.52487}{\exp\left(0.77320\times T^*\right)}+\frac{2.16178}{\exp\left(2.43787\times T^*\right)} \qquad \text{(III-26)}$$

Pour les espèces hydrogénées, nous utilisons de nouveau les valeurs $\Omega_{ij}^{(2,2)}$ tabulées par Yos [Yos-1963, Lee-1984].

Les coefficients de Lennard-Jones pour les hydrocarbures ont été actualisés à partir de la base de données accessible sur le site Internet du laboratoire américain Sandia [Sandia, Kee-1986].

III.5.4.4.2. Capacité calorifique, enthalpie, entropie

Les grandeurs thermodynamiques (Capacité calorifique à pression constante C_p, enthalpie H et entropie S) sont extraites de la base de données Gri-Mech 3.0 [Smith], qui propose des lissages bien adaptés à nos conditions de températures, proches de la combustion.

La nomenclature utilisée est celle du format de coefficients polynomiaux développés par la NASA pour le logiciel CHEMKIN® [Kee-1996]. Nous rappelons ci-dessous les expressions utilisées à partir des sept coefficients par espèce valables dans le domaine de température 1000-5000 K, et dont nous avons vérifié que l'extrapolation à des températures entre 600 et 1000 K était valide (région du domaine de simulation proche de la cloche) :

$$\frac{C_{pk}^0}{R}=a_{1k}+a_{2k}T+a_{3k}T^2+a_{4k}T^3+a_{5k}T^4$$
$$\frac{H_k^0}{RT}=a_{1k}+\frac{a_{2k}}{2}T+\frac{a_{3k}}{3}T^2+\frac{a_{4k}}{4}T^3+\frac{a_{5k}}{5}T^4+\frac{a_{6k}}{T}$$
$$\frac{S_k^0}{R}=a_{1k}\ln\left(T\right)+a_{2k}T+\frac{a_{3k}}{2}T^2+\frac{a_{4k}}{3}T^3+\frac{a_{5k}}{4}T^4+a_{7k}$$

Ces coefficients sont importants dans les calculs des enthalpies libres ΔG_k^0, nécessaires à l'estimation des constantes de vitesse k_b des réactions chimiques inverses, qui sont de la forme $\frac{k_b}{k_f}=e^{-\Delta G_k^0/RT}$, avec $\Delta G_k^0=\Delta H_k^0-T\Delta S_k^0$ et k_f la constante de vitesse dans le sens direct.

III.5.4.5. Conditions aux limites et réactions de surface

III.5.4.5.1. Calcul des taux de réactions de surface

Nous rappelons que de manière formelle, les termes sources dus aux réactions de surface (recombinaisons catalytiques) sont traités comme des termes de réactions chimiques en volume.

La variation du nombre de moles n_s de l'espèce s dans le volume du plasma due aux processus de recombinaison de surface pendant un intervalle de temps Δt s'exprime par :

$$\Delta_{surface}(n_s) = \Delta_{surface}(c_s V) = \frac{\gamma_s}{1-\gamma_s/2}.\frac{v_s^*}{4}.m_s.c_{s-surface}.S.\Delta t \quad avec\ v_s^* = \sqrt{\frac{8.k_B.T_g}{\pi.m_s}} \qquad (\text{III-27})$$

pour les espèces neutres, et :

$$\Delta_{surface}(n_s) = \Delta_{surface}(c_s V) = v_{Böhm}.m_s.c_{s-surface}.S.\Delta t \quad avec\ v_{Böhm} = \sqrt{\frac{k_B.T_e}{\pi.m_s}} \qquad (\text{III-28})$$

pour les espèces chargées.

Dans les expressions (III-27) et (III-28), m_s, et $c_{s\text{-}surface}$ sont respectivement la masse, et la densité à la surface de diamant ou de quartz de l'espèce s. v_s^* représente la vitesse thermique des espèces neutres, $v_{Böhm}$ la vitesse de Böhm des ions. k_B est la constante de Boltzmann, T_g la température du gaz, T_e la température électronique. S représente la surface de perte, et est égale à la surface du substrat pour les pertes sur le diamant et la surface de la cloche pour les pertes sur le quartz. V est le volume du plasma. γ_s est la probabilité de recombinaison de surface, dont nous préciserons le sens physique au paragraphe III.5.4.5.2.

Le taux de réaction de surface r_s, exprimé en particules.m^{-3}.s^{-1}, dû aux processus de recombinaison de surface, est obtenu en divisant les équations (III-27) et (III-28) par le volume V et en faisant tendre $\Delta t \rightarrow 0$. Nous avons alors pour les espèces neutres :

$$r_s = \frac{\gamma_s}{1-\gamma_s/2}.\frac{v_s^*}{4}.m_s.c_{s-surface}.\frac{S}{V} \qquad (\text{III-29})$$

et, pour les espèces chargées :

$$r_s = v_{Böhm}.m_s.c_{s-surface}.\frac{S}{V} \qquad (\text{III-30})$$

Les densités d'espèces à la surface du substrat ou du quartz ($c_{s\text{-}surface}$) sont calculées à partir de la densité dans la zone homogène de plasma à l'aide des équations (III-31) et (III-32) pour les espèces respectivement neutres et ioniques. Ces équations expriment l'égalité entre les taux de diffusion et de réactions de surface (cas d'une décroissance linéaire pour les pertes radiales du code axial, ou latérales du code radial) :

$$D_s.\frac{x_s - x_{s-surface}}{\delta_s} = \frac{\gamma_s}{1-\gamma_s/2}.\frac{v_s^*}{4}.m_s.c_{s-surface} \qquad \text{(III-31)}$$

$$D_s.\frac{x_s - x_{s-surface}}{\delta_{ion-s}} = v_{Böhm}.m_s.c_{s-surface} \qquad \text{(III-32)}$$

où D_s est le coefficient de diffusion de l'espèce s (neutre ou ions), x_s et $x_{s\text{-}surface}$ sont les fractions molaires respectivement en volume et en surface, et δ_s et $\delta_{ion\text{-}s}$ sont les épaisseurs de couches limites de diffusion de l'espèce s neutre et de son ion associé (voir le paragraphe III.5.5).

Finalement, le terme source macroscopique R_s correspondant aux processus de recombinaison de surface est pris en compte comme partie intégrante du terme source chimique W_s dans les équations de continuité des espèces s (équation (III-1)), et s'exprime par :

$$R_s = m_s\left(\sum_{l\neq s}\beta_{l-s}.r_s - r_l\right) \qquad \text{(III-33)}$$

où $\beta_{l\text{-}s}$ est le nombre d'espèces l produites durant un événement de recombinaison de l'espèce s.

III.5.4.5.2. Coefficients de recombinaison

Les interactions plasma/surface, qui correspondent aux conditions aux limites, sont modélisées par le biais des réactions catalytiques prenant en compte le coefficient de recombinaison hétérogène γ. Ce coefficient représente la fraction du nombre d'atomes, de radical ou d'ions se recombinant à leur arrivée sur la surface. Nous confondons la probabilité de perte totale à la surface β, définie comme la somme du coefficient de collage s, avec la probabilité de recombinaison en surface γ, car les modèles ne décrivent pas la croissance des films.

Les pertes majoritaires ont lieu sur le substrat de diamant. Néanmoins, une amélioration apportée durant cette thèse a été la prise en compte des pertes sur le quartz de la cloche, ce qui est indispensable dans la configuration point d'arrêt du code 1 D radial. Par souci d'homogénéité des codes, et afin de faciliter les comparaisons, les pertes sur le quartz ont aussi été ajoutées dans le code 1 D axial.

Pour notre procédé de dépôt, un des paramètres clés des réactions de surface concerne la probabilité de recombinaison des atomes d'hydrogène sur le substrat de diamant. Peu d'articles sont disponibles dans la littérature sur ce sujet, et la valeur adoptée dans les modèles pour une température de substrat de 1100 K est $\gamma_D = 10^{-1}$ et a été mesurée par Harris *et al*. et Krasnoperov *et al.* [Harris-1993, Krasnoperov-1993]. Sur le quartz, les pertes sont moindres : à une température de cloche de 600 K, le coefficient est de l'ordre de $\gamma_Q = 10^{-4}$ [Kim-1991].

Krasnoperov *et al.* proposent également une probabilité de perte du radical CH_3 sur le diamant $\gamma_{CH3} = 10^{-3}$. Récemment, une valeur de β sur une surface de carbone amorphe a été mesurée égale à 10^{-4} et indépendante de la température du substrat [Meier-2002]. Le groupe de A. von Keudell a également publié des valeurs de β sur des substrats à température ambiante pour les radicaux carbonés C_2H_y, avec des valeurs de respectivement 0.8 ± 0.05, 0.35 ± 0.1 et 10^{-3} pour C_2H, C_2H_3 et C_2H_5 [Hopf-1999, Keudell-1999, Hopf-2000]. Notons toutefois que dans la plupart des conditions étudiées, la cinétique réactionnelle des radicaux est très majoritairement contrôlée par les réactions homogènes, et qu'une erreur sur les probabilités de recombinaison de surface de ces espèces est sans grande conséquence sur les densités d'espèces [Hassouni-1998]. Notons par ailleurs que, contrairement à ce qui a été mis en évidence dans des décharges d'hydrocarbures à basse pression [Shiranati-1997, Perrin-1998], les flux d'ions venant du plasma ne parviennent pas à modifier les coefficients de collage des radicaux.

Les surfaces de diamant et de quartz sont supposées totalement recombinantes pour les ions, et une probabilité $\gamma_{ion\text{-}s} = 1$ est donc affectée aux réactions concernées.

En pratique, les interactions espèces stables/surfaces sont également prises en compte afin de contrôler l'ensemble des conditions aux limites des modèles, avec une probabilité de recombinaison nulle.

Notons que la pyrolyse (dissociation de molécules au contact d'une surface chaude) est négligée, compte tenu des températures des surfaces (600 à 1200 K).

Les réactions de surface sont au nombre total de 27 (7 pour les espèces hydrogène + 20 pour les espèces carbonées), et sont listées en Annexe III- 4.

III.5.4.5.3. Calcul du terme de perte énergétique sur les surfaces

La conductivité thermique λ et le coefficient d'accommodation α jouent des rôles importants dans l'estimation du terme de perte d'énergie sur les parois du réacteur dans le cas du code axial, et sur le substrat de diamant dans le cas du code radial. Ce terme S_P a été introduit dans l'équation (III-6) de l'énergie totale, et s'exprime :

$$S_P = \lambda \frac{T_g - T_s}{\delta_T} + \alpha \sum_s \frac{x_s - x_{s-surface}}{\delta_s} . D_s . \Delta h_s \qquad \text{(III-34)}$$

où T_s est la température de la surface de quartz (code axial) ou de diamant (code radial), δ_T est l'épaisseur de la couche limite thermique, et Δh_s est l'enthalpie de la réaction de surface de l'espèce s.

Le coefficient d'accommodation α représente la part d'énergie transférée (donc perdue) par une particule après une collision avec la surface. Ce coefficient permet de tenir compte dans le calcul du fait qu'une espèce, après collision avec une surface à une température donnée, peut retourner en phase gazeuse avec une température supérieure à la surface impliquée. Rappelons que dans les modèles développés, les températures de substrat et de cloche sont des constantes. Le coefficient d'accommodation α a été pris égal à 0.16 pour toutes les espèces, c'est-à-dire identique à celui de l'hydrogène moléculaire qui est l'espèce très largement majoritaire dans le réacteur (excepté à très forte densité de puissance (> 90 W.cm^{-3}), mais que nous n'avons pas simulé). Aucune valeur n'a été trouvée pour des surfaces de diamant. Nous avons donc supposé une égalité entre les valeurs obtenues sur un substrat de diamant et de graphite. La valeur choisie est en fait une moyenne des résultats des travaux de Herlin *et al.*, et Leroy *et al.*, qui ont trouvé respectivement des valeurs de $\alpha(H_2/graphite)$ de 0.15 et 0.16 pour des températures de substrat de 1120 K [Herlin-1991, Leroy-1997].

III.5.5. Détermination des couches limites - Procédure de simulation

Nous avons vu que la mise en œuvre du code axial nécessite la donnée de couches limites de pertes au niveau de la paroi de quartz, alors que le code radial requiert les couches limites au niveau du substrat de diamant. Compte-tenu du fait que les pertes radiales macroscopiques du code axial sont peu importantes, nous avons fait l'hypothèse que les couches limites sont du même ordre de grandeur que le rayon de la cloche (5 cm) dans le code 1 D axial.

Pour une condition expérimentale donnée, le code 1 D axial est utilisé préalablement au code 1 D radial, pour déterminer les profils axiaux de densités d'espèces, et de température de gaz.

Nous pouvons alors estimer graphiquement les valeurs des trois types de couches limites de pertes sur le substrat et le haut de la cloche en quartz, dont nous avons besoin pour le code 1 D radial, et qui dépendent de la densité de puissance :

(i) Pour les espèces hydrogénées (l'hydrogène atomique surtout) : la couche limite de diffusion δ_H est définie par $\delta_H = \dfrac{X_{H,\infty} - X_{H,0}}{\left(dX_H/dz\right)\big|_{z=0}}$ [Goodwin-1993b], et diminue de 9 à 6 mm vers le substrat de diamant quand la densité de puissance augmente de 9 à 30 W.cm^{-3}, ce qui est cohérent avec les expérience de Fluorescence Induite par Laser menée sur l'hydrogène atomique [Gicquel-1996b]. Un exemple de détermination graphique est donné sur la Figure III-12-a à 9 W.cm^{-3} (δ_H = 9 mm).

(ii) Pour la température du gaz et les espèces lourdes (carbonées), dont le transport est contrôlé par T_g : la couche limite thermique δ_T vers le diamant, définie par $\delta_T = \dfrac{T_\infty - T_0}{\left(dT/dz\right)\big|_{z=0}}$ [Goodwin-1993b], diminue de 6 à 4 mm quand la densité de puissance augmente (voir un exemple sur la Figure III-12-b, où δ_T = 6 mm).

(iii) Pour les ions : la couche limite de diffusion ionique $\delta_{ion\text{-}s}$, qui reste insensible à l'augmentation de densité de puissance, et vaut 7 mm environ vers le substrat de diamant.

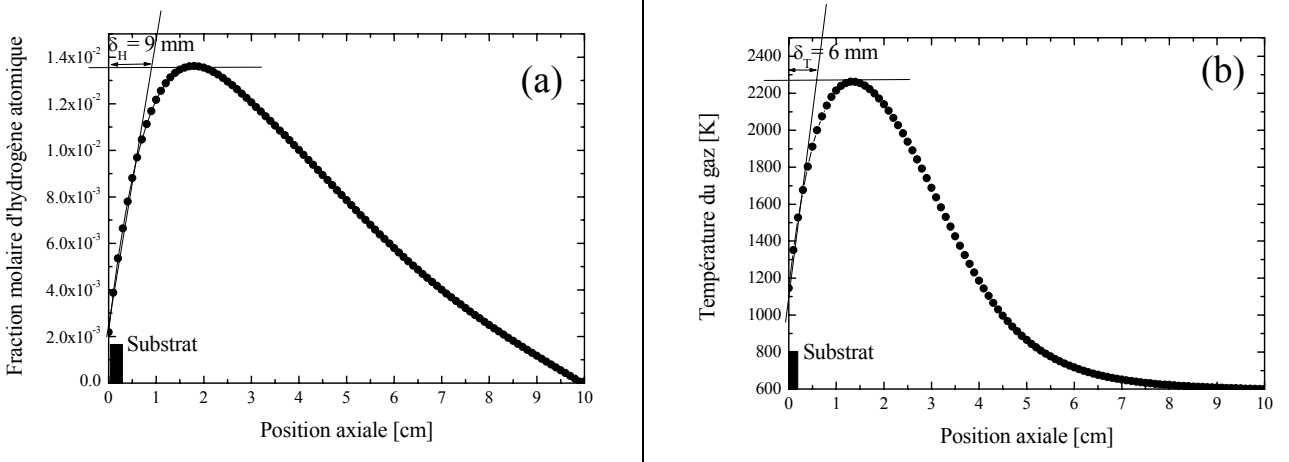


Figure III-12 : Détermination graphique des couche limites de pertes sur le substrat de diamant à 9 W.cm^{-3}
(a) Couche limite de diffusion δ_H (perte de l'hydrogène atomique)
(b) Couche limite de perte thermique δ_T

Les valeurs de δ_s, δ_T et $\delta_{ion\text{-}s}$ mesurées sont alors utilisées comme paramètres d'entrée du code 1 D radial, où les termes de pertes de matière et d'énergie qui en découlent sont estimés à partir de ces couches limites.

III.6. Vérification de la cohérence des codes 1 D axial et radial en plasma d'hydrogène pur

Avant d'aborder l'étude des mélanges H_2/CH_4, il nous a paru nécessaire de passer par une étape de validation des évolutions apportées dans le modèle et de cohérence entre les deux codes. Ceci a été fait à l'aide de plasmas d'hydrogène pur, plus simple à décrire et de convergence rapide, car nous possédons de nombreux points de repères et de comparaisons avec l'expérience. En préambule au chapitre IV dédié aux décharges en mélange H_2/CH_4, nous avons également souhaité présenter le bilan réactionnel d'un plasma d'hydrogène pur, c'est-à-dire la cinétique de la décharge et les réactions et espèces majoritaires, afin de mieux cerner l'influence de l'ajout de méthane dans ces plasmas sur la chimie en volume.

III.6.1. Comparaison des résultats des codes axial et radial en hydrogène pur

III.6.1.1. Température du gaz

Il est nécessaire de vérifier avant tout que les valeurs de températures calculées en plasmas H_2 sont en accord avec les valeurs expérimentales. Notre objectif est double : (i) tout d'abord vérifier que le nouveau modèle 1 D est en accord avec les valeurs précédemment calculées ou mesurées, (ii) et surtout s'assurer de la cohérence entre le code axial et le code radial, qui nous sera indispensable à l'analyse des résultats d'absorption IR sur les carbonés.

Nous présentons ci-dessous une étude paramétrique des calculs de températures de gaz obtenus à l'aide du code axial (Figure III-13-a) et du code radial (Figure III-13-b).

Les résultats obtenus par le code axial ne présente pas d'évolutions notables par rapport aux résultats préalablement obtenus au sein du laboratoire [Hassouni-1998], avec des températures dans le cœur de la décharge variant de 2300 à 3200 K quand la densité de puissance croît de 9 à 30 $W.cm^{-3}$. La température atteint un palier pour les valeurs simulées les plus élevées de densité de puissance, où l'énergie micro-onde active la dissociation thermique de H_2.

On peut constater l'importance des gradients thermiques entre le centre de la décharge ($z \sim 1.5$-2 cm) et le substrat (température fixée à 1100 K).

Nous pouvons constater un bon accord entre les valeurs crêtes obtenues par les codes axial et radial. Ce résultat n'était pas acquis d'avance, car les pertes d'énergie et de matière sur le diamant (code radial) sont importantes, et ont été estimées dans le cadre de l'hypothèse de Nusselt.

III.6.1.2. Fraction molaire d'hydrogène atomique

L'évolution des concentrations relatives d'hydrogène atomique en fonction de la densité de puissance est en bon accord entre les modèles 1 D axial diffusif et 2 D auto-cohérent préalablement développés. Un bon accord est donc également obtenu avec les expériences de FIL et d'actinométrie présentées au paragraphe III.4.2.2. Les variations axiales de densité présentées sur la Figure III-13-c (p.117) ne font que confirmer les fractions molaires obtenues auparavant. La quantité d'hydrogène atomique présente dans le cœur de la décharge varie de 0.6 à 14 % quand la densité de puissance augmente de 9 à 30 $W.cm^{-3}$. A des densités de puissances inférieures à 15 $W.cm^{-3}$, l'hydrogène moléculaire n'est pas dissocié efficacement (X_H = 1.3 % à 9 $W.cm^{-3}$, X_H = 1.5 % à 12 $W.cm^{-3}$), en raison d'une température de gaz relativement faible (< 2500 K). Le seuil de 2800 K franchi, la dissociation thermique de H_2 devient très efficace, et malgré les pressions élevées, les processus de recombinaison à trois corps en volume ne jouent pas un rôle suffisamment important dans les processus de pertes en volume.

L'accord entre les résultats des codes axial et radial est donc satisfaisant. On notera Figure III-13-d (p.117) que les fractions molaires obtenues sont néanmoins systématiquement inférieures avec le code radial, avec par exemple 5.5 % au lieu de 8 % à 23 $W.cm^{-3}$, ou 13 % au lieu de 16.5 % à 30 $W.cm^{-3}$. La justification se trouve dans les hypothèses faites sue la distribution spatiale de densité de puissance dans le code radial.

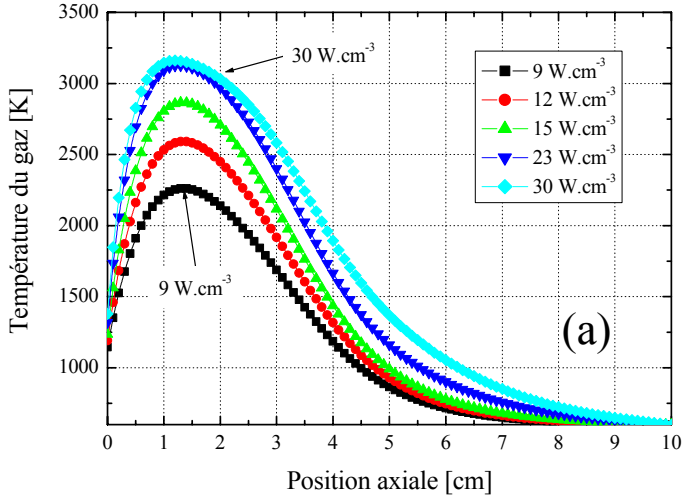
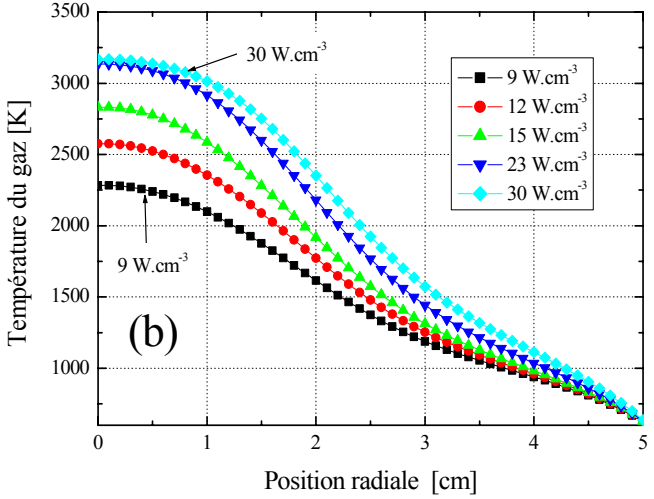
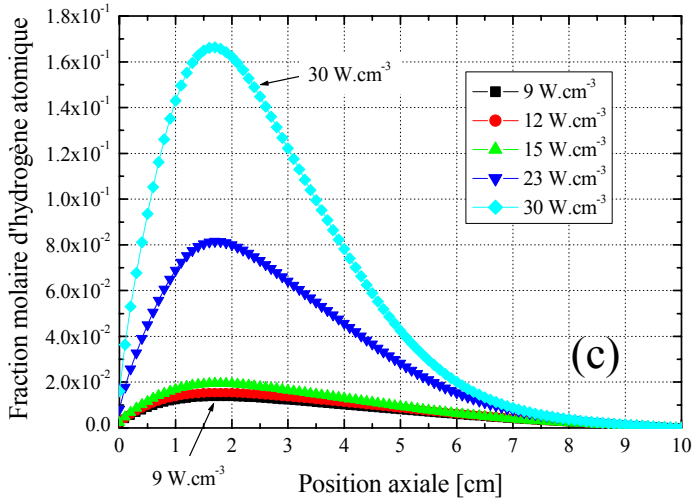
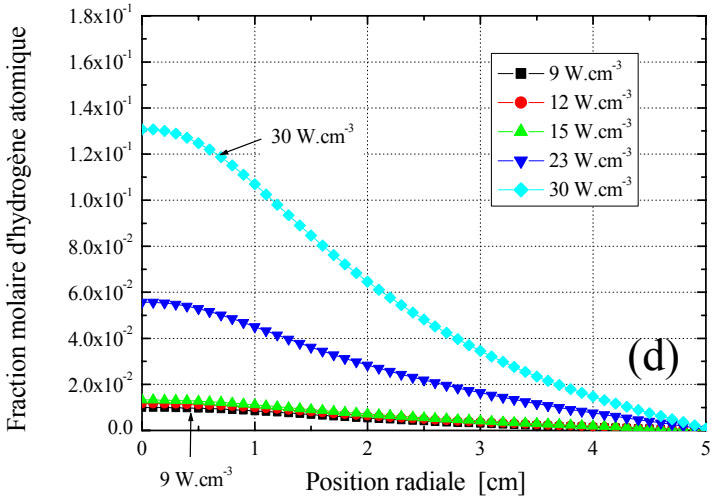
	Axial	Radial
Température du gaz		
Fraction molaire d'hydrogène atomique		

Figure III-13 :
Profils **axiaux** de **température de gaz** ; substrat en z = 0 cm [(a) : 9 W.cm^{-3} ; (c) : 30 W.cm^{-3}]
Profils **radiaux** de fraction molaire d'**hydrogène atomique** ; substrat de r = 0 à 2.5 cm [(b) : 9 W.cm^{-3} ; (d) : 30 W.cm^{-3}]

III.6.1.3. Densité et température électronique

Les densité et température électroniques varient fortement en fonction de la densité de puissance. Ainsi, le code axial (Figure III-14-a et -c) conduit à une augmentation de densité électronique de $3.7\text{x}10^{11}$ cm^{-3} à 9 W.cm^{-3}, à $7.6\text{x}10^{11}$ cm^{-3} à 30 W.cm^{-3}, alors que la température électronique décroît de 17000 à 11200 K.

La baisse de température électronique s'explique qualitativement par le bilan d'ionisation. Comme il sera montré au paragraphe III.6.2.1.1, les électrons sont principalement produits en plasma d'hydrogène pur par "quenching" de l'état excité de Balmer H(n=2) par H_2 pour former l'ion H_3^+. Cet état H(n=2) est le fruit d'un équilibre entre production par impact électronique sur H (de constante k_{exc}), et perte par le processus de "quenching" (de constante k_q). Les électrons sont majoritairement perdus par diffusion ambipolaire (coefficient D_a) vers la surface, au travers d'une couche limite δ_e qui s'avère être indépendante de la densité de puissance [Hassouni-1998]. Pour simplifier, le bilan peut s'exprimer comme :

$$k_q n_{H(n=2)} n_{H_2} V_P \approx D_a n_e / \delta_e S_{sub} \ ,$$

où V_p et S_{sub} sont respectivement le volume du plasma et la surface du substrat. La concentration de H(n=2) s'écrit :

$$n_{H(n=2)} = \left(k_{exc} n_H n_e\right) / \left(k_q n_{H_2}\right),$$

ce qui conduit finalement à $k_{exc} n_H V_P \approx D_a / \delta_e S_{sub}$. Ainsi, comme l'augmentation de densité de puissance entre 9 et 30 W.cm^{-3} (sous-entendu de pression entre 25 et 110 mbar) se traduit par une diminution d'un facteur huit de D_a et une augmentation de X_H d'un facteur treize d'une part, et que V_P, S_{sub} et δ_e sont constants d'autre part, le seul paramètre pouvant assurer l'équilibre du bilan est la constante de réaction k_{exc}, qui doit donc diminuer d'un facteur 8x13 pour assurer les lois de conservation. Comme k_{exc} varie comme la température électronique T_e, ceci explique la forte diminution de cette dernière dans le cœur de la décharge. T_e voit donc sa valeur ajustée de manière à ce que la constante d'excitation de H(n=2) compense exactement les variations du coefficient de diffusion électronique.

L'augmentation de densité électronique avec la densité de puissance peut s'interpréter en terme de bilan de puissance. En effet, comme le processus de dissipation d'énergie le plus important est le transfert électron-vibration, le bilan d'énergie électronique s'exprime de manière approximative par :

$$MWPD \approx Q_{e-V} \propto k_{exc-v} n_{H_2} n_e$$

L'augmentation de *MWPD* d'un facteur quatre s'accompagne d'un accroissement de n_{H2} d'un facteur 2.5 (dû à l'augmentation de pression), d'une diminution de T_e de 17000 à 11200 K qui implique une diminution de $k_{exc\text{-}v}$ d'un facteur 1.5. La densité électronique n_e est doublée pour vérifier le bilan.

Les résultats issus des codes axial et radial concernant les densité et température électroniques sont en bon accord.

III.6.1.4. Espèces ionisées

Trois ions ont été pris en compte dans le modèle de décharge : H^+, H_2^+ et H_3^+. Leurs fractions molaires calculées sont présentées sur la Figure III-15 dans les deux conditions de densités de puissances extrêmes que nous avons étudiées (9 et 30 W.cm^{-3}), et en utilisant les codes axial (z = 0-5 cm) et radial et (r = 0-3 cm).

A basse comme à haute densité de puissance, l'ion nettement majoritaire est H_3^+, qui assure presque à lui seul la *quasi*-neutralité électrique du plasma avec des fractions molaires proches de celles des électrons (de l'ordre de quelques 10^{-6}). La fraction molaire de cet ion suit exactement celle des électrons.

L'ion H_2^+ est rapidement converti en H_3^+, comme on le verra au paragraphe III.6.2.1.2. Il présente des fractions molaires très faibles à basse densité de puissance ($1.8\text{x}10^{-10}$ à 9 W.cm^{-3}), et complètement négligeables à 30 W.cm^{-3} (10^{-12} cm^{-3}). L'ion H^+ est faiblement présent dans la décharge, car le seuil d'ionisation de H est élevé (13.56 eV). La formation de l'ion H_3^+ est énergétiquement toujours plus favorable que celle de l'ion H^+.

L'accord entre les résultats issus des codes axial et radial est bon pour les trois ions H_3^+, H_2^+ et H^+.

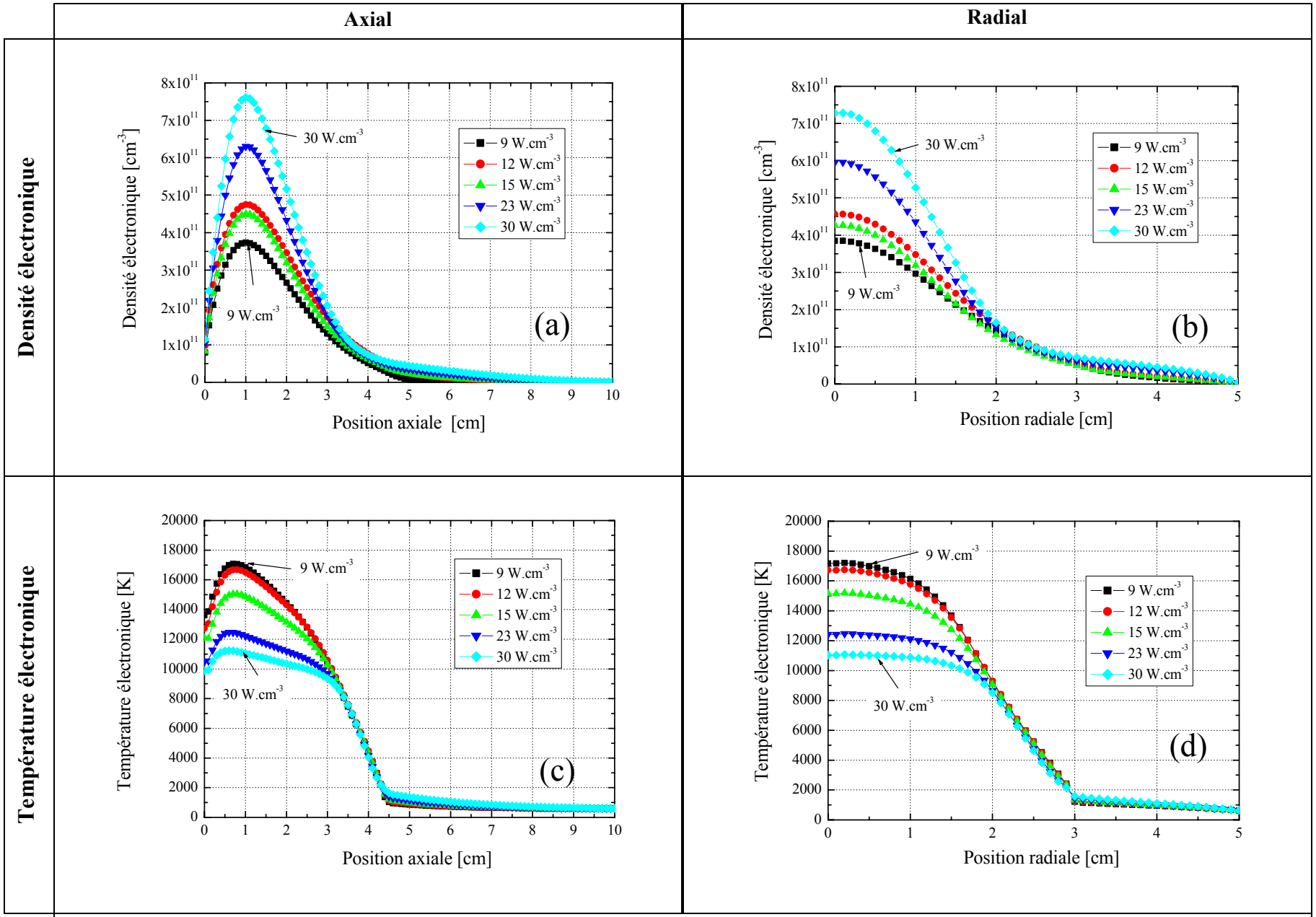


Figure III-14 :
Profils **axiaux** de **densité électronique** ; substrat en z = 0 cm [(a) : 9 W.cm^{-3} ; (c) : 30 W.cm^{-3}]
Profils **radiaux** de **température électronique** ; substrat de r = 0 à 2.5 cm [(b) : 9 W.cm^{-3} ; (d) : 30 W.cm^{-3}]

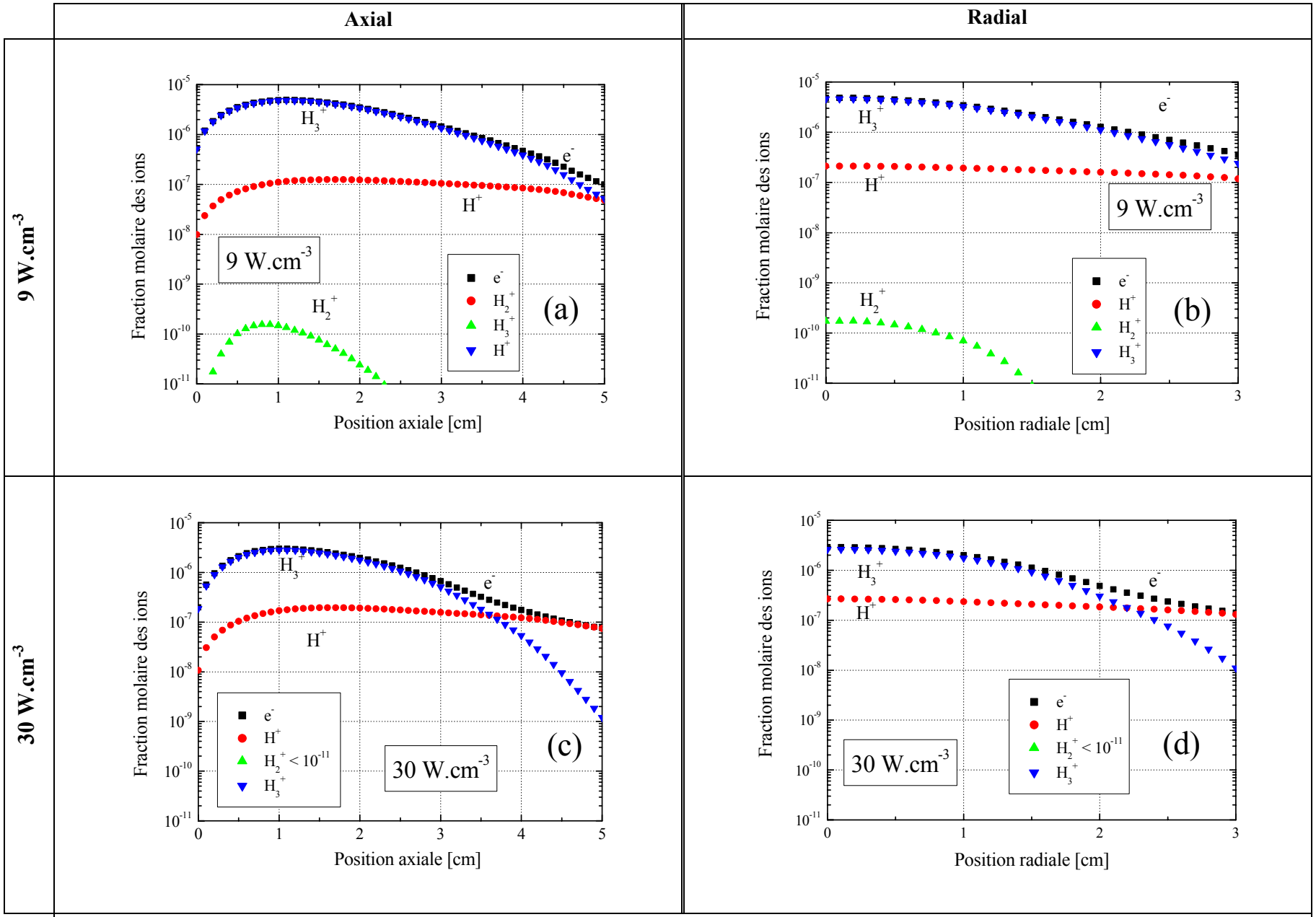


Figure III-15 :
Profils axiaux des **ions** et des **électrons** ; substrat en z = 0 cm [(a) : 9 W.cm^{-3} ; (c) : 30 W.cm^{-3}]
Profils radiaux des **ions** et des **électrons** ; substrat de r = 0 à 2.5 cm [(b) : 9 W.cm^{-3} ; (d) : 30 W.cm^{-3}]

III.6.2. Bilan réactionnel d'un plasma d'hydrogène pur

Nous allons présenter dans ce paragraphe un bilan réactionnel des espèces clés de nos décharges micro-ondes d'hydrogène pur, en analysant qualitativement et quantitativement les taux de production (ou de consommation) d'espèces exprimés en $kg.m^{-3}.s^{-1}$, afin de confirmer les processus cinétiques majoritaires déjà établis au laboratoire. Ce bilan sera établi à partir du code axial 1 D, car il permet de décrire précisément les flux des espèces à la surface du substrat et rend possible une stratégie d'optimisation en lien direct avec les caractéristiques locales qui interviennent dans les processus de surface. Nous présenterons également la valeur des flux de diffusion pour chacune des espèces étudiées. Ceci a pour but d'estimer l'importance relative de ces flux par rapport aux termes sources chimiques.

III.6.2.1.1. Bilan réactionnel de l'hydrogène atomique

A 9 $W.cm^{-3}$ (Figure III-16-a), l'hydrogène atomique est principalement produit par dissociation électronique de H_2 (R_1), la température du gaz n'étant pas assez élevée pour assurer une excitation vibrationnelle de H_2 et sa dissociation thermique par collisions inélastiques successives. La diffusion vers les zones de densité plus faibles assure un transport efficace de H, notamment au travers de la couche limite δ_H vers le substrat, où les atomes se recombineront [Goodwin-1993b, Gicquel-1998].

A 30 $W.cm^{-3}$ (Figure III-16-b), la dissociation électronique R_1 de H_2 devient tout à fait négligeable au profit des réactions de dissociation thermique R_{10} et R_{11}. On notera par ailleurs la plus grande efficacité de ces réactions en terme de taux de production, puisqu'à 9 $W.cm^{-3}$, la dissociation électronique produit environ $3.5x10^{-3}$ $kg.m^{-3}.s^{-1}$ d'hydrogène atomique, contre respectivement $4.6x10^{-2}$ et $3.4x10^{-2}$ $kg.m^{-3}.s^{-1}$ pour les réactions R_{10} et R_{11} à 30 $W.cm^{-3}$. Le processus de diffusion et de recombinaison catalytique sur le substrat assurent les pertes de la majeure partie de l'hydrogène atomique, le complément étant assuré comme à 9 $W.cm^{-3}$ par le processus de recombinaison sur les surfaces sur le quartz. On remarquera donc que, malgré les pressions relativement élevées (110 mbar), la cinétique de H est contrôlée par le phénomène de diffusion suivi d'une recombinaison en surface, et non pas par le processus de recombinaison à trois corps en volume [Hassouni-1998].

III.6.2.1.2. Bilan réactionnel des électrons

A 9 W.cm^{-3} (Figure III-16-c), deux processus majoritaires assurent la production d'électrons dans la décharge : (i) l'ionisation de H_2 par impact électronique (R_2) qui suppose bien sûr la présence d'une quantité minimale d'électrons résiduels au moment de l'allumage de la décharge et, plus efficace, (ii) le "quenching" de H(n=2) par H_2 conduisant à $H_3^+ + e^-$ (R_{16}). L'état excité H(n=2) est quant à lui majoritairement produit par collision électronique sur H (R_{14}), lui même majoritairement produit par dissociation électronique de H_2 (R_1). On constatera donc à quel point les processus électroniques jouent un rôle fondamental à basse densité de puissance dans notre décharge. Plusieurs processus concourent à la perte des électrons : le phénomène de diffusion et les réactions de recombinaison dissociative de l'ion majoritaire H_3^+ en volume (R_4 et R_5) et en surface (R_{111}).

A 30 W.cm^{-3} (Figure III-16-d), les processus d'ionisation restent identiques à ceux observés à basse densité de puissance, avec une prédominance accrue pour le "quenching" de H(n=2) par H_2. Le processus de recombinaison s'effectuent majoritairement en volume pour H_3^+, au dépend de la diffusion qui devient moins importante en raison de l'augmentation de pression.

Nous ne présentons pas le bilan réactionnel de l'ion H_3^+, dont nous savons qu'il s'effectue majoritairement dans la décharge. Son bilan réactionnel est équivalent à celui des électrons, avec une production majoritaire par la réaction de "quenching" de H(n=2) par H_2 (R_{16}). Il faut simplement rajouter pour la production la réaction R_9, qui traduit le transfert de charge H_2-H_2^+ pour donner H_3^+. Les pertes se font par des processus de recombinaison en volume, selon les mêmes réactions que les électrons (R_4 et R_5), ainsi que le processus de recombinaison dissociative sur le substrat (R_{111} : $H_3^+ \rightarrow H + H_2$), le transport étant assuré par diffusion ambipolaire.

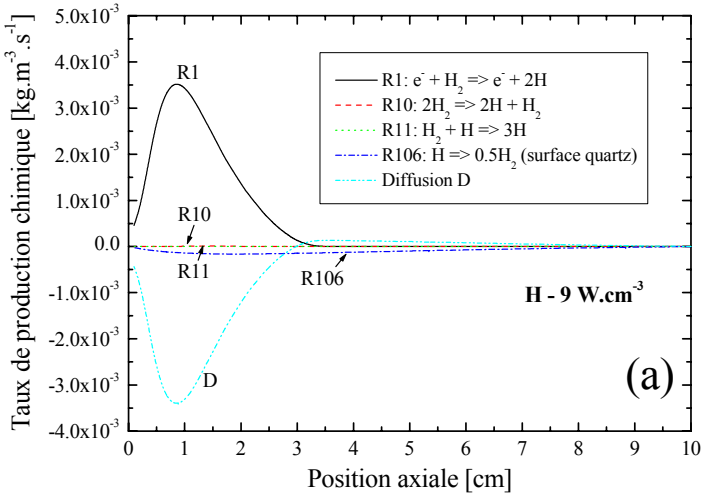
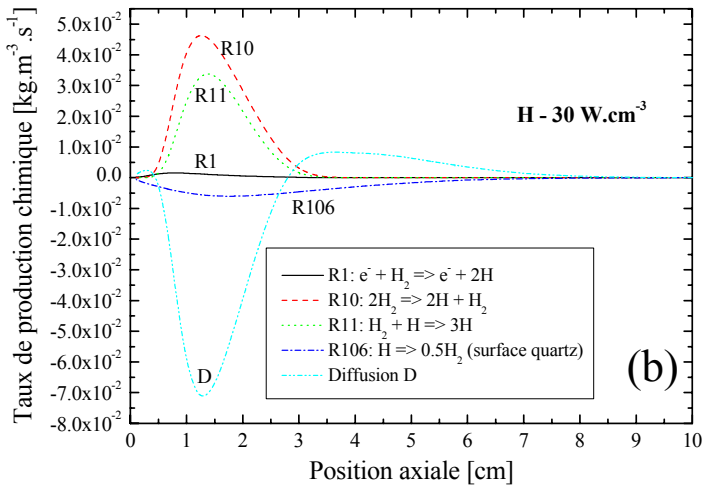
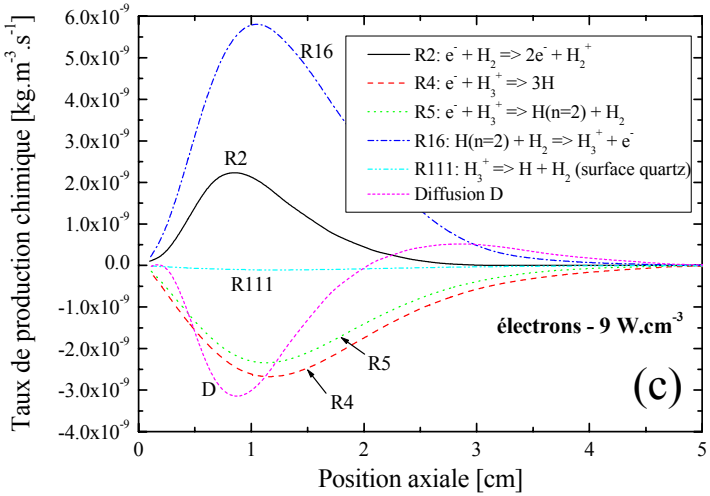
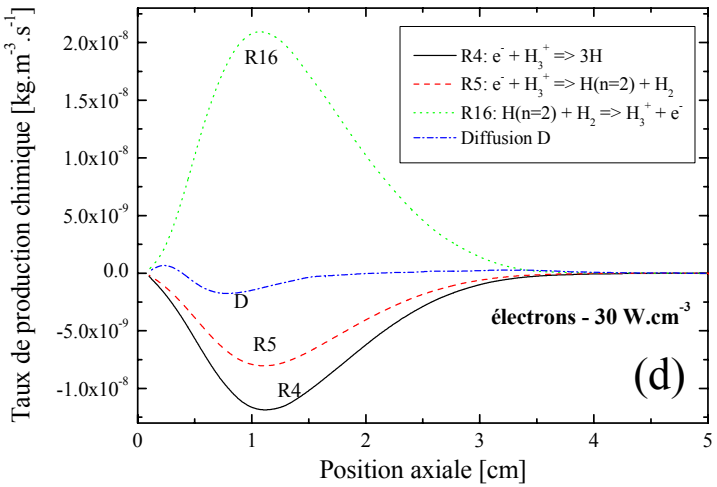
	9 W.cm^{-3}	30 W.cm^{-3}
Hydrogène atomique		
Electrons		

Figure III-16 :
Bilan réactionnel majoritaire pour **H** [(a) : 9 W.cm^{-3} ; (b) : 30 W.cm^{-3}]
Bilan réactionnel majoritaire pour les **électrons** [(c) : 9 W.cm^{-3} ; (d) : 30 W.cm^{-3}]

III.7. Conclusion

Nous venons, au cours de ce chapitre, d'effectuer un travail de préparation du chapitre IV, qui sera dédié à une analyse 1 D des décharges H_2/CH_4.

Des modèles thermochimiques sont mis au point au sein de l'équipe, depuis sa création en 1990. Nous avons tenté dans ce chapitre de décrire l'approche théorico-numérique développée pour décrire les décharges micro-ondes de dépôt de diamant utilisées au LIMHP. Cette approche repose sur le couplage de trois types d'équations : (i) les équations de continuités de chacune des espèces du plasma, (ii) l'équation de conservation de l'énergie électronique (gouvernée par la température électronique T_e), et (iii) l'équation de l'énergie totale (gouvernée par la température du gaz T_g). Les principales hypothèses simplificatrices ont été présentées, et traitent en particulier des différents degrés de description géométrique de la décharge (0 D, 1 D et 2 D). Les phénomènes de transport d'espèces dans le réacteur sont pris en compte, via les processus de diffusion moléculaire. Deux schémas cinétiques ont été proposés, d'un part pour les plasmas d'hydrogène pur (8 espèces/29 réactions), et d'autre part pour les mélanges H_2/CH_4 (28 espèces/131 réactions). Ces schémas tiennent à la fois compte des aspects électroniques propres au milieu plasma, des phénomènes thermiques qui caractérisent les décharges moyennes pressions de dépôt de diamant, ainsi que des réactions de recombinaison catalytique sur les surfaces de diamant et de quartz.

Nous avons rappelé les résultats préalablement obtenus (et validés par l'expérience) sur des décharges d'hydrogène, en particulier la température du gaz et le fraction molaire d'hydrogène atomique, qui augmentent avec la densité de puissance (de 9 à 30 $W.cm^{-3}$) de 2300 à 3200 K, et de 1 à 16 %. Nous avons positionné notre étude dans la nécessité de poursuivre et compléter le travail de modélisation des décharges contenant du méthane.

Les codes développés au cours de cette thèse, reposant sur un même modèle de transport, permettent de décrire finement les décharges suivant l'axe du réacteur (code 1 D axial), et suivant le rayon du réacteur (code 1 D radial) pour estimer les profils d'espèces sur le trajet optiques des expériences d'absorption. Les paramètres non accessibles à l'expérience seront ainsi estimés par les codes.

Ces deux codes axial et radial ont été comparés entre eux pour des plasmas d'hydrogène pur, ainsi qu'à des résultats précédemment obtenus au laboratoire tant du point de vue expérimental que numérique. Le bon accord qualitatif et quantitatif observé sur les paramètres fondamentaux de la décharge (T_g, T_e, densité d'hydrogène atomique et d'électrons) permettent d'aborder avec confiance l'incorporation du méthane dans le modèle chimique.

Chapitre IV :

ANALYSE DES DECHARGES MICRO-ONDES H_2/CH_4 UTILISEES POUR LE DEPOT DE DIAMANT POLYCRISTALLIN - COMPARAISON MODELE / EXPERIENCE

IV. ANALYSE DES DECHARGES MICRO-ONDES H_2/CH_4 UTILISEES POUR LE DEPOT DE DIAMANT POLYCRISTALLIN - COMPARAISON MODELE / EXPERIENCE

IV.1. Introduction

Comme nous l'avons évoqué dans les chapitres précédents, le modèle de transport 1 D axial H_2/CH_4 développé au laboratoire entre 1992 et 1998 [Hassouni-1998] avait permis d'apporter des éclairages majeurs sur la physico-chimie des décharges créées dans le réacteur en cloche, notamment sur les espèces hydrogénées. Toutefois, ce modèle présentait quelques limitations concernant les espèces carbonées, et il a été amélioré entre 2000 et 2003. Un autre code, reposant sur un nouveau schéma numérique, a par ailleurs été développé au cours de cette thèse pour décrire le réacteur suivant le rayon de la cloche. Contrairement au code axial pour lequel une distribution de densité de puissance est considérée, une valeur moyennée sur l'axe de la densité de puissance est utilisée dans le code radial. Notre premier objectif ici est de comparer les résultats obtenus à partir des deux codes (axial et radial) en mélange H_2/CH_4. Nous nous appuierons en effet sur ces résultats pour établir la cohérence des deux codes.

Nous présentons ensuite une comparaison des résultats obtenus d'une part par les expériences d'absorption IR, et d'autre part par le code radial, et conclurons à la validation expérimentale du modèle thermo-chimique.

En nous appuyant sur cette validation et sur le code axial, nous proposerons un schéma réactionnel, et nous décrirons en particulier les mécanismes majoritaires se déroulant dans la décharge et à l'interface plasma/surface, pour deux conditions de densité de puissance très différentes.

Enfin, nous discuterons l'ensemble de nos résultats et proposerons des améliorations du procédé de dépôt.

IV.2. Domaines de température d'existence des espèces carbonées

A l'aide d'un modèle 0 D instationnaire H_2/CH_4 décrivant le mode de fonctionnement pulsé du réacteur en cloche [Lombardi-2003a], nous avons tracé les domaines d'existence des espèces présentes dans la décharge, en fonction de la température du gaz.

Les espèces CH_x ainsi que l'hydrogène atomique sont représentés sur la Figure IV-1-a. Le méthane est très fortement consommé à partir de 2200 K, et devient *quasi*-inexistant à 3000 K, avec des fractions molaires de quelques 10^{-10}. Le méthyle est le radical majoritaire dans la décharge jusqu'à 2800 K, et présente un maxima vers 2400 K, favorisé par la conversion $CH_4 \rightarrow CH_3$ dans cette gamme de température, avant d'être à son tour converti en CH_2. Ainsi de suite, plus la température de gaz s'élève, plus les radicaux à faible nombre d'atomes d'hydrogène voient leurs fractions molaires augmenter. Le carbone atomique augmente fortement avec la température du gaz, et atteint des fractions molaires de l'ordre de 10^{-5} à 3000 K. De même, la dissociation thermique de l'hydrogène moléculaire induit une croissance importante de la fraction molaire d'hydrogène atomique, qui vaut 10^{-1} à 3000 K.

Les profils des espèces C_2H_y sont présentés sur la Figure IV-1-b. L'acétylène est l'espèce stable fortement majoritaire (fraction molaire typiquement de $2x10^{-2}$), et est peu sensible aux variations de températures. Ceci n'est pas le cas de C_2H_4 et C_2H_6. Pour des valeurs seuils respectivement de 1800 et 1600 K, leur implication dans la chimie de la décharge devient effective, et elles sont consommées. Les radicaux sont alors produits, C_2H_3 étant majoritaire à basse température devant C_2H_5, et C_2H, ce dernier devenant le radical prédominant à partir de 2200 K. C_2 est produit d'autant plus que la température s'élève, mais reste néanmoins en fraction molaire assez modérée (< $5x10^{-7}$ dans nos conditions).

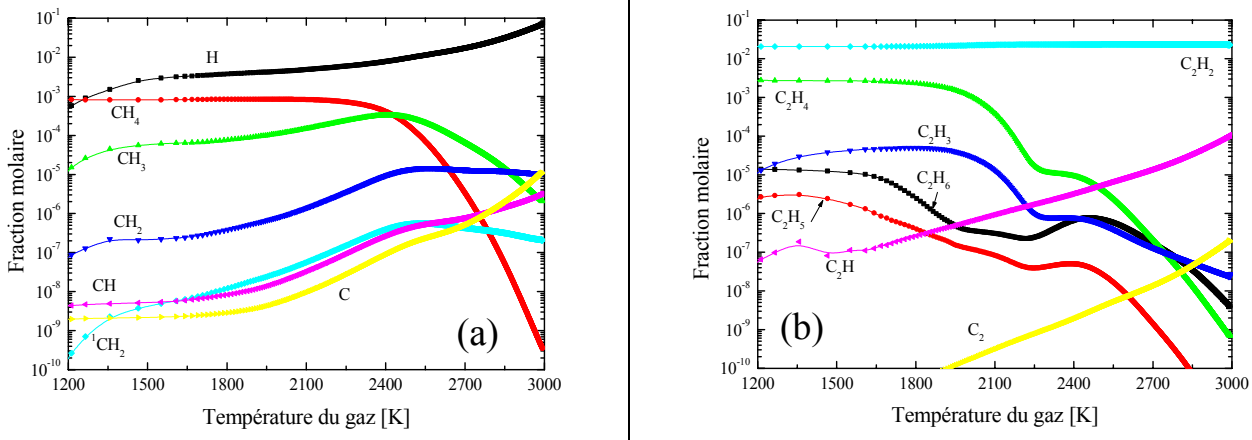


Figure IV-1 : Domaines d'existence des espèces présentes dans la décharge entre 1200 et 3000 K (p = 80 mbar)
(a) H, CH_4, CH_3, CH_2, $^1CH_2$, CH et C
(b) C_2H_6, C_2H_5, C_2H_4, C_2H_3, C_2H_2, C_2H et C_2

IV.3. Comparaison des résultats des codes axial et radial H_2/CH_4

L'objectif de ce paragraphe est de vérifier la cohérence des profils d'espèces carbonées obtenus par simulation numérique avec les codes 1 D axial et radial. Nous avons déjà présenté dans le chapitre III les profils de températures (gaz et électronique) ainsi que les fractions molaires d'hydrogène atomique obtenus en plasmas d'hydrogène pur suivant la hauteur et le rayon du plasma, et un bon accord avait été constaté. Avant de pouvoir entreprendre une comparaison modèle/expérience puis une analyse physico-chimique des décharges H_2/CH_4, nous nous proposons dans un premier temps de vérifier l'homogénéité des résultats obtenus par ces deux codes. Nous testerons pour cela les deux cas extrêmes de simulation, l'un à basse densité de puissance (9 $W.cm^{-3}$), et l'autre à forte densité de puissance (30 $W.cm^{-3}$). Une proportion de 5 % de méthane dans le mélange plasmagène sera considérée.

Afin de faciliter la compréhension de la suite de ce chapitre, nous donnons sur la Figure IV-2 les profils de température de gaz T_g et de fraction molaire d'hydrogène atomique X_H, obtenus à partir des deux codes, dans un mélange H_2/CH_4 (95:5) à 9 et 30 $W.cm^{-3}$. T_g et X_H jouent en effet un rôle majeur dans la cinétique réactionnelle des décharges micro-ondes de dépôt de diamant, notamment pour la dissociation de H_2 et de CH_4 [Gicquel-1998].

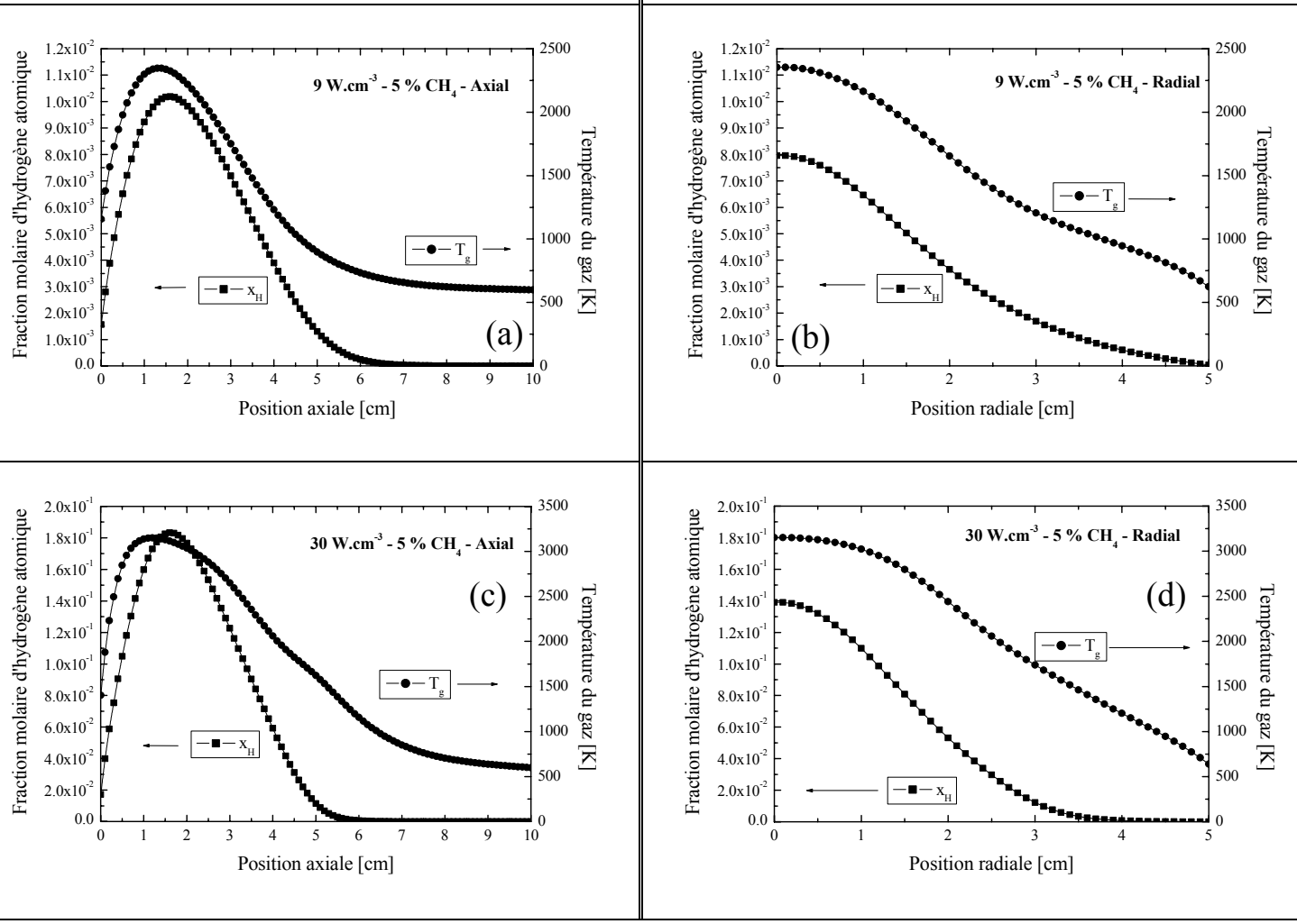


Figure IV-2: Profils de **température de gaz** et de fraction molaire de **H** obtenus un mélange H_2/CH_4 (95:5)
Profil **axial** : [(a) :9 W.cm^{-3} ; (c) : 30 W.cm^{-3}] – Substrat en z = 0 cm
Profil **radial** : [(b) :9 W.cm^{-3} ; (d) : 30 W.cm^{-3}] – Substrat de r = 0 à 2.5 cm

Il est important à ce niveau de rappeler la différence existant entre les codes axial et radial : le code axial suppose une distribution de la densité de puissance radialement uniforme, mais qui respecte les maxima observés expérimentalement au centre de la décharge (en z = 1.5 cm). Le code radial repose sur une densité de puissance moyennée suivant l'axe du plasma, mais qui tient compte des variations radiales. C'est par exemple ce qui peut expliquer qu'à 30 W.cm^{-3}, la fraction molaire calculée de H soit plus faible avec le code radial ($X_H = 1.4\text{x}10^{-1}$) que la valeur pic obtenue avec le code axial ($X_H = 1.8\text{x}10^{-1}$). Si nous estimons la valeur moyenne de la fraction molaire d'hydrogène atomique dans la zone plasma, d'après les résultats du code axial (plasma de z = 0 à 4 cm), nous obtenons $\langle X_H \rangle_{axial} \sim 1.3\text{x}10^{-1}$, qui est plus proche de la valeur calculée avec le code radial. Cet exemple montre qu'il est normal, compte-tenu des hypothèses faites sur les densités de puissance, de ne pas trouver exactement les mêmes valeurs de fractions molaires dans les codes axial et radial. Les résultats restent cependant suffisamment proches pour ne pas changer les conclusions selon le code utilisé.

IV.3.1. Profils axiaux et radiaux obtenus à basse densité de puissance (9 W.cm^{-3})

IV.3.1.1. Espèces CH_x

Les profils axiaux et radiaux des espèces CH_x obtenus à 9 W.cm^{-3} par simulation numérique sont présentés respectivement sur la Figure IV-3-a et la Figure IV-3-b.

Le méthane est consommé dans la décharge (z = 0 à 4 cm et r = 0 à 3 cm), avec une dissociation légèrement plus forte d'après le code axial (en z = 1.5 cm, $X_{CH4} = 2.3\text{x}10^{-3}$ soit un taux de dissociation de 95 %) que d'après le code radial ($X_{CH4} = 5.2\text{x}10^{-3}$ sur l'axe soit un taux de dissociation de 89 %). La justification de cette différence se trouve bien entendu dans la moyenne axiale du profil de densité de puissance utilisé pour le code radial, qui conduit à une dissociation moindre de CH_4 par rapport à la valeur pic du code axial.

La hiérarchie des espèces en terme de fraction molaire est conforme à celle observée dans le domaine de température correspondant à 9 W.cm^{-3} ($T_g = 2350$ K), avec $X_{CH4} > X_{CH3} > X_{CH2} > X_{CH} > X_C$, ce résultat étant obtenu avec les deux codes axial et radial.

IV.3.1.2. Espèces C_2H_y

Les profils axiaux et radiaux des espèces C_2H_y sont représentés respectivement sur la Figure IV-3-c et la Figure IV-3-d. Ils sont qualitativement et quantitativement très proches. Les profils axiaux sont similaires à ceux obtenus avec les modèles développés précédemment au sein du laboratoire [Hassouni-1998]. L'espèce majoritaire dans l'ensemble du réacteur est l'acétylène (C_2H_2), avec des fractions molaires de l'ordre de $2\text{x}10^{-2}$ dans le centre de la décharge. Le transport par diffusion de cette espèce s'effectue des zones chaudes (formation) vers les zones plus froides du réacteur. Ce comportement se produit également pour l'éthylène (C_2H_4), cette espèce étant la seconde en terme de fraction molaire après l'acétylène. L'éthane (C_2H_6) est présent en quantité nettement plus faible dans le plasma (environ 2.5 ordres de grandeurs de moins que C_2H_4, soit des fractions molaires d'environ 10^{-7}), et se trouve majoritairement hors de la zone la plus chaude de la décharge (à hauteur d'environ $5\text{x}10^{-3}$). Les radicaux C_2H, C_2H_3 et C_2H_5, bien que présents en faibles proportions, jouent néanmoins un rôle important dans les réactions d'équilibres partiels avec les espèces stables.

IV.3.1.3. Ions carbonés

Un bon accord est obtenu sur les profils des fractions molaires électroniques et ioniques, comme nous pouvons le constater sur la Figure IV-4-a et la Figure IV-4-b où sont représentées respectivement les zones de décharges axiales (5 cm) et radiales (3 cm). Les électrons se trouvent à hauteur d'une fraction molaire de 10^{-5} dans le plasma. Les ions majoritaires sont $C_2H_2^+$ et $C_2H_3^+$, au dépend de H_3^+ qui, avec une fraction molaire inférieure à 10^{-8}, diminue de près de trois ordres de grandeurs par rapport à ce qu'elle est en plasma d'hydrogène pur. Les réactions de conversion ionique deviennent importantes même à faible pourcentage de méthane, comme nous le discuterons au paragraphe IV.5.1.

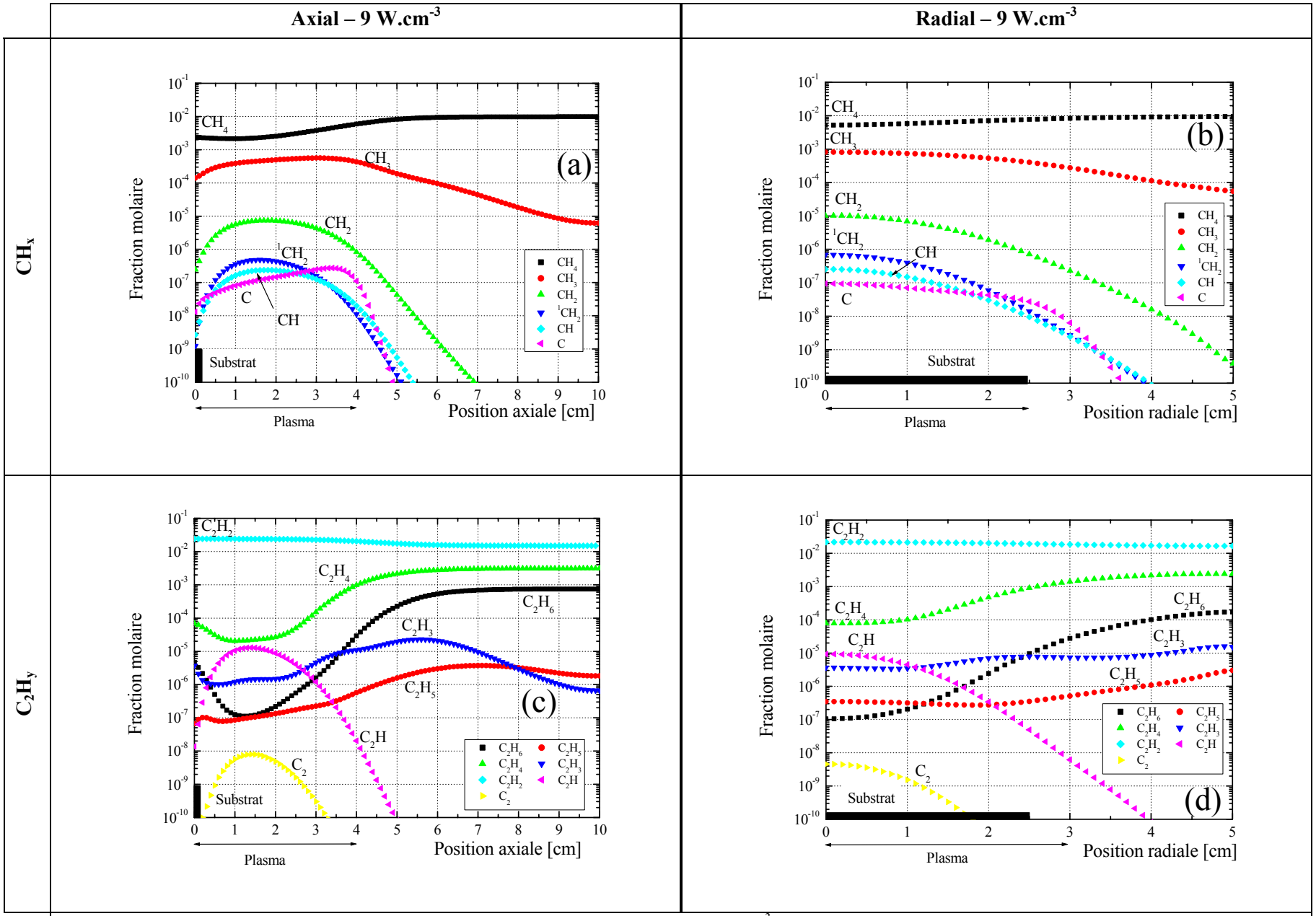


Figure IV-3 : MWPD = 9 W.cm^{-3}, 5 % CH_4
(a) Profils axiaux des espèces carbonées ; substrat en z = 0 cm [(a) : CH_x ; (c) : C_2H_y]
(b) Profils radiaux des espèces carbonées; substrat de r = 0 à 2.5 cm [(b) : CH_x ; (d) : C_2H_y]

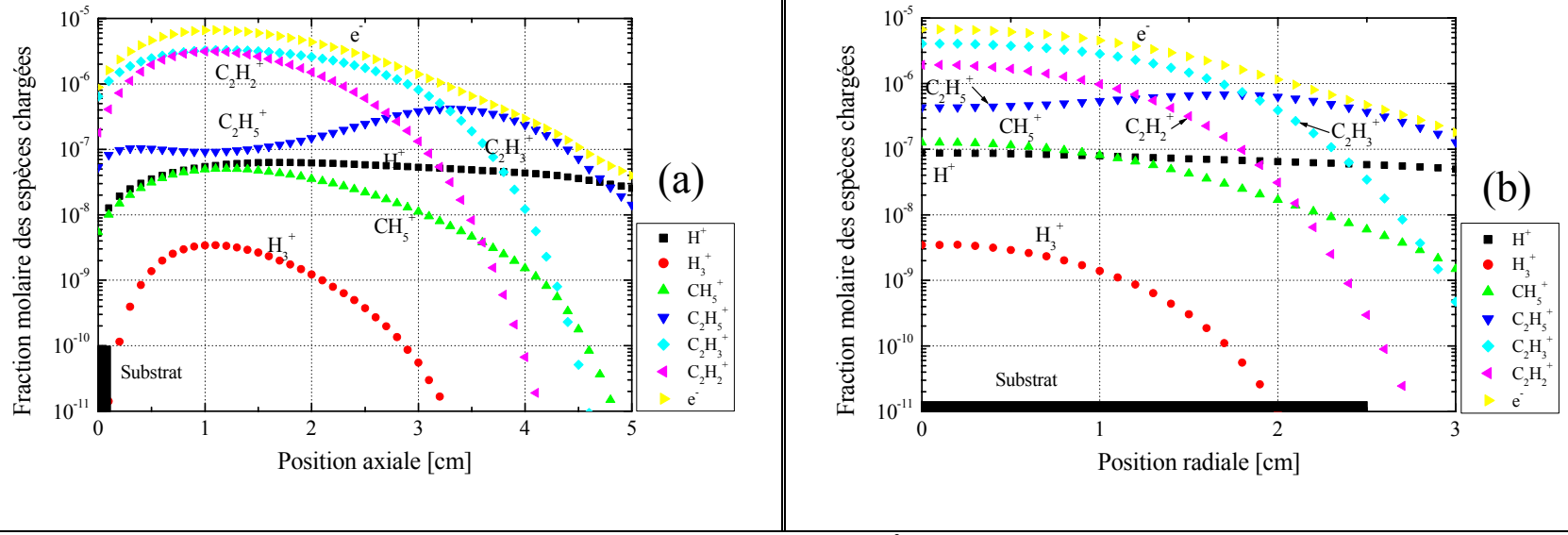


Figure IV-4 : MWPD = 9 W.cm^{-3}, 5 % CH_4
(a) Profils axiaux des espèces chargées ; substrat en z = 0 cm
(b) Profils radiaux des espèces chargées ; substrat de r = 0 à 2.5 cm

IV.3.2. Profils axiaux et radiaux obtenus à forte densité de puissance (30 W.cm^{-3})

IV.3.2.1. Espèces CH_x

Nous représentons sur la Figure IV-5-a et la Figure IV-5-b les profils respectivement axiaux et radiaux des espèces CH_x à 30 W.cm^{-3}.
Les profils de méthane décrivent : (i) une décomposition très importante (supérieure à 98 %) dans la zone de décharge, là où les températures de gaz dépassent 3000 K, et (ii) une recombinaison dans les zones plus froides, près de la cloche en quartz et de la surface de diamant. Le profil axial de CH_3 est, comme montré précédemment [Hassouni-1998, Duten-2000, Gicquel-2001], principalement contrôlé par les profils de température de gaz et d'hydrogène atomique. Ceci est dû à l'équilibre rapide $CH_4 + H \leftrightarrow CH_3 + H_2$ (R_{85}), dont la température d'inversion se trouve dans l'intervalle 1800-2000 K. Nous constatons, dans les zones de décharge correspondant à cette gamme de température, que CH_3 présente un maximum (en se rapprochant du substrat en $z < 1$ cm, et juste au dessus de la décharge autour de $z = 5$ cm), alors qu'il est consommé au centre de la décharge (en $z = 2.5$ cm).

IV.3.2.2. Espèces C_2H_y

La prédominance de l'acétylène est encore plus marquée à 30 W.cm^{-3} qu'à 9 W.cm^{-3}. C_2H_2 est nettement majoritaire, avec des fractions molaires d'environ 2.5×10^{-2} au centre de la décharge. Dans les zones froides du réacteur, cette fraction molaire diminue légèrement pour atteindre 10^{-2}.
L'éthylène se forme dans des régions de températures intermédiaires, c'est-à-dire dans les zones limitrophes de la décharge ($z = 4$-6 cm, $r = 2.5$-3.5 cm).
L'éthane présente un gradient de fraction molaire très important, passant de quelques 10^{-10} dans le plasma à quelques 10^{-4} près de la cloche en quartz. Cette forte non-uniformité des profils des espèces est à l'origine des difficultés d'interprétation des expériences d'absorption IR, qui sont intégrées sur le diamètre de la cloche.

IV.3.2.3. Ions carbonés

La description de l'ionisation du mélange plasmagène à 30 W.cm^{-3} est, comme à 9 W.cm^{-3}, cohérente entre les codes axial et radial (voir la Figure IV-6), la hiérarchie des ions étant identique et les fractions molaires calculées très voisines : $C_2H_3^+$ et $C_2H_2^+$ sont majoritaires, puis vient H^+ qui se recombine difficilement hors de la décharge, et loin derrière arrivent $C_2H_5^+$, H_3^+ et CH_5^+.

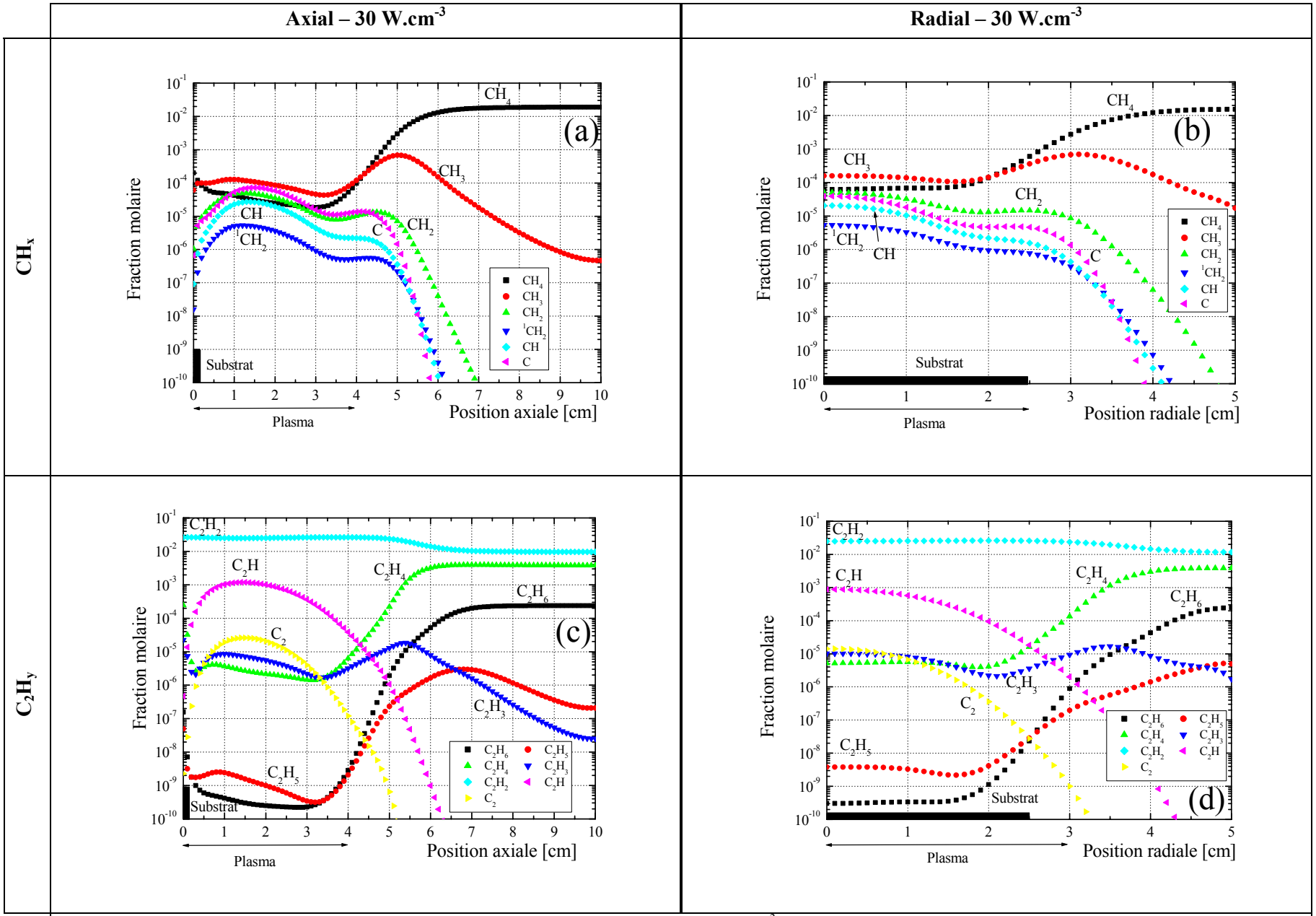
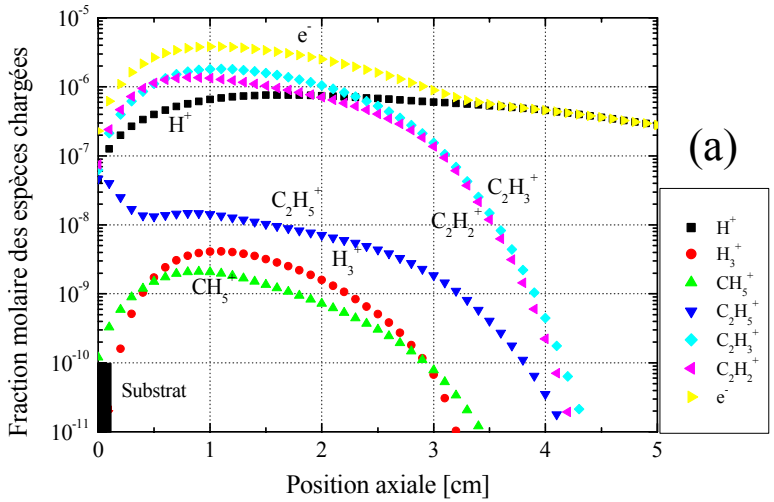


Figure IV-5 : MWPD = 30 W.cm^{-3}, 5 % CH_4
(a) Profils axiaux des espèces carbonées ; substrat en z = 0 cm [(a) : CH_x ; (c) : C_2H_y]
(b) Profils radiaux des espèces carbonées; substrat de r = 0 à 2.5 cm [(b) : CH_x ; (d) : C_2H_y]

Axial – 30 W.cm^{-3}



Radial – 30 W.cm^{-3}

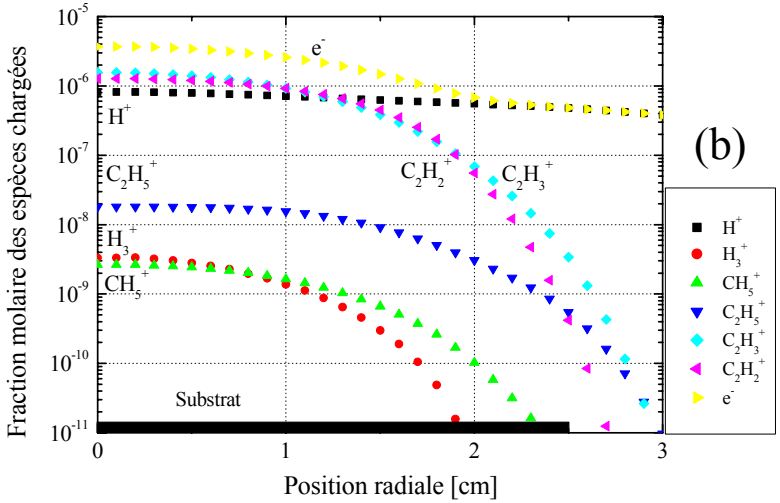


Figure IV-6 : MWPD = 30 W.cm^{-3}, 5 % CH_4
(a) Profils axiaux des espèces chargées, substrat en z = 0 cm
(b) Profils radiaux des espèces chargées, substrat de r = 0 à 2.5 cm

IV.4. Comparaison des fractions molaires mesurées par absorption IR et calculées par le code radial

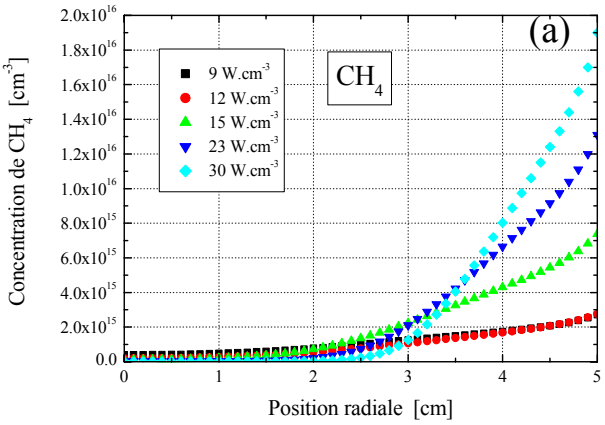
Le principal objectif des expériences d'absorption IR est la validation du modèle thermo-chimique H_2/CH_4. Un bon accord modèle/expérience sur les espèces accessibles à la mesure ouvre la voie à une analyse des processus réactionnels dans la décharge. En effet, la compréhension des chemins réactionnels impliquant des espèces radicalaires ou ioniques présentes en fractions molaires trop faibles pour être détectées devient dès lors envisageable.

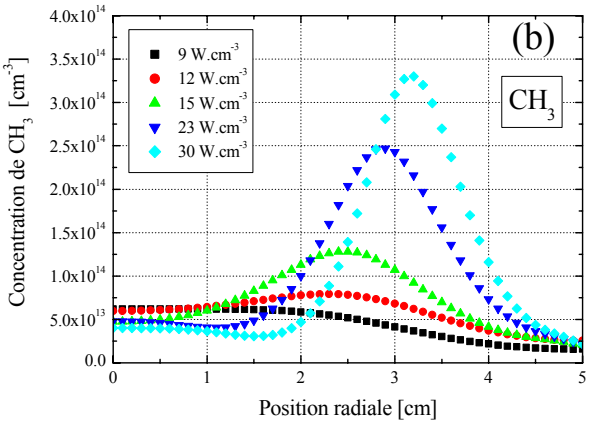
Comme il a été discuté aux chapitres II et III, le développement du code radial était justifié par la présence de forts gradients radiaux de température le long du chemin optique des mesures IR. Des variations inévitables (et considérables) de concentrations des espèces analysées en découlent. Les bras optiques de grande longueur, qui présentent un avantage indéniable en terme de stabilité de décharge et permettent de fonctionner à des densités de puissance élevées, induisent néanmoins une amplification du problème. En effet, pour certaines espèces, la majorité du signal d'absorption peut provenir des bras et non de la zone étudiée, c'est-à-dire le plasma.

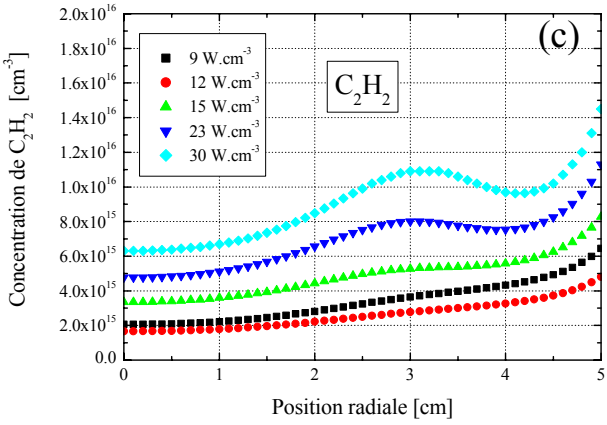
IV.4.1. Profils radiaux calculés de concentrations d'espèces carbonées

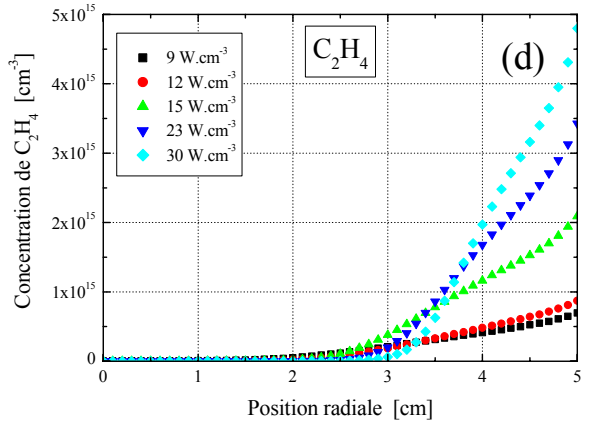
IV.4.1.1. Profils calculés des espèces analysées par absorption IR

Nous avons tracé sur la Figure IV-7 les profils radiaux calculés des concentrations des cinq espèces analysées sur un rayon de cloche dans la configuration réelle de dépôt, avec une cloche de 10 cm de diamètre (en l'absence des bras), en fonction de la densité puissance et pour un mélange H_2/CH_4 (95:5).









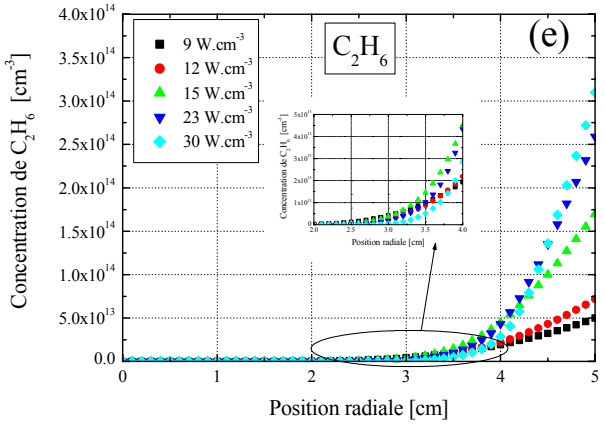


Figure IV-7 : **Profils radiaux calculés** des concentrations des espèces étudiées par absorption IR en fonction de la densité de puissance pour un mélange H_2/CH_4 (95:5)

(a) CH_4, (b) CH_3, (c) C_2H_2, (d) C_2H_4, (e) C_2H_6

Le méthane (Figure IV-7-a) présente des concentrations n'excédant pas $2x10^{14}$ cm^{-3} dans la décharge, avec une remontée due à la baisse de température du gaz hors du plasma jusqu'à la surface en quartz de la cloche, dont la température est fixée pour le calcul à 600 K, d'après des mesures expérimentales préalables [Gordon-2001]. Les concentrations au niveau de la surface de la cloche varient de $2x10^{15}$ cm^{-3} à $2x10^{16}$ cm^{-3} lorsque la densité de puissance croît de 9 à 30 $W.cm^{-3}$. Elles sont donc un ordre de grandeur supérieur à ce qu'elles sont dans le plasma.

Le radical méthyle (Figure IV-7-b) présente des variations plus douces, avec au maximum des fluctuations de l'ordre de 50 % dans la décharge, et une décroissance rapide hors du plasma. Les profils sont qualitativement en accord avec les résultats obtenus précédemment au laboratoire [Hassouni-1998, Cappelli-2000, Gicquel-2000], montrant que CH_3 est gouverné d'une part par la température de gaz, d'autre part par la densité d'hydrogène atomique. Par exemple, à 30 $W.cm^{-3}$, CH_3 croît au bord du plasma, là où la température est de l'ordre de 2000 K et la densité de H encore importante. Au centre de la décharge, la densité de CH_3 diminue à forte densité de puissance (23 et 30 $W.cm^{-3}$), car la température de gaz est très élevée (> 3000 K), et le radical est consommé par un processus de dé-hydrogénation. Nous constatons par ailleurs un décalage dans le maximum vers la paroi de quartz à plus forte densité de puissance, dû au profil de température de gaz dont le gradient est décalé par rapport à la basse densité de puissance. Nous remarquons également une augmentation de la densité du radical méthyle avec la densité de puissance, en raison de l'accroissement de la densité d'hydrogène atomique.

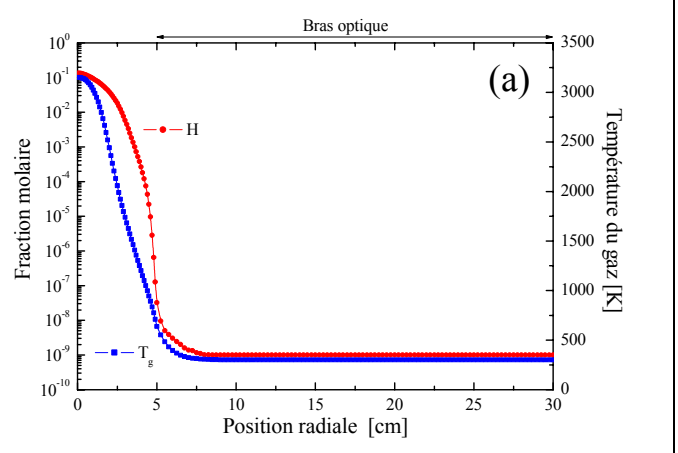
L'acétylène (Figure IV-7-c), comme évoqué au paragraphe précédent, présente des gradients de concentrations assez modérés quelque soit la densité de puissance (environ un facteur deux).

Les comportements de l'éthylène (Figure IV-7-d) et de l'éthane (Figure IV-7-e) sont assez similaires, et illustrent bien le problème des mesures intégrées. Nous constatons effectivement une remontée importante de la densité de ces espèces hors de la décharge, masquant ainsi les concentrations réelles dans le plasma. Le phénomène s'accentue d'autant plus que la densité de puissance est élevée. L'exemple le plus criant est celui de l'éthane à 30 $W.cm^{-3}$, dont la concentration augmente de 10^8 cm^{-3} en r = 0 cm à $3x10^{14}$ cm^{-3} à la surface de la cloche (r = 5 cm), soit plus de six ordres de grandeurs. Remarquons que les variations du profil du radical méthyle ne semblent pas être uniquement corrélées à celle de l'éthane, CH_3 se recombinant en d'autres espèces que C_2H_6. En effet, comme nous pouvons le constater dans l'insert sur la Figure IV-7-e, les variations de densité de CH_3 au bord du plasma ne se retrouve pas sur le profil de C_2H_6.

IV.4.1.2. Moyenne des profils calculés par le code 1 D radial

La connaissance des profils d'espèces dans les bras optiques est fondamentale pour établir la validité des modèles développés au laboratoire. Comme le logiciel TDL Wintel® utilisé pour lisser les spectres IR n'est pas capable de traiter les profils non-uniformes de température, il a fallu comparer les résultats expérimentaux aux profils calculés moyennés sur l'ensemble du chemin optique.

Les profils radiaux présentés au paragraphe IV.3 représentaient les profils d'espèces sur un rayon de cloche uniquement. Les résultats d'un calcul 1 D radial (r = 0 à 30 cm) effectué dans la configuration cloche + bras à 30 W.cm^{-3} et 5 % de méthane sont présentés sur la Figure IV-8-a pour la température du gaz et la fraction molaire d'hydrogène atomique, et sur la Figure IV-8-b pour l'ensemble des fractions molaires des espèces carbonées détectées. La zone du réacteur proprement dit (de r = 0 à 5 cm) est traitée comme cela a été détaillé au chapitre III, alors que les bras optiques (de r = 5 à 30 cm) sont modélisés comme un cylindre de 2 cm de diamètre et de 25 cm de long, avec comme conditions aux limites une température de gaz d'entrée de 600 K, et une température des surfaces de quartz de 300 K (avec les valeurs de probabilités de recombinaison correspondantes).



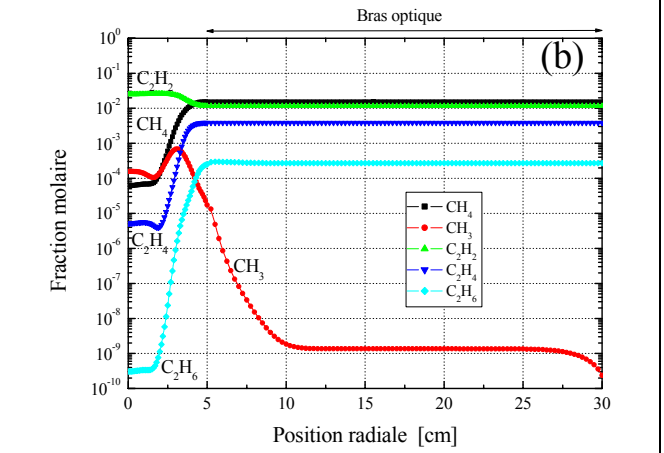


Figure IV-8 : Profils radiaux calculés simulant un demi-parcours optique de 30 cm (MWPD = 30 W.cm^{-3} ; 5 % CH_4)
(a) Profils de température de gaz et de fraction molaire de H
(b) Profils des fractions molaires d'espèces carbonées analysées par absorption IR

La température du gaz décroît très rapidement hors de la décharge (T_g = 3150 K en r = 0 cm, T_g = 600 K en r = 5 cm, à l'entrée du bras optique). Dans les bras, la température diminue pour atteindre la température ambiante (300 K) en r = 8 cm, et est constante entre r = 8 et 30 cm, ce qui justifie le choix fait au chapitre II pour la température moyenne utilisée pour le lissage des spectres IR. Le profil de l'hydrogène atomique suit celui de la température du gaz

(le coefficient de diffusion de H dans H_2 $D_{H/H2}$ [$cm^2.s^{-1}$] varie avec T_g comme $1.247x10^{-4}x{T_g}^{1.72}$[K]/$p$[atm] [Lede-1976]), et la fraction molaire de H est négligeable dans les extensions optiques.

Les espèces carbonées stables présentent des comportements très différents dans la décharge : C_2H_2 ne fait que croître avec la température, C_2H_4 suit un profil en cloche (consommé dans la décharge, remontant dans les zones plus froides mais riches en hydrogène atomique, puis diminuant de nouveau vers les bords du réacteur), C_2H_6 est faiblement présent dans la décharge mais augmente considérablement près des parois du réacteur en cloche.

Les comportements des espèces carbonées dans les bras sont différents suivant qu'il s'agit d'espèces stables ou du radical méthyle. CH_4, C_2H_2, C_2H_4 et C_2H_6 présentent en effet des fractions molaires constantes dans les extensions optiques, alors que CH_3, déjà très faiblement présent à l'entrée des bras ($X_{CH3} = 10^{-5}$), diminue jusqu'à une fraction molaire de l'ordre de 10^{-9} en r = 10 cm, indétectable à la mesure. Pour cette raison, les profils calculés du radical méthyle n'ont été intégrés que dans la zone plasma de température T_g.

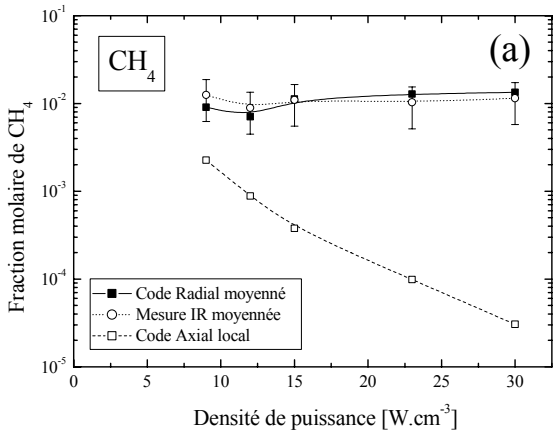
Les profils des fractions molaires calculés d'espèces carbonées stables ont donc été intégrées de r = 0 à 30 cm, avant d'être comparés aux mesures d'absorption IR.

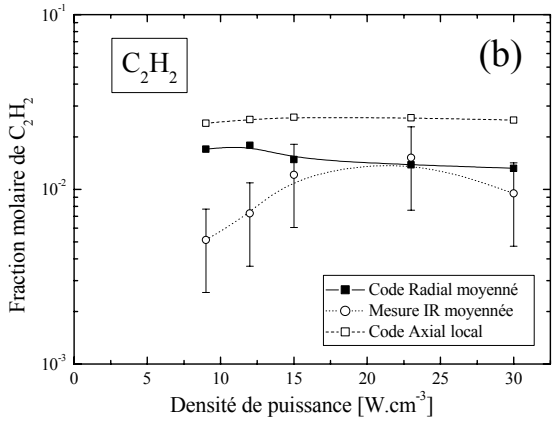
IV.4.2. Comparaison code radial/absorption IR

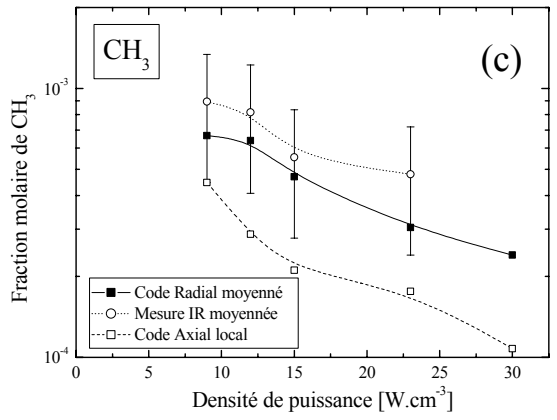
Dans les figures illustrant ce paragraphe, les valeurs expérimentales des fractions molaires sont systématiquement comparées aux valeurs calculées après intégration des profils radiaux calculés. Nous reportons également les valeurs locales obtenues par le code axial au centre de la décharge (z= 2 cm), qui représentent une limite haute ou basse suivant que l'espèce est produite ou consommée dans le plasma.

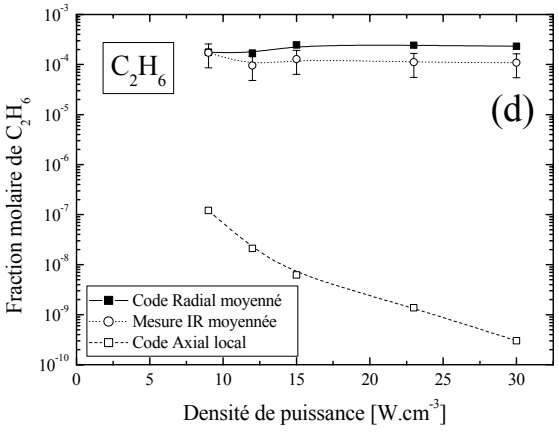
IV.4.2.1. Effet de la densité de puissance sur les concentrations de CH_4, CH_3, C_2H_2, C_2H_4 et C_2H_6 dans un plasma H_2/CH_4 (95:5)

Nous présentons sur la Figure IV-9 une étude paramétrique de l'influence de la densité de puissance sur les fractions molaires des cinq espèces détectées dans la décharge, dans un mélange H_2/CH_4 (95:5).









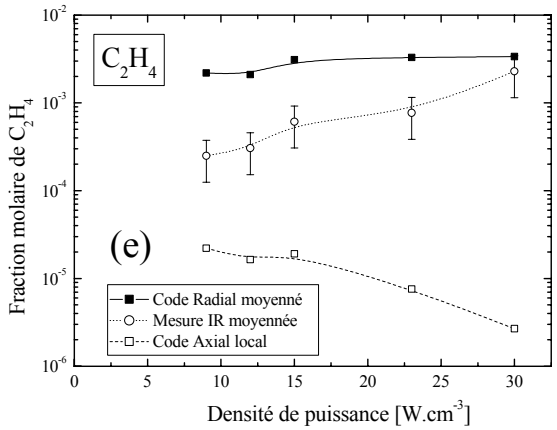


Figure IV-9 : Comparaison entre le code radial moyenné sur le trajet optique, le code axial local au centre de la décharge (z = 2 cm) et les fractions molaires déduites des expériences d'absorption IR, en fonction de la densité de puissance, à 5 % CH_4

(a) CH_4, (b) C_2H_2, (c) CH_3, (d) C_2H_6, (e) C_2H_4

Au vu du caractère fortement non-uniforme de la décharge étudiée, il n'est pas possible de donner des conclusions quantitatives précises. Un raisonnement en ordre de grandeur est par contre tout à fait envisageable, et nous pouvons discuter des évolutions qualitatives des fractions molaires en fonction de la densité de puissance. Ces résultats constituent une bonne base de validation des modèles car plusieurs espèces sont étudiées simultanément.

Nous remarquons dans un premier temps le très bon accord entre les résultats obtenus par absorption IR et par intégration du profil radial calculé, sur la fraction molaire du méthane (Figure IV-9-a). Les fractions molaires sont de l'ordre de 10^{-2}, et sont constantes en fonction de la densité de puissance, car le méthane présent dans les bras masque les variations au centre de la décharge. En effet, les valeurs locales obtenues avec le code axial montrent une dissociation croissante de CH_4 avec l'augmentation de densité de puissance. En effet, les fractions molaires diminuent de $2x10^{-3}$ à 9 $W.cm^{-3}$ à $3x10^{-5}$ à 30 $W.cm^{-3}$.

Comme pour le méthane, les profils radiaux calculés et intégrés de l'acétylène sont peu sensibles à l'augmentation de densité de puissance, avec des fractions molaires de l'ordre de $1.5x10^{-2}$ (Figure IV-9-b). Le même comportement est observé avec le code axial, indiquant la totalité du méthane est converti en acétylène en z = 2 cm dès 9 $W.cm^{-3}$, avec des fractions molaires d'environ $2.5x10^{-2}$. L'accord modèle/expérience est très bon à 15, 23 et 30 $W.cm^{-3}$, alors qu'un facteur deux environ existe à plus basse densité de puissance, le code radial tendant à sur-estimer légèrement C_2H_2.

Le radical méthyle est l'espèce qui présente le plus d'intérêt pour notre étude. Nous obtenons pour CH_3 un bon accord modèle/expérience (Figure IV-9-c). En effet, le caractère intégré des mesures n'est pas pénalisant pour ce radical, dans la mesure où il n'existe pas dans les bras. CH_3 présente des fractions molaires relativement constantes dans la décharge (Figure IV-7-b), et est très rapidement converti en C_2H_4 et C_2H_6 hors du rayon de la boule plasma (voir le paragraphe IV.5). Le bon accord modèle/expérience est important, car ce radical est le seul qui nous permette de raisonner sur la chimie ayant lieu dans le plasma. Par ailleurs, il constitue dans nos conditions l'espèce carbonée qui constitue le précurseur le plus probable pour le dépôt. En raison de l'élévation de température et de la fraction molaire d'hydrogène atomique, la fraction molaire de CH_3 décroît dans le plasma avec la densité de puissance, la conversion se faisant vers des hydrocarbures plus légers (CH_3 donnera CH_2 qui donnera CH qui donnera C). Notons que le comportement de CH_3 près de la surface est différent, puisqu'il tend à augmenter avec la densité de puissance dans la couche limite près du substrat, et favorise donc le dépôt de diamant [Cappelli-2000, Gicquel-2000].

L'accord sur l'éthane (Figure IV-9-d) est qualitativement et quantitativement bon entre les mesures IR et les calculs à partir du code radial. Comme pour le méthane, les fractions molaires de C_2H_6 mesurées sont peu sensibles à l'augmentation de densité de puissance, car la majeure partie de cette espèce est présente dans les extensions optiques. Le code radial décrit donc correctement la forte remontée des fractions molaires de cette espèce hors du plasma, due en partie à la recombinaison du radical méthyle. Logiquement, le code axial fournit des valeurs locales en z = 2 cm beaucoup plus faibles que l'expérience, car C_2H_6 n'est pas présent au centre de la décharge, en raison des fortes températures (supérieures à son domaine

d'existence), avec des fractions molaires de 10^{-7} à 9 W.cm^{-3} (soit trois ordres de grandeurs de moins que les valeurs moyennées) et $5x10^{-10}$ à 30 W.cm^{-3}.

La comparaison modèle/expérience est moins bonne sur l'éthylène (Figure IV-9-e). Il faut noter que le signal d'absorption de cette espèce était très bruité, en particulier à basse densité de puissance. Néanmoins, nous obtenons une tendance similaire entre les valeurs radiales intégrées et l'absorption IR, avec une augmentation en fonction de la densité de puissance. Comme pour l'éthane, les valeurs calculées localement avec le code axial indique une diminution avec la densité de puissance, en raison de l'élévation importante de température de gaz et la production accrue d'hydrogène atomique.

IV.4.2.2. Effet du pourcentage de méthane sur les concentrations de CH_4, CH_3, C_2H_2, C_2H_4 et C_2H_6 dans un plasma H_2/CH_4 (95:5) à 9 W.cm^{-3}

Nous présentons sur la Figure IV-10 une étude sur l'évolution des fractions molaires des espèces carbonées détectées à basse densité de puissance (9 W.cm^{-3}), en fonction de la concentration de précurseur.

L'augmentation du pourcentage de méthane dans le mélange plasmagène conduit logiquement à une augmentation de la fraction molaire des espèces carbonées. L'accord modèle/expérience est qualitativement bon, les tendances étant tout à fait comparables.

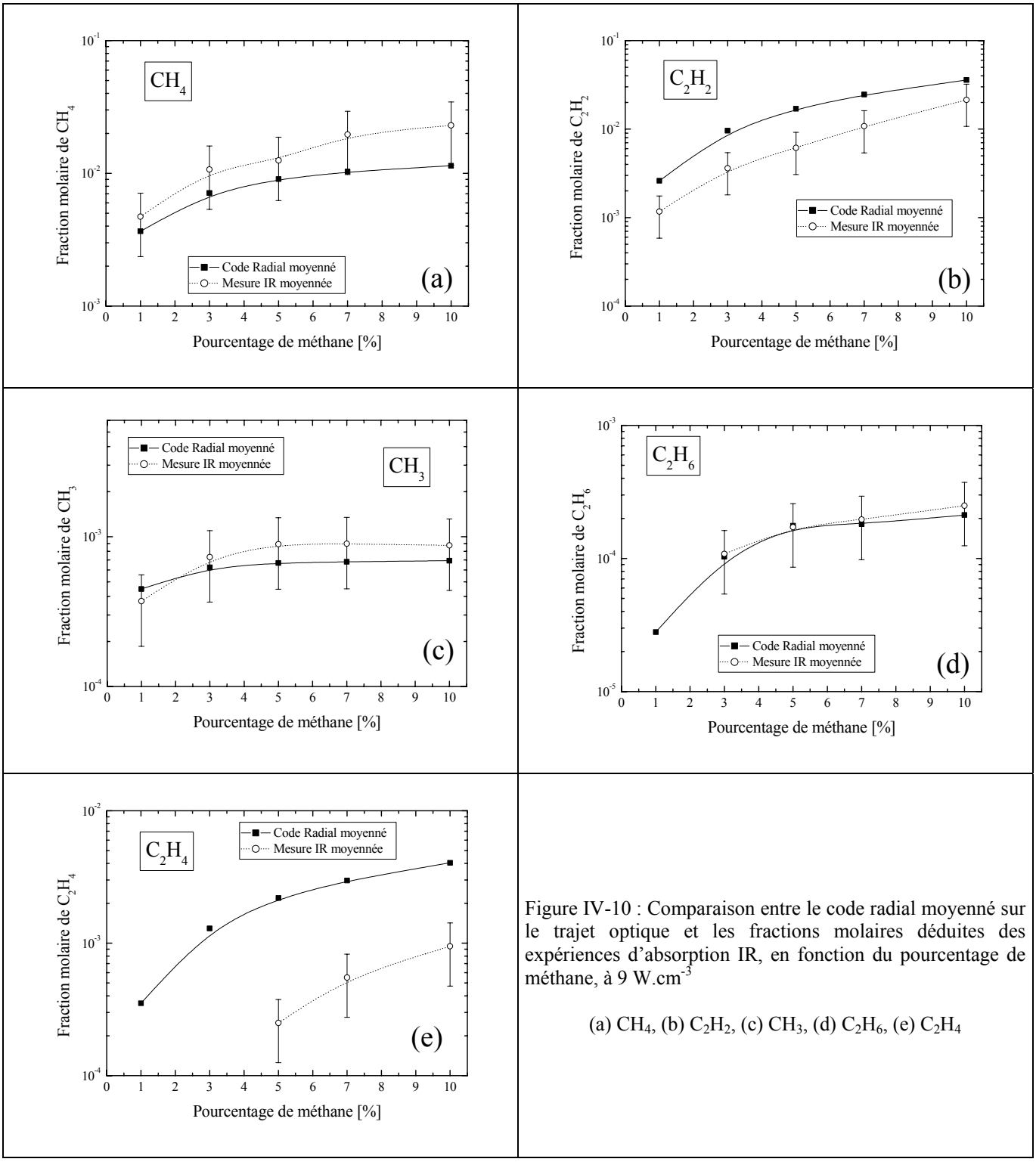


Figure IV-10 : Comparaison entre le code radial moyenné sur le trajet optique et les fractions molaires déduites des expériences d'absorption IR, en fonction du pourcentage de méthane, à 9 W.cm^{-3}

(a) CH_4, (b) C_2H_2, (c) CH_3, (d) C_2H_6, (e) C_2H_4

La conversion $CH_4 \leftrightarrow C_2H_2$ est correctement décrite par le modèle (Figure IV-10-a et -b). Nous observons un facteur deux entre les résultats du code radial et l'absorption IR, avec une sous-estimation par le calcul radial du méthane, et une sur-estimation de l'acétylène, mais l'accord est qualitativement bon.

Nous pouvons comparer nos résultats d'absorption IR à ceux obtenus par spectrométrie de masse (MBMS pour "Molecular Beam Mass Spectrometry") par McMaster *et al.* [McMaster-1995]. Ces auteurs ont mesuré les fraction molaires de CH_4, CH_3, C_2H_2, et C_2H_4 dans une cavité micro-onde de dépôt de diamant à 27 mbar/850 W (avec une température de substrat T_s = 1125 K), pour des pourcentages de CH_4 variant de 0.5 à 10 %. Ces conditions sont proches des nôtres (25 mbar/600 W, T_s = 1100 K).

Entre 1 et 10 % de méthane, McMaster *et al.* obtiennent des fractions molaires de méthane variant de $2x10^{-3}$ à $6x10^{-3}$. Par absorption IR, nous avons mesuré dans le réacteur en cloche des valeurs comprises entre $5x10^{-3}$ à $2x10^{-2}$. Un facteur deux dans le taux de dissociation de CH_4 est donc observé entre les deux procédés, traduisant un couplage différent entre les deux cavités (250 W supplémentaires sont injectés dans l'expérience de McMaster *et al.*). Il est satisfaisant de constater que ce rapport deux est conservé sur les fractions molaires d'acétylène. Les auteurs cités mesurent une augmentation de X_{C2H2} de $2x10^{-3}$ à $4x10^{-2}$ lorsque le méthane est augmenté de 1 à 10 %, alors que nous obtenons une variation de 10^{-3} à $2x10^{-2}$. L'accord expérimental avec ces auteurs est donc raisonnable, compte-tenu du fait que le bilan massique du carbone est bien respecté dans les deux cas.

L'accord sur le radical méthyle entre les mesures IR et les résultats du code radial est satisfaisant (Figure IV-10-c). Un facteur 1.5 est au maximum observé, et ce résultat représente une bonne amélioration par rapport aux confrontations précédemment effectuées entre des mesures UV et les résultats du modèle axial version 1998. Nous rappelons que plus d'un ordre de grandeur de différence avait alors été obtenu [Cappelli-2000]. L'amélioration semble en grande partie due à l'actualisation des données de bases utilisées dans le modèle, notamment les coefficients de transport. Si nous comparons nos résultats à ceux de McMaster *et al.*, nous mesurons des variations comprises entre $3.5x10^{-4}$ et $9x10^{-4}$ (toujours de 1 à 10 % de CH_4), contre $2x10^{-4}$ à $6x10^{-4}$ pour les auteurs cités. Là aussi, l'accord est tout à fait raisonnable. Les outils numériques développés au laboratoire apportent en plus des informations supplémentaires (par rapport à ces auteurs) sur la distribution spatiale des espèces dans le réacteur.

La fraction molaire d'éthane est très bien estimée par le code radial (Figure IV-10-d), ce qui est satisfaisant au vu des augmentations importantes de fractions molaires calculées pour cette espèce hors de la décharge.

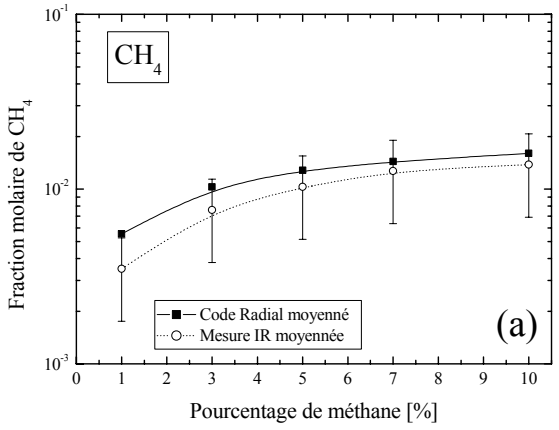
Le moins bon accord quantitatif de cette comparaison est obtenu sur l'éthylène (Figure IV-10-e). Les valeurs mesurées sont d'environ un facteur huit plus faibles que celles calculées par le code radial. Nous insistons sur le fait que le signal IR de C_2H_4 était particulièrement faible, ce qui rendait plus difficile la procédure de lissage par le logiciel TDL Wintel®. Il ne faut pas non plus exclure les limitations expérimentales, car le signal IR de C_2H_4 est constitué

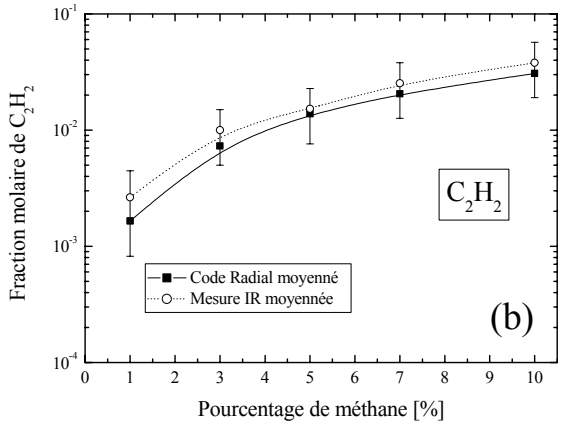
d'une superposition de 40 raies individuelles qu'il n'est pas possible de résoudre. Une force de raie moyenne a été estimée pour le calcul de la fraction molaire, avec les erreurs que cela implique. McMaster *et al.* trouvent des valeurs encore plus faibles que les nôtres, puisqu'ils mesurent des fractions molaires comprises entre $5x10^{-5}$ et $2x10^{-4}$ quand CH_4 est augmenté de 5 à 10 % (nous avons obtenu une augmentation de $2.5x10^{-4}$ à 10^{-3}, et pas de signal à moins de 5 % CH_4). Le problème peut être également lié aux constantes de réactions utilisées dans les modèles, et qui sont mal connues dans la gamme de température étudiée.

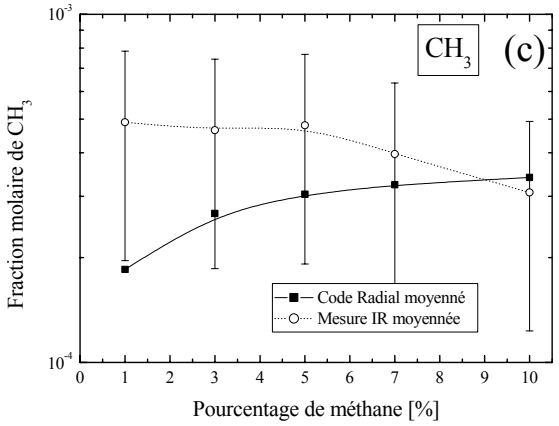
IV.4.2.3. Effet du pourcentage de méthane sur les concentrations de CH_4, CH_3, C_2H_2, C_2H_4 et C_2H_6 dans un plasma H_2/CH_4 (95:5) à 23 W.cm^{-3}

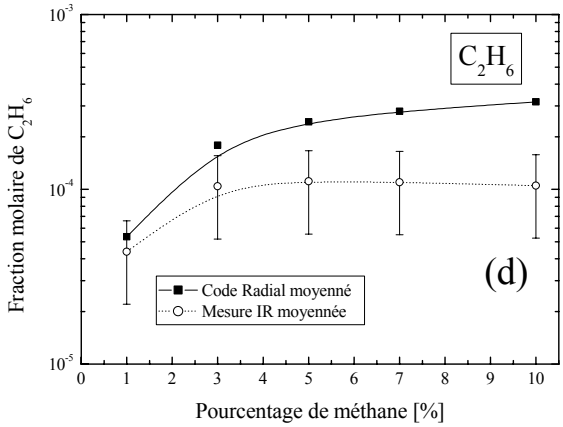
Nous présentons sur la Figure IV-11 une étude de l'effet du pourcentage de méthane sur les fractions molaires des espèces carbonées, effectuée à densité de puissance élevée (23 W.cm^{-3}). Nous avons choisi cette condition afin de pouvoir présenter des résultats sur le radical méthyle, qui n'a pas été détecté dans l'IR à 30 W.cm^{-3}.

La condition à 23 W.cm^{-3} est délicate à analyser, car le plasma présente un fort gradient de température (3200 K au centre de la décharge/600 K sur les parois, soit 520 K.cm^{-1} pour le réacteur de 5 cm de rayon). Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'études systématiques sur l'effet du méthane sur les espèces carbonées pour une condition expérimentale similaire.









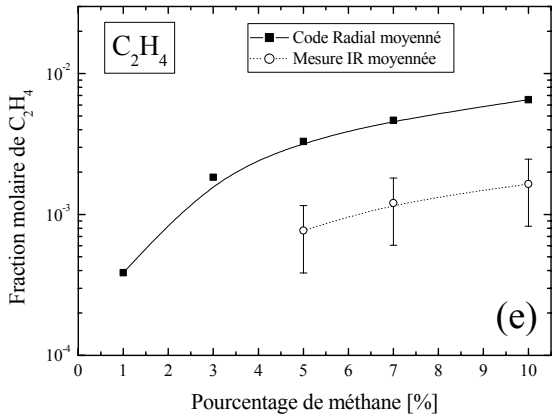


Figure IV-11 : Comparaison entre le code radial moyenné sur le trajet optique et les fractions molaires déduites des expériences d'absorption IR, en fonction du pourcentage de méthane, à 23 W.cm^{-3}

(a) CH_4, (b) C_2H_2, (c) CH_3, (d) C_2H_6, (e) C_2H_4

L'accord qualitatif global est bon, avec une augmentation de l'ensemble des fractions des espèces stables en fonction du pourcentage de méthane. De plus, la hiérarchie $C_2H_2 > CH_4 > C_2H_4 > C_2H_6$ est bien respectée.

Les fractions molaires intégrées du méthane et de l'acétylène estimées par le code radial intégré à 23 W.cm^{-3} sont en bon accord avec les valeurs mesurées (Figure IV-11-a et -b).

Le radical méthyle a été correctement estimé en ordre de grandeur, avec au maximum un facteur 2.5 entre les résultats issus du code radial (Figure IV-11-c). Ce résultat est satisfaisant, compte-tenu des conditions expérimentales difficiles, et de la raideur de la chimie de la décharge à haute densité de puissance. La tendance observée est plus surprenante, car la fraction molaire de CH_3 mesurée ne diminue pas aux faibles pourcentages de méthane, alors que la simulation prévoit une augmentation proportionnelle à la quantité de CH_4 initiale. Nous n'avons pas d'autres points de comparaisons expérimentaux à cette densité de puissance avec des travaux obtenus dans le passé au laboratoire, ou dans d'autre groupes. Remarquons que nous avons constaté expérimentalement un signal d'absorption de plus en plus faible au fur et à mesure que la densité de puissance augmentait, rendant la procédure de lissage difficile, d'où des barres d'erreurs importantes. A 30 $W.cm^{-3}$, CH_3 n'a par exemple pas pu être détecté. Si nous avons pu obtenir par la mesure l'ordre de grandeur à 23 $W.cm^{-3}$, l'étude quantitative en fonction du pourcentage de méthane est plus critique au vu du caractère très bruité des spectres d'absorption (UV et IR).

L'éthane a été correctement estimé à partir du code radial, en particulier à des pourcentages de méthane inférieur à 5 % (Figure IV-11-d). A des pourcentages plus élevés de précurseur carboné, l'expérience met en évidence un phénomène de saturation. Il apparaît un palier proche d'une fraction molaire de 10^{-4}, alors que la simulation prévoit une augmentation continue (mais modérée) en fonction de CH_4. Nous expliquons partiellement cette observation par un début de saturation de la bande IR de C_2H_6, dont l'intensité devient très importante.

L'éthylène est, comme à 9 $W.cm^{-3}$, sur-estimé par le code radial (Figure IV-11-e) d'un facteur trois environ, mais de nouveau la tendance à l'augmentation en fonction du pourcentage de méthane est bien décrite.

IV.4.3. Validation des hypothèses faites sur les densités d'espèces dans les bras optiques : comparaison code axial/absorption IR

Le code radial a été utilisé pour valider le modèle grâce à une comparaison modèle/expérience faite par absorption IR dans la zone centrale du réacteur (2 cm au dessus du substrat). Comme nous l'avons discuté, nous sommes confrontés à une difficulté expérimentale importante, due au caractère intégré de la technique (qui prend en compte les molécules contenues dans les bras), et à un plasma fortement non-uniforme notamment en température du gaz. La configuration expérimentale ne nous a pas permis de sonder les extensions optiques à différentes positions, par exemple suivant le rayon du tube, à un "r" donné de l'axe de visée, et de mesurer expérimentalement les densités d'espèces dans les bras.

Nous pouvons cependant essayer de profiter des propriétés de symétrie du réacteur [Hassouni-1999, Gicquel-2000], pour tenter de vérifier par la simulation les hypothèses faites sur les quantités d'espèces stables carbonées présentes dans les bras. Nous avons détecté et quantifié les espèces CH_4, C_2H_2, C_2H_4 et C_2H_6 en post-décharge spatiale, à la position la plus haute accessible avec les cloches à bras, c'est-à-dire à z = 8 cm au dessus du substrat. Le radical méthyle n'a pas pu y être décelé. Nous avons estimé que les fractions molaires des espèces détectées à cet endroit devaient être assez proches (au moins en ordre de grandeur) des valeurs à la position r = 8 cm, suivant l'axe optique utilisé pour diagnostiquer le plasma.

Cette position z = 8 cm est intéressante, car les fractions molaires des hydrocarbures stables y sont, d'après le code axial, *quasi*-constantes (voir paragraphe IV.3). La température du gaz ($T_g \sim 600$ K) n'est pas très sensible à la densité de puissance, compte tenu de l'éloignement de la boule plasma. Nous avons donc, à cet endroit de la cloche, des conditions beaucoup plus favorables pour l'analyse des spectres IR. Les gradients de densités et de température sont en effet nettement plus faibles que pour l'axe optique traversant le cœur du plasma.

Nous présentons sur la Figure IV-12-a une comparaison entre les fractions molaires des espèces stables, mesurées par absorption laser IR, et calculées par le code axial. La densité de puissance est de 12 $W.cm^{-3}$ (et non pas 9 $W.cm^{-3}$ car le signal sur C_2H_4 y était trop bruité), pour un mélange contenant 5 % de méthane. Un accord satisfaisant est obtenu, puisque nous n'observons jamais d'écarts supérieurs à un facteur deux entre les valeurs calculées et mesurées. Les fractions molaires mesurées à z = 8 cm sont, pour CH_4 et C_2H_2, très proches de celles obtenues à la position z =2 cm, de l'ordre de 10^{-2} (voir la Figure IV-9), mettant en évidence l'effet des espèces présentes dans les bras optiques, qui ont tendance à masquer la zone de décharge.

A 30 $W.cm^{-3}$ (Figure IV-12-b), la situation est un peu moins favorable : un désaccord est obtenu sur la fraction molaire de méthane (facteur deux). Ainsi une plus faible dissociation de CH_4 est prévue par le calcul au sommet de la cloche, qui semble se répercuter sur la fraction molaire de C_2H_4 plutôt que C_2H_2. Le code ne semble pas décrire tout à fait correctement les régions les plus froides du réacteur à forte densité de puissance. L'explication pourrait se trouver dans le phénomène de convection naturelle, qui a été négligé, mais qui pourrait assurer un transport d'espèces carbonées pour des densités de puissance suffisamment élevées. Cette sous-estimation de la dissociation du méthane n'affecte toutefois pas C_2H_6, présent en plus faible quantité, et qui présente toujours un bon accord modèle/expérience.

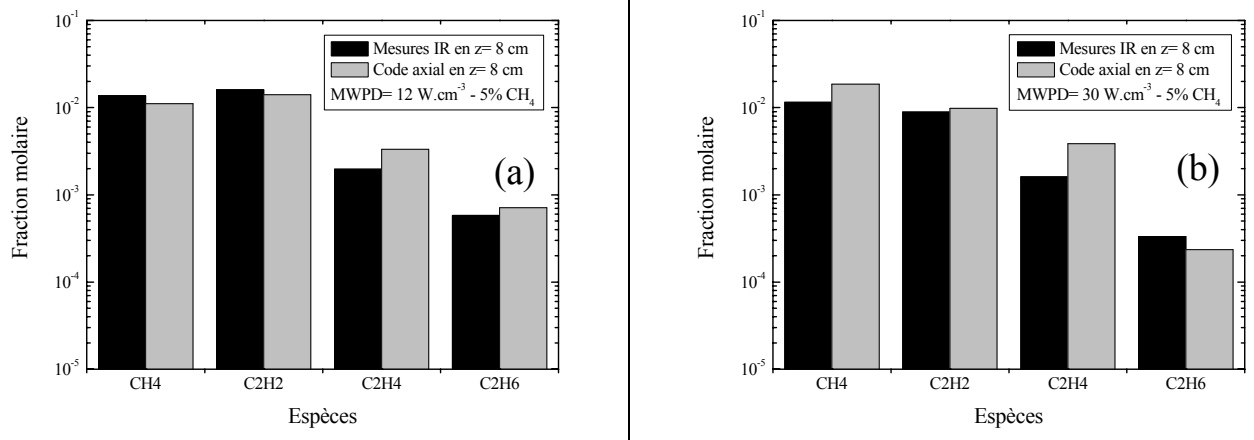


Figure IV-12 : Comparaison entre les résultats du code axial et les densités déduites des expériences d'absorption IR [(a) : 12 W.cm^{-3} ; (b) : 30 W.cm^{-3}], z = 8 cm

IV.5. Description physico-chimique des plasmas H_2/CH_4 de dépôt de diamant

La comparaison des résultats issus du code radial (valeurs intégrées) et des expériences d'absorption IR conduites sur les espèces carbonés stables CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, ainsi que sur le radical CH_3 ont permis la validation du modèle cinétique puisqu'un bon accord sur l'ordre de grandeur des fractions molaires est obtenu. Afin d'estimer l'importance des voies réactionnelles conduisant à la création/destruction des espèces clés du procédé, notamment CH_3, en fonction des conditions d'expériences (pourcentage de méthane, densité de puissance), nous utiliserons le code axial (qui repose sur le même modèle physico-chimique que le code radial), car il constitue le code le plus adapté pour la compréhension des phénomènes physico-chimiques locaux dans le plasma et à l'interface plasma/surface. Nous nous intéressons aux réactions de production et de consommation des principales espèces neutres, ainsi que des ions majoritaires, dans les cas de basse et de haute densité de puissance étudiés ici (9 W.cm^{-3} et 30 W.cm^{-3}). Bien entendu, au vu du modèle thermochimique utilisé, des conditions aux limites, et des hypothèses faites, les résultats présentés sont spécifiques aux réacteurs à plasma micro-onde en cavité fonctionnant à pression modérée.

Nous rappellerons dans un premier temps l'influence du pourcentage de méthane, qui joue un rôle notamment sur la concentration d'hydrogène atomique, ainsi que sur la cinétique d'ionisation, comme ceci a déjà été étudié au laboratoire [Gicquel-1996a, Gicquel-1998, Hassouni-1998, Gicquel-2000, Gicquel-2001]. Nous décrirons ensuite en détail les processus chimiques se déroulant dans un mélange contenant 5 % de méthane. Les termes sources calculés de production/pertes des espèces présentes dans le plasma et près de la surface de diamant seront analysés, à l'aide des taux de production/consommation chimiques pour chacune des réactions (exprimés en kg.m^{-3}.s^{-1}).

Les réactions seront traitées différemment suivant qu'elles sont réversibles ou non. Dans ce dernier cas, nous présenterons dans un premier temps les réactions dans leurs sens 1/production et leurs sens 2/consommation (taux de production/consommation), et dans un second temps la différence algébrique des taux de production/consommation de ces deux sens (bilan net). En effet, des réactions très efficaces impliquant une espèce donnée peuvent être en équilibre partiel, et présenter des taux de production et de consommation très importants, mais qui s'annulent mutuellement. La différence permet de connaître le sens dominant d'une réaction réversible. Les bilans seront présentés à l'état stationnaire, c'est-à-dire une fois que le calcul a convergé et que les fractions molaires d'espèces sont stables.

Compte-tenu du nombre élevé de réactions dans les modèles H_2/CH_4 (131), nous ne présenterons que les réactions contribuant majoritairement à la cinétique réactionnelle d'une espèce.

Nous présenterons également la variation des termes de transport par diffusion pour chacune des espèces étudiées. Ceci a pour but d'estimer l'importance relative des flux par rapport aux termes sources chimiques. En effet, pour une maille donnée du modèle, une espèce peut être créée ou consommée par réaction(s) chimique(s), mais peut également être apportée ou perdue par transport de la maille voisine, c'est-à-dire par diffusion due aux gradients de concentrations. Par maille, à l'état stationnaire, nous vérifions donc le bilan :

"(|Taux de production chimiques| - |Taux de pertes chimiques|) x Volume réactionnel = Transport Diffusif x Surfaces de la maille".

IV.5.1. Influence du pourcentage de méthane sur la fraction molaire d'hydrogène atomique et la température du gaz

IV.5.1.1. Influence du méthane à 9 W.cm^{-3} (25 mbar - 600 W)

Il a été montré expérimentalement par FIL et actinométrie à 9 W.cm^{-3} que l'ajout de méthane dans la décharge conduit d'abord à une augmentation de la concentration relative de H qui passe de 0.8 à 1.2 % (de 0 à 0.25 % CH_4), puis décroît pour finalement atteindre des valeurs plus basses qu'en plasma d'hydrogène pur (environ 0.8 % pour 5 % CH_4) [Gicquel-1996a, Gicquel-2000]. Ce comportement est en accord avec les résultats du code 1 D axial de 1998 [Hassouni-1998], et est également observé qualitativement avec le nouveau code 1 D axial (voir la Figure IV-13-a, où les valeurs obtenues par FIL jusqu'à 5 % CH_4 ont également été reportées). Nous obtenons par le nouveau code des valeurs plus élevées d'hydrogène atomique, ce qui peut être dû à une légère sur-estimation de la température électronique. Notons par ailleurs que l'augmentation du pourcentage de méthane conduit, d'après les résultats du modèle, à une légère augmentation de la température du gaz (ΔT = 150 K entre 0

et 10 % CH_4), qu'il n'est pas possible expérimentalement de mettre en évidence compte tenu des barres d'erreurs d'environ ± 100 K.

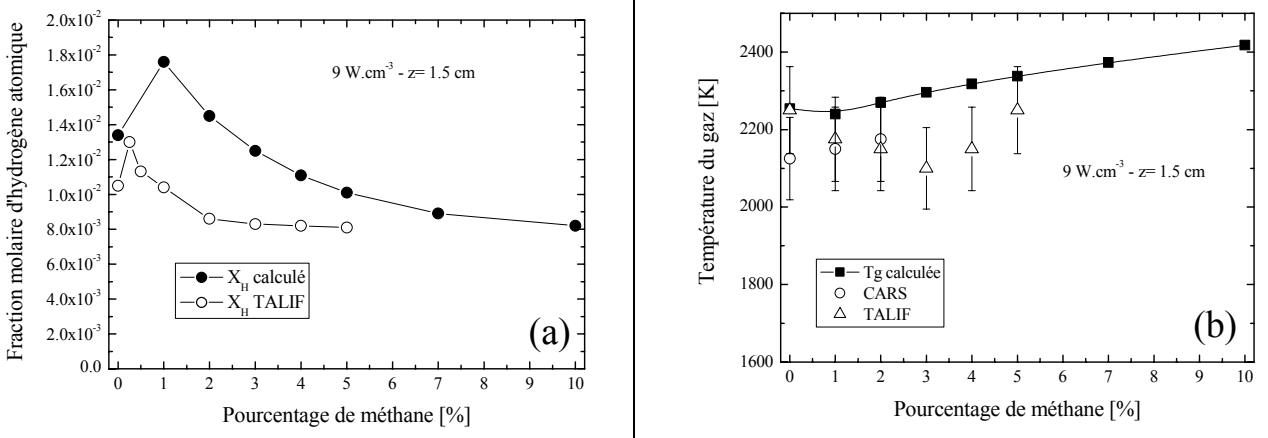


Figure IV-13 : MWPD = 9 W.cm^{-3} - Code axial (z = 1.5 cm)
(a) Influence du pourcentage de CH_4 sur la fraction molaire de H calculée
(b) Influence du pourcentage de CH_4 sur la température du gaz calculée

Nous attribuons le comportement de l'hydrogène atomique essentiellement à un effet d'ionisation. En effet, nous avons montré au chapitre III qu'en plasma d'hydrogène pur, la production d'hydrogène atomique est majoritairement due à la dissociation par impact électronique de H_2. Les variations de T_e et n_e en fonction du pourcentage de méthane montrent en effet une augmentation simultanée de ces deux grandeurs à 1% CH_4 (voir plus loin la Figure IV-15-a et la Figure IV-15-b).

Nous présentons sur la Figure IV-14 le bilan réactionnel de l'hydrogène atomique obtenu dans les pourcentages limites de méthane que nous avons étudiés, 1 et 10 %. Pour chacune de ces deux conditions, nous montrons d'abord les taux de production/consommation des réactions individuelles : par exemple, la réaction R_{85} : $CH_4 + H \leftrightarrow CH_3 + H_2$ est étudiée en décomposant ses sens 1 (→) et 2 (←) (Figure IV-14-a pour 1 % CH_4 et Figure IV-14-c pour 10 % CH_4). Ensuite, nous considérons les processus d'équilibre des réactions réversibles, en ne tenant compte que de la différence des sens 1 et 2 (Figure IV-14-b pour 1 % CH_4 et Figure IV-14-d pour 10 % CH_4).

A l'état stationnaire, même à 1 % CH_4, l'hydrogène atomique est majoritairement impliqué dans des équilibres partiels entre le méthane et le méthyle (R_{85} : $CH_4 + H \leftrightarrow CH_3 + H_2$), ainsi qu'entre l'acétylène et le radical C_2H (R_{90} : $C_2H + H_2 \leftrightarrow C_2H_2 + H$) (Figure IV-14-a). Ces réactions présentent des taux de production et de consommation très proches, qui fait que la production nette de H par ces réactions (différence des sens 1 et 2) devient faible devant la production de H par dissociation électronique de H_2 (R_1) (Figure IV-14-b). Lorsque le pourcentage de méthane est augmenté, le taux de production chimique de H par la réaction R_1 devient plus faible, puisqu'il diminue d'un facteur trois entre un mélange contenant 1 % de CH_4 (4.7×10^{-3} kg.m^{-3}.s^{-1}, voir Figure IV-14-b) et 10 % de CH_4 (1.5×10^{-3} kg.m^{-3}.s^{-1}, voir Figure IV-14-d).

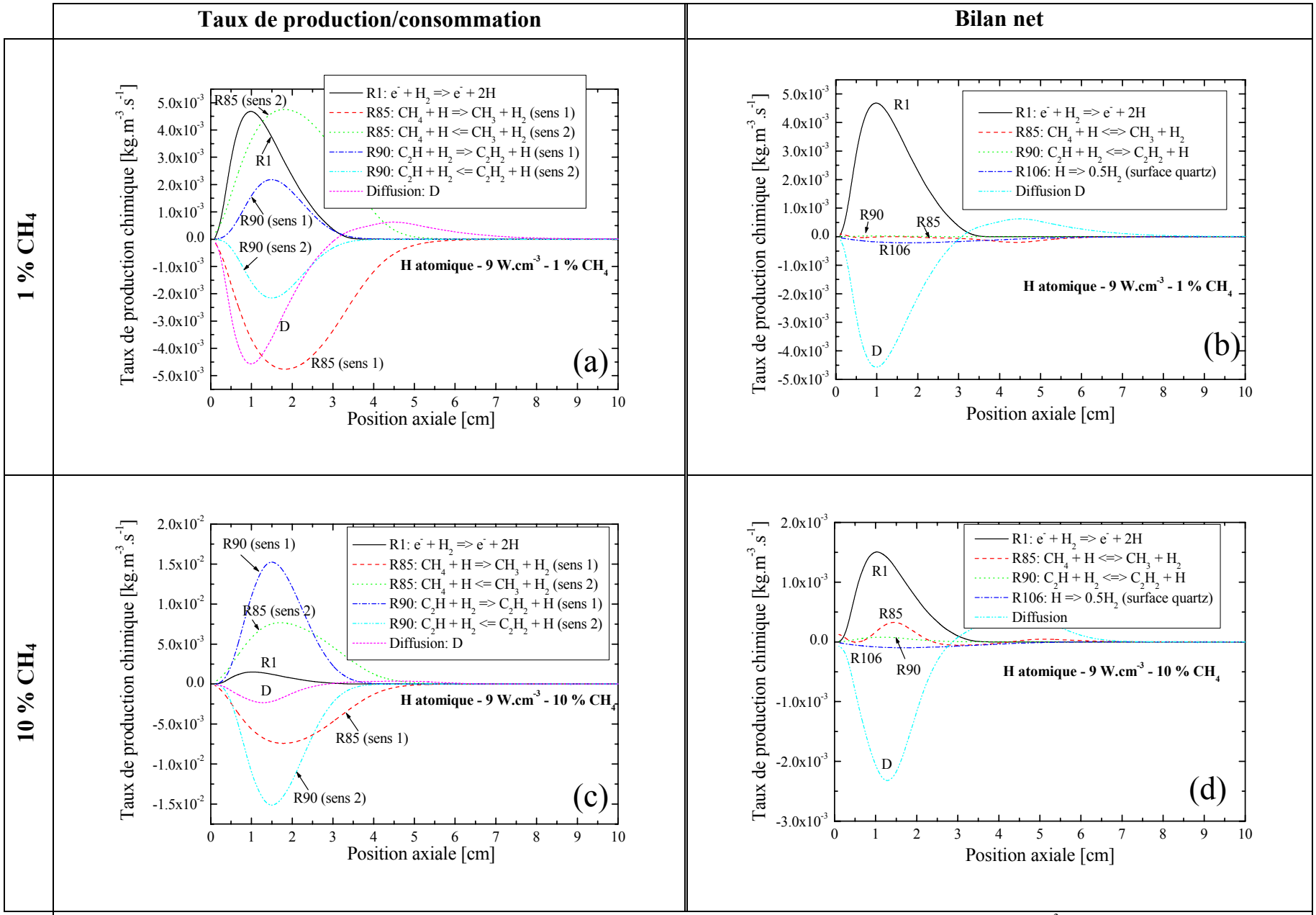


Figure IV-14 : Bilan réactionnel majoritaire pour **H** - Code axial (substrat en z = 0 cm) - 9 W.cm^{-3}
Bilan des réactions individuelles : [(a) : 1 % CH_4 ; (c) : 10 % CH_4]
Bilan prenant en compte les réactions réversibles : [(b) : 1 % CH_4 ; (d) : 10 % CH_4]

Les variations observées de la fraction molaire d'hydrogène atomique peuvent s'expliquer par les résultats de simulation de la Figure IV-15-a et la Figure IV-15-b, qui représentent les variations de respectivement la densité électronique et de la température électronique en fonction du pourcentage de méthane. L'augmentation de H à 1% de méthane semble due principalement à l'augmentation de la température électronique de 15750 à 17000 K et de la densité électronique de $3.7x10^{11}$ à $4.2x10^{11}$ cm^{-3}. A plus fort pourcentage de méthane, la température électronique diminue pour atteindre 14000 K, et la conservation de l'énergie électronique a lieu par une augmentation de la densité des électrons. Ces derniers sont d'énergie moyenne moins élevée, justifiant la baisse d'efficacité de la réaction R_1.

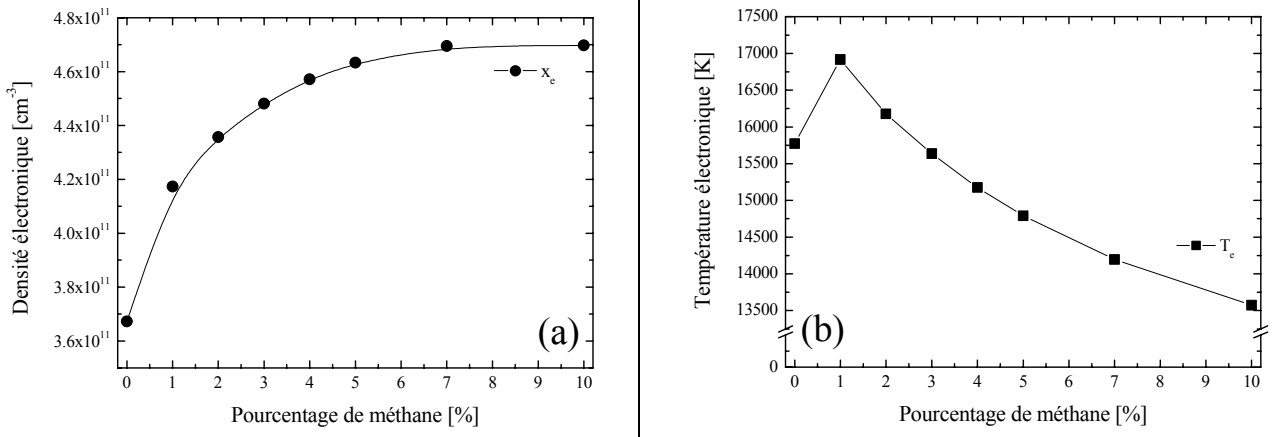
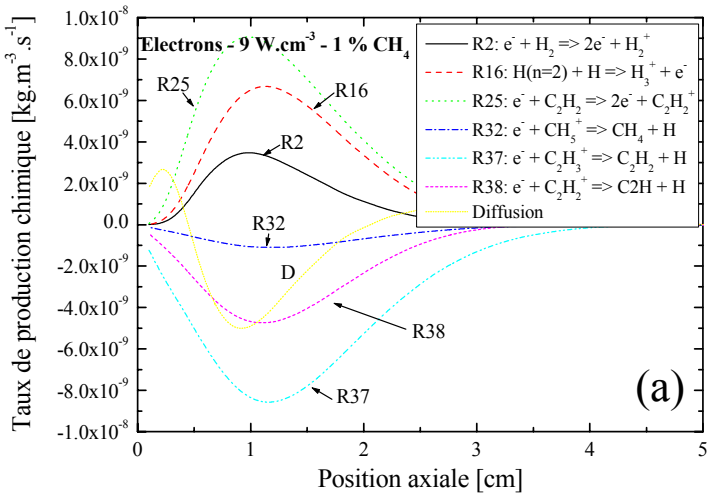
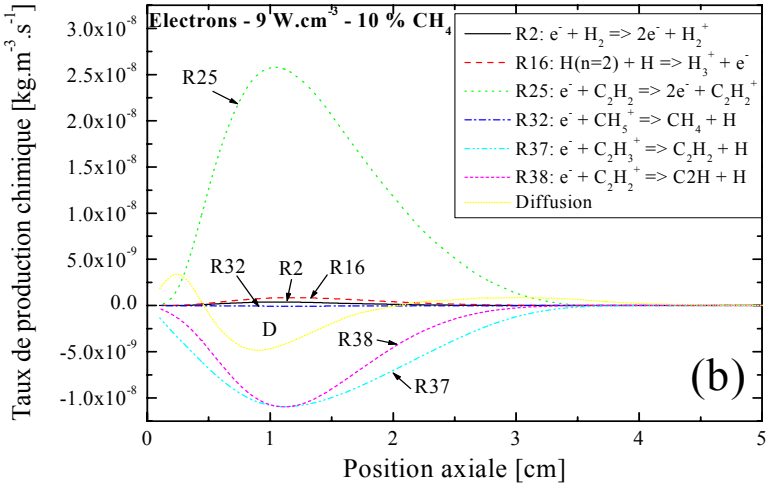


Figure IV-15 : MWPD = 9 $W.cm^{-3}$ - Code axial (z = 1.5 cm)
(a) Influence du pourcentage de CH_4 sur la densité électronique calculée
(b) Influence du pourcentage de CH_4 sur la température électronique calculée

Nous constatons une modification de la cinétique d'ionisation lorsque le pourcentage de méthane augmente (Figure IV-16-a et -b). Les électrons sont impliqués dans des réactions avec les espèces carbonées (par exemple la réaction R_{25} d'ionisation de l'acétylène, nettement majoritaire à 10 % de méthane), au dépend de la réaction R_1 de dissociation électronique de H_2. En effet, les hydrocarbures présentent des sections efficaces d'ionisation plus importantes que l'hydrogène [Tawara-1990, Tahara-1995].

Nous pouvons par ailleurs remarquer la cohérence entre les ions majoritaires à faible pourcentage de méthane ($C_2H_3^+$) et fort pourcentage de méthane ($C_2H_2^+$ et $C_2H_3^+$) (Figure IV-16-c) avec les réactions majoritaires à 1 % CH_4 (R_{37}, voir Figure IV-16-a) et 10 % CH_4 (R_{37} et R_{38}, voir Figure IV-16-b).





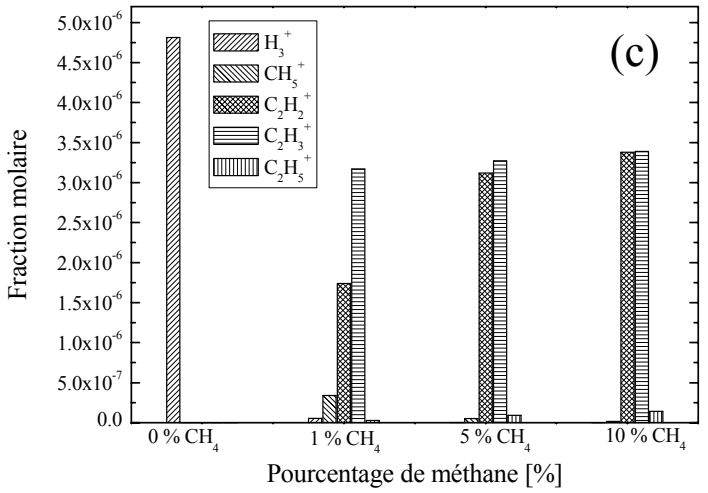


Figure IV-16 : MWPD = 9 W.cm^{-3}
Bilan réactionnel majoritaire des **électrons**
Code axial (substrat en z= 0 cm)

(a) : 1 % CH_4 ; (b) : 10 % CH_4
(c) : Fractions molaires ioniques à 0, 1, 5 et 10 % CH_4

IV.5.1.2. Influence du méthane à 30 W.cm^{-3} (110 mbar - 2 kW)

Nous avons vu au chapitre III que la fraction molaire d'hydrogène atomique X_H augmente considérablement à forte densité de puissance, en raison de l'augmentation de la température du gaz T_g. X_H passe de moins de 1.4 % à 16.4 % en plasma d'hydrogène pur quand la densité de puissance augmente de 9 à 30 W.cm^{-3} (et T_g de 2300 à 3200 K). D'après les résultats de simulation, la fraction molaire de H augmente de 0.164 à 0.2 lorsque 10 % de méthane est ajouté au mélange (Figure IV-17-a). Nous ne disposons pas de mesures expérimentales FIL à 30 W.cm^{-3} (des mesures actinométriques ont toutefois été effectuées (chapitre I), mais les barres d'erreur sont très grandes), et nous utiliserons les résultats de la simulation. La température du gaz a été trouvée insensible à l'ajout de méthane, même à 10 % CH_4 (Figure IV-17-b), ce qui est en accord avec l'expérience [Duten-2000].

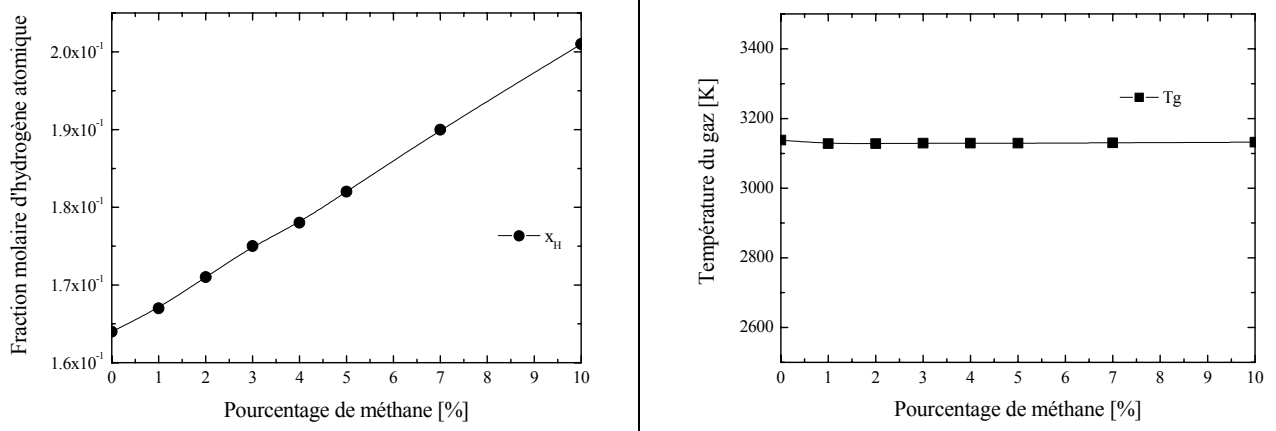


Figure IV-17 : MWPD = 30 W.cm^{-3} - Code axial (z = 1.5 cm)
(a) Influence du pourcentage de CH_4 sur la fraction molaire de H calculée
(b) Influence du pourcentage de CH_4 sur la température du gaz calculée

Dans les conditions de fortes densités de puissance, l'hydrogène atomique est fortement impliqué dans la réaction R_{90} ($C_2H + H_2 \leftrightarrow C_2H_2 + H$), quelque soit le pourcentage de méthane. Le taux de production/consommation des réactions réversibles montre que R_{90} est en équilibre partiel à l'état stationnaire (Figure IV-18-a et -c). Même si la température de gaz élevée déplace cet équilibre dans le sens de la consommation de H, les réactions R_{10} ($2H_2 \rightarrow 2H + H_2$) et R_{11} ($H_2 + H \rightarrow 3H$) deviennent majoritaires dans le bilan réactionnel de H (Figure IV-18-b et -d), car leurs taux de production sont supérieurs à la différence des sens 1 et 2 de la réaction R_{90} à l'état stationnaire. Remarquons que la dissociation électronique de H_2 (R_1) devient négligeable à 30 W.cm^{-3}. La transition d'une production électronique à une production thermique de H s'opère, d'après les résultats de simulation, à 15 W.cm^{-3}.

Comme nous pouvons le constater sur la Figure IV-18-b et la Figure IV-18-d, les bilans réactionnels nets de H sont très proches à 1 et 10 % de méthane à l'état stationnaire.

L'augmentation de la fraction molaire d'hydrogène atomique avec le pourcentage de CH_4 se justifie simplement par une dissociation complète du précurseur carboné (une molécule de CH_4 donnera quatre atomes d'hydrogène), en raison de la température élevée du gaz au centre de la décharge (3200 K).

Nous ne présentons pas le bilan réactionnel des électrons, car il est similaire à celui obtenu à 9 $W.cm^{-3}$: une augmentation de la quantité de méthane favorise les collisions électrons/carbonés (en particulier l'ionisation de l'acétylène). L'espèce ionisée majoritaire est $C_2H_3^+$ à 1 % CH_4, puis devient $C_2H_2^+$ à 10 % CH_4.

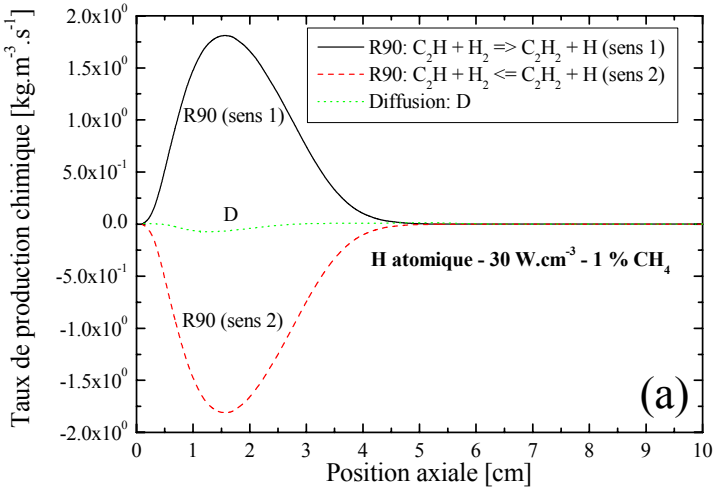
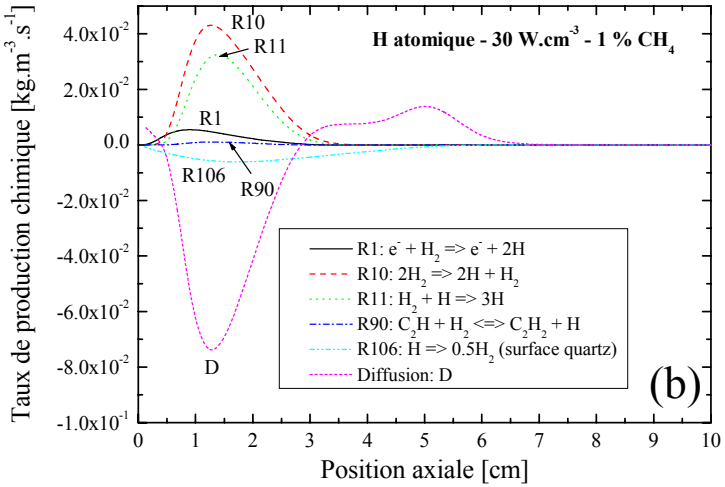
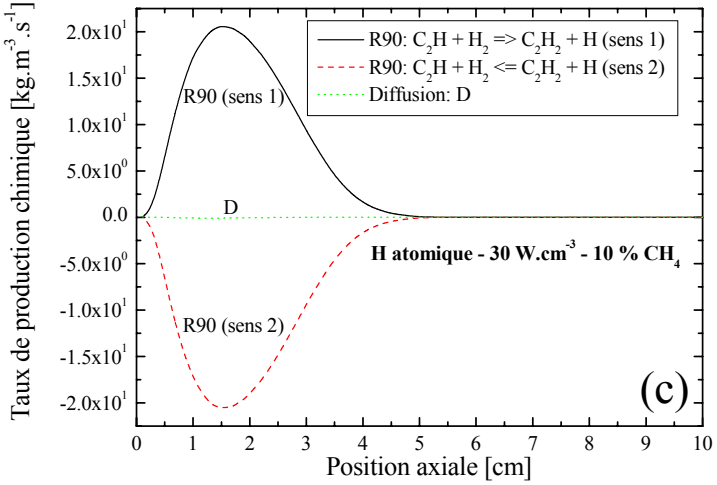
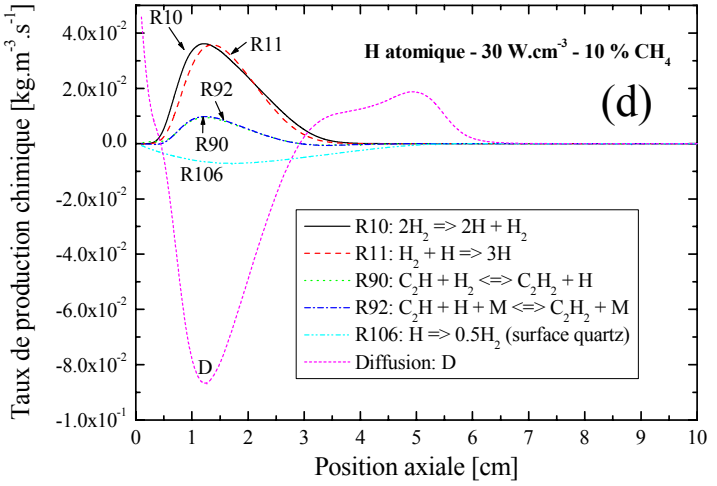
	Taux de production/consommation	Bilan net
1 % CH_4		
10 % CH_4		

Figure IV-18 : Bilan réactionnel majoritaire pour **H** – Code axial – 30 W.cm^{-3}
Bilan des réactions individuelles : [(a) : 1 % CH_4 ; (c) : 10 % CH_4]
Bilan prenant en compte les réactions réversibles : [(b) : 1 % CH_4 ; (d) : 10 % CH_4]

IV.5.2. Physico-chimie des espèces neutres dans une décharge H_2/CH_4 (95:5) à 9 et 30 W.cm^{-3}

Dans ce paragraphe, nous étudions la cinétique réactionnelle des espèces neutres clés dans la décharge, à 9 et 30 W.cm^{-3}. Il s'agit de l'hydrogène atomique, du radical méthyle et de l'acétylène. Pour chacune de ces espèces, nous présenterons dans le corps de texte les bilans réactionnels des réactions majoritaires. Afin de ne pas alourdir la lecture du chapitre, nous avons reporté en annexe du manuscrit les bilans des espèces stables CH_4, C_2H_4 et C_2H_6, des radicaux carbonés autre que CH_3, qui jouent néanmoins un rôle important dans la conversion du méthane vers d'autres hydrocarbures (notamment l'acétylène), ainsi que des ions.

IV.5.2.1. Bilan réactionnel de l'hydrogène atomique

La cinétique de production de l'hydrogène diffère entre la basse et la haute densité de puissance. A 9 W.cm^{-3}, le bilan net des réactions réversibles (Figure IV-19-b) montre que H est produit par dissociation électronique de H_2 (R_1 : $e^- + H_2 \rightarrow e^- + 2H$), ce qui est en accord avec les résultats préalablement obtenus au laboratoire à basse densité de puissance [Hassouni-1998]. A 30 W.cm^{-3}, nous retrouvons les processus de production d'hydrogène atomique des plasmas d'hydrogène pur, à savoir les réactions de dissociation thermique R_{10} : $2H_2 \rightarrow 2H + H_2$ et R_{11} : $H_2 + H \rightarrow 3H$ (Figure IV-19-d). La dissociation électronique, en trait plein sur la Figure IV-19-b, devient négligeable. Trois processus de pertes d'importance équivalente ont été identifiés dans la décharge : deux processus de recombinaison à trois corps R_7 ($2H + H_2 \rightarrow 2H_2$) et R_8 ($3H \rightarrow H_2 + H$) qui commencent à devenir importants à partir d'une pression de 100 mbar, et la recombinaison sur les surfaces de quartz (R_{106}) et de diamant (en raison d'une diffusion forte vers le substrat).

Les taux de production/consommation des réactions réversibles de H à 9 W.cm^{-3}, présentés sur la Figure IV-19-a, montre l'importance des réactions R_{85} ($CH_4 + H \leftrightarrow CH_3 + H_2$) et R_{90} ($C_2H + H_2 \leftrightarrow C_2H_2 + H$). Par ailleurs, les valeurs calculées des fractions molaires de H, H_2, CH_4, CH_3, C_2H_2 et C_2H permettent de déterminer les rapports $\frac{[CH_3].[H_2]}{[CH_4].[H]}$ et $\frac{[C_2H_2].[H]}{[C_2H].[H_2]}$, qui s'avèrent être égaux aux valeurs des constantes d'équilibre K_p ($=\frac{k_b}{k_f} = e^{-\Delta G_k^0 / RT}$, avec $\Delta G_k^0 = \Delta H_k^0 - T\Delta S_k^0$, k_b et k_f les constantes des vitesses de réactions dans le sens respectivement inverse et direct), que l'on peut trouver dans la base de données Gri-Mech [Smith].

A 30 $W.cm^{-3}$, les taux de production/consommation des réactions réversibles de la Figure IV-19-c montre l'importance de la réaction R_{90}, avec des valeurs d'environ 10 $kg.m^{-3}.s^{-1}$, soit près de 1200 fois plus qu'à 9 $W.cm^{-3}$. Ceci est dû à l'élévation de température de gaz qui favorise la formation d'espèces à deux atomes de carbones, en particulier l'acétylène. La réaction d'équilibre partiel $CH_4 \leftrightarrow CH_3$ (R_{85}) devient négligeable devant R_{90}, car le précurseur carboné est très fortement dissocié.

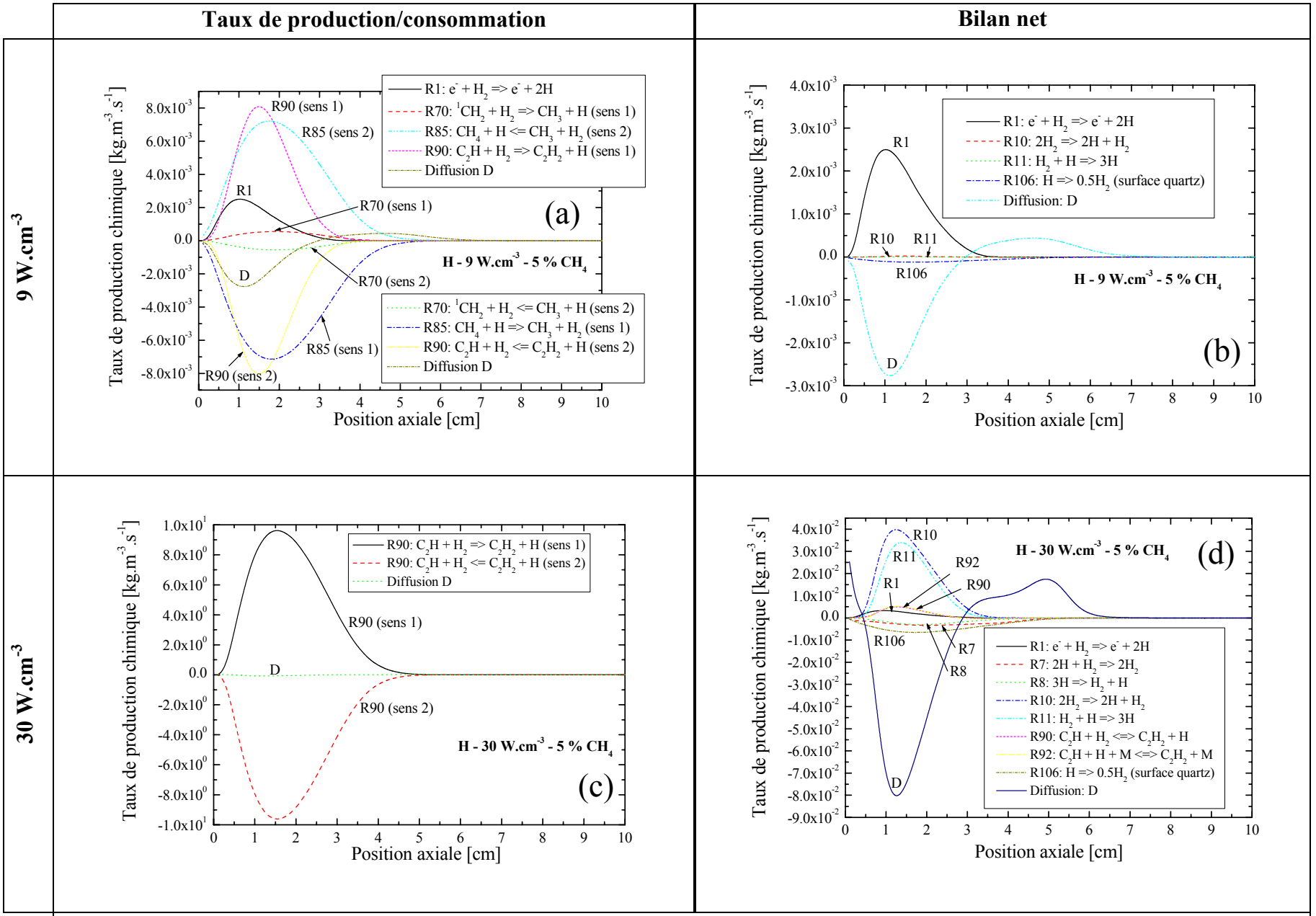


Figure IV-19: Bilan réactionnel majoritaire pour **H** – Code axial
Bilan des réactions individuelles : [(a) : 9 W.cm^{-3} ; (c) : 30 W.cm^{-3}]
Bilan prenant en compte les réactions réversibles : [(b) : 9 W.cm^{-3} ; (d) : 30 W.cm^{-3}]

IV.5.2.2. Bilan réactionnel du radical méthyle

Comme nous l'avons montré pour H, nous retrouvons, à l'aide des taux de production/consommation des réactions réversibles de CH_3, l'importance prédominante de la réaction $CH_4 + H \leftrightarrow CH_3 + H_2$ (R_{85}), à faible comme à forte densité de puissance (Figure IV-20-a et -c). A 30 W.cm^{-3}, les équilibres partiels avec les radicaux méthylènes CH_2 (R_{76}) et $^1CH_2$ (R_{70}) deviennent également significatifs. Le radical méthyle présente un bilan réactionnel assez complexe impliquant de nombreuses espèces, ce qui en fait un radical clé de la chimie des mélanges H_2/CH_4 (voir la Figure IV-20-b et la Figure IV-20-d).

A 9 W.cm^{-3} (Figure IV-20-b), la somme des réactions R_{77} et R_{85} montre une production de CH_3 dans la décharge (z = 1-4 cm, décomposition du méthane et production de H à 2300 K). Dans une moindre mesure, CH_3 peut également être produit par transfert de charge entre $C_2H_2^+$ et CH_4 pour former l'ion $C_2H_3^+$ (R_{46}). A l'état stationnaire, les pertes de CH_3 dans le plasma se font principalement par : (i) ré-hydrogénation formant CH_4 près du substrat, et (ii) conversion de CH_3 vers des hydrocarbures à deux atomes de carbone, avec la recombinaison sur les parois de quartz pour former C_2H_6 (R_{113}) ou la formation en volume de C_2H_4 (R_{78}) à environ 1.5 cm au dessus du substrat, dans la gamme de température favorable à cette espèce (2000 K). Au dessus de la décharge (z = 3-7 cm), le radical méthyle est reformé par dissociation du radical C_2H_5 (réaction R_{99}, voir aussi l'Annexe IV- 10), et consommé par réactions à trois corps d'une part pour former le stable C_2H_6 (R_{79}), et d'autre part avec H pour reformer CH_4. Les espèces CH_3, C_2H_4 et C_2H_6 sont donc fortement inter-dépendantes, comme cela avait été suggéré par Harris et Weiner [Harris-1990] ou Lang *et al.* [Lang-1994].

Les flux de diffusion jouent peu par rapport à la réactivité chimique locale du radical méthyle. Néanmoins, le transport s'effectue de manière favorable pour le procédé de dépôt, avec un gradient dirigé de la décharge vers le substrat (voir les réactions R_{77} et R_{85} sur la Figure IV-20-b).

A 30 W.cm^{-3} (Figure IV-20-d), la température de gaz élevée dans la décharge (3200 K) fait que la chimie du radical méthyle se déroule soit hors de la décharge (z > 4 cm), soit en couche limite près du substrat (z < 1 cm). Les vitesses des réactions R_{77} et R_{85} sont fortement déplacées dans le sens 1, c'est-à-dire vers la consommation de l'hydrogène atomique dans les zones de températures plus froides.

Au dessus de la décharge (z = 4-6 cm), comme à 9 W.cm^{-3}, CH_3 est impliqué dans des réactions avec des hydrocarbures à deux atomes de carbones, et joue le rôle de passerelle vers C_2H_6 (R_{79}), ou bien est produit par la réaction R_{99} entre H et C_2H_5.

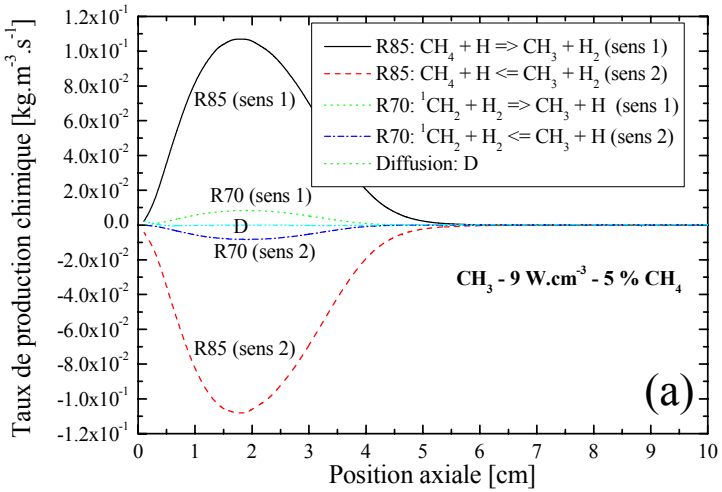
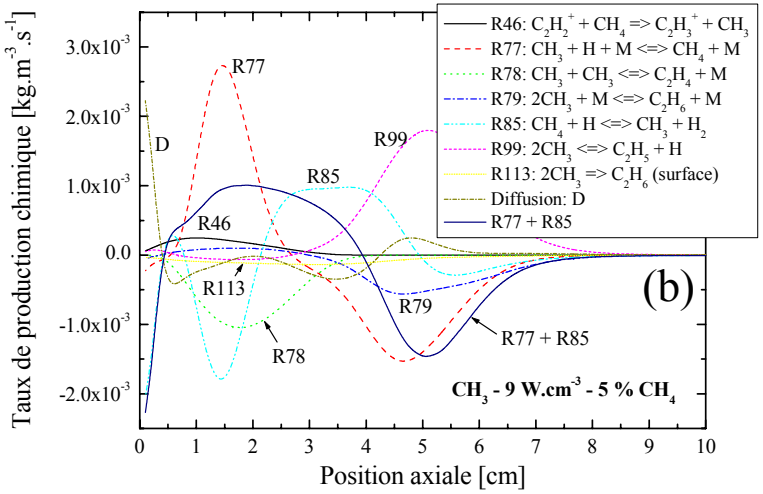
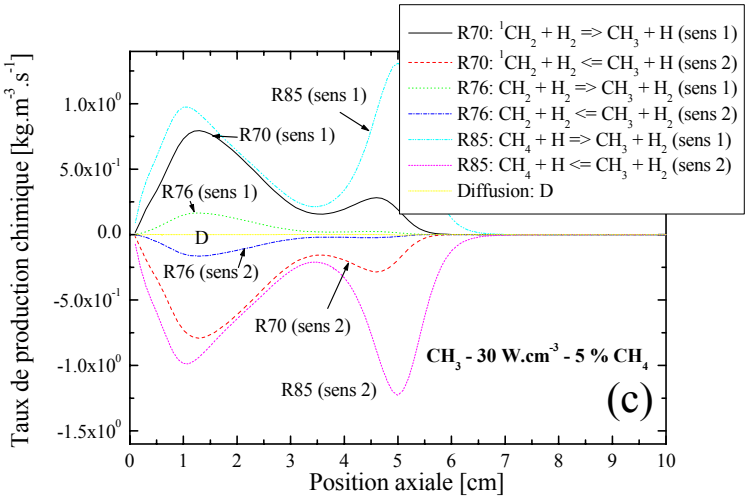
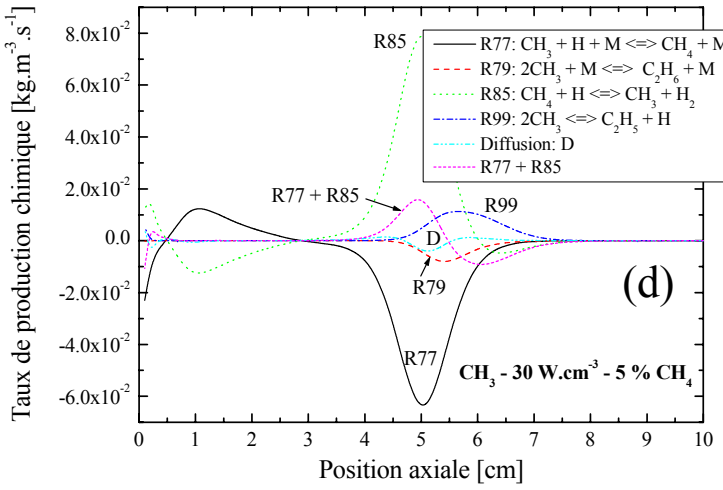
	Taux de production/consommation	Bilan net
9 W.cm^{-3}		
30 W.cm^{-3}		

Figure IV-20 : Bilan réactionnel majoritaire pour **CH_3** – Code axial
Bilan des réactions individuelles : [(a) : 9 W.cm^{-3} ; (c) : 30 W.cm^{-3}]
Bilan prenant en compte les réactions réversibles : [(b) : 9 W.cm^{-3} ; (d) : 30 W.cm^{-3}]

IV.5.2.3. Bilan réactionnel de l'acétylène

L'acétylène est l'espèce carbonée majoritaire dans le réacteur, à faible comme à forte densité de puissance, et présente un équilibre partiel avec le radical C_2H, via la réaction R_{90} : $C_2H + H_2 \leftrightarrow C_2H_2 + H$ (Figure IV-21-a et -c).

Les réactions de conversion du méthane vers l'acétylène impliquent, en bout de chaîne chimique, le radical C_2H_3, qui est très important dans la formation de C_2H_2. Ainsi, à 9 $W.cm^{-3}$, dans la zone de décharge (chaude), l'acétylène et l'hydrogène atomique sont produits par des processus de dé-hydrogénation de C_2H_3, comme le montre la somme des réactions R_{93} ($C_2H_2 + H + M \leftrightarrow C_2H_3 + M$) et R_{94} ($C_2H_3 + H \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$) présentée sur le bilan réactionnel de la Figure IV-21-b (voir aussi l'Annexe IV- 8). L'équilibre de la réaction R_{90} est également déplacé dans le sens 1, mais son efficacité est atténuée par la dissociation électronique de l'acétylène, conduisant à la formation du radical C_2H par la réaction R_{24} (voir la somme $R_{24} + R_{90}$). Une autre réaction électronique a lieu dans la décharge, et il s'agit de l'ionisation de C_2H_2 (formation de $C_2H_2^+$ par la réaction R_{25}).

Hors de la décharge, dans les zones de températures plus froides, le radical C_2H_3 joue le rôle important de passerelle entre l'acétylène et l'éthylène. C_2H_3 est produit à partir de C_2H_2 (voir $R_{93} + R_{94}$ sur la Figure IV-21-b), dans une zone située entre z = 4 et 7 cm, ainsi que dans la couche limite près du substrat.

Les flux de diffusion sont inverses de ceux observés pour le méthane, et vont de la zone de formation (le plasma) vers les régions de plus faible densités (hors de la décharge).

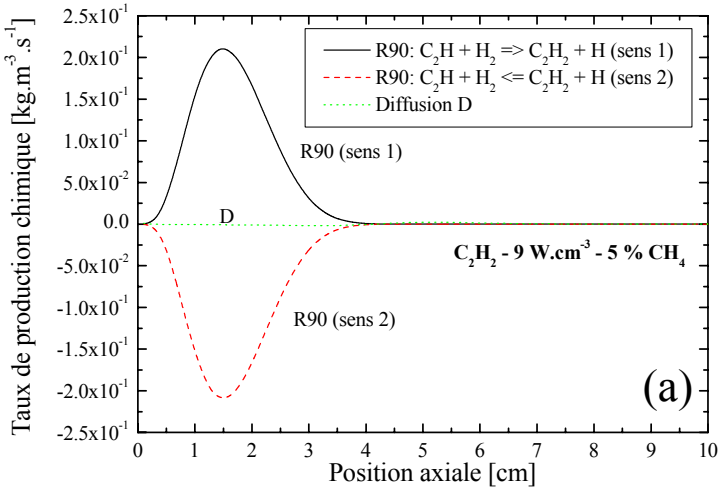
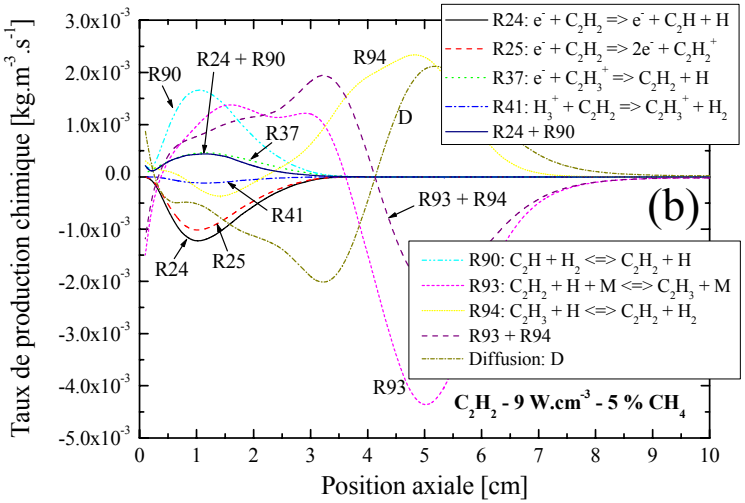
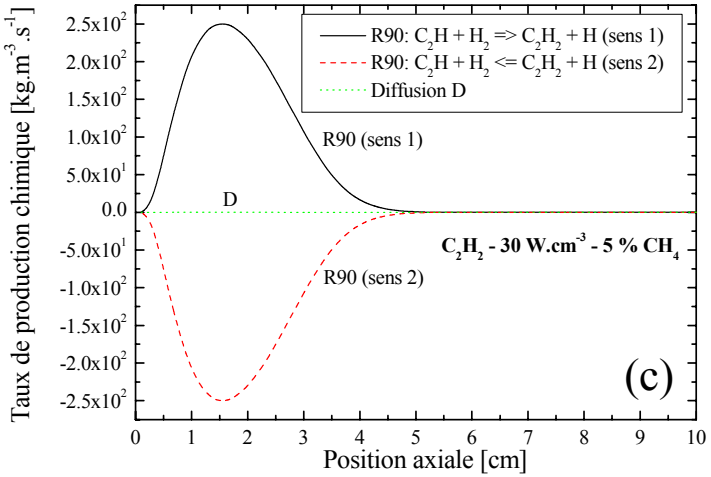
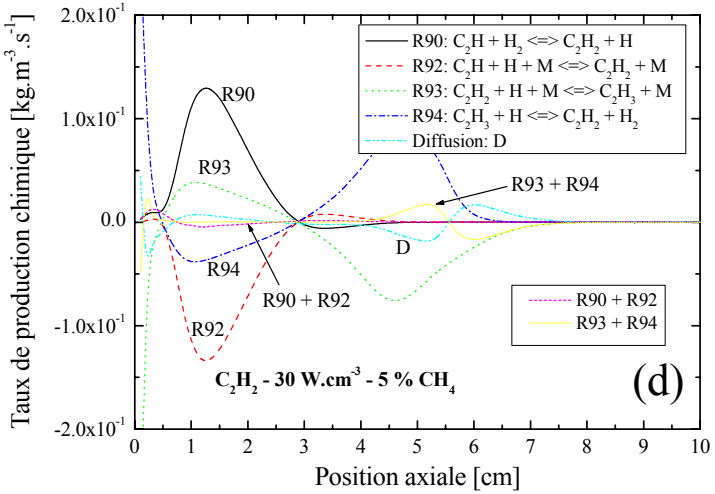
	Taux de production/consommation	Bilan net
9 W.cm^{-3}		
30 W.cm^{-3}		

Figure IV-21 : Bilan réactionnel majoritaire pour **C_2H_2** – Code axial
Bilan des réactions individuelles : [(a) : 9 W.cm^{-3} ; (c) : 30 W.cm^{-3}]
Bilan prenant en compte les réactions réversibles : [(b) : 9 W.cm^{-3} ; (d) : 30 W.cm^{-3}]

IV.5.3. Analyse de la cinétique réactionnelle des décharges produites au sein du réacteur en cloche (en volume)

Nous présentons maintenant les schémas réactionnels de nos décharges H_2/CH_4 (95:5) à 9 et 30 W.cm^{-3} dans le réacteur en cloche. Seules les réactions considérées comme majoritaires au vu de l'analyse des bilans réactionnels effectuée ci-dessus, espèce par espèce, ont été représentées. On peut trouver dans la littérature d'autres exemples de tels schémas, dans différents types de réacteurs micro-ondes : basse pression à onde de surface en H_2/CH_4 [Röpcke-2001], tubulaire à 25 mbar/800 W [Koemtzopoulos-1993], cavités à basse densité de puissance en mélange H_2/CH_4 [Hsu-1992, Lang-1994, McMaster-1995] ou H_2/CO_2 [Petherbridge-2001], … Ces schémas reposent principalement sur l'étude de la chimie des neutres.

Les schémas proposés ci-dessous décrivent la physico-chimie de la décharge au sein du réacteur en cloche, et ne prétendent pas avoir un caractère universel pour l'ensemble des procédés de dépôt de diamant assisté par plasma. L'originalité du travail repose principalement sur le fait qu'en même temps d'être un réacteur d'étude et de diagnostic de décharges micro-ondes, le réacteur en cloche est une machine à produire des (bons) films de diamant. De tels dispositifs ne sont que rarement le but d'études plus fondamentales, pourtant nécessaires à la compréhension des phénomènes ayant lieu en phase gazeuse.

IV.5.3.1. Schéma cinétique d'un plasma H_2/CH_4 de dépôt de diamant à basse densité de puissance (9 W.cm^{-3})

La mise à l'équilibre des décharges H_2/CH_4 est un processus lent à 9 W.cm^{-3}. Ce phénomène a été reporté par différents auteurs, dans des procédés de dépôt de diamant [voir par exemple Lang-1994] ou dans des études plus fondamentales traitant de la conversion du méthane en hydrocarbures plus lourds [voir par exemple Heintze-2002a et b].

Nous présentons sur la Figure IV-22-a l'évolution temporelle de la température d'une décharge H_2/CH_4 (95:5) à 9 W.cm^{-3}, au centre du plasma (z = 1.5 cm), calculée à l'aide du code axial. La température commence à augmenter légèrement après 100 µs, croît très rapidement autour d'1 ms, et atteint un état stationnaire après environ 3 ms (T_g = 2350 K). Par ailleurs, la dissociation du méthane ne commence significativement qu'après 1 ms, montrant l'importance des processus thermiques dans la décomposition du précurseur carboné, comme nous pouvons le constater sur la Figure IV-22-b.

Les radicaux méthyle et méthylène sont toutefois formés dès les premières micro-secondes après l'ignition de la décharge, en raison des dissociations électroniques du méthane qui sont efficaces à cette échelle temporelle (faible densité/forte température électronique). Le processus se poursuit ensuite par des processus de dé-hydrogénation successifs ($CH_4 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_2$), qui requièrent une quantité suffisante d'hydrogène atomique et une température supérieure à 1800/2000 K. Les hydrocarbures lourds (bi-carbonés) apparaissent tout d'abord avec C_2H_4 qui se forme dès 60 µs, puis C_2H_6 après 200 µs. Les radicaux C_2H_5 et C_2H_3, conduisent seulement en bout de chaîne chimique en C_2H_2, qui atteint son état stationnaire après 10 ms. La conversion chimique du méthane en acétylène est donc un processus lent, contrôlé par les processus thermiques ayant lieu dans la décharge. D'une manière générale, la majeure partie de la conversion du méthane a lieu entre 1 et 10 ms.

Nous proposons sur la Figure IV-23 un schéma réactionnel de la décharge à 9 $W.cm^{-3}$, qui synthétise l'analyse des bilans obtenus à l'état stationnaire espèce par espèce (après convergence du calcul). Pour le lecteur intéressé, les bilans réactionnels détaillés par espèces sont présentés en annexe du manuscrit. Si l'ensemble des espèces carbonées stables a été représenté (y compris les espèces présentes en faibles proportions : C, CH, C_2), seuls les ions majoritaires ont été reportés. Les réactions majoritaires y sont reportées en flèches grasses.

Il ressort de ce schéma que la cinétique réactionnelle de la décharge est majoritairement gouvernée par les réactions d'équilibre partiel $CH_x + H \leftrightarrow CH_{x-1} + H_2$ pour les espèces mono-carbonées et $C_2H_y + H \leftrightarrow C_2H_{y-1} + H_2$ pour les espèces bi-carbonées. Comme cela a été montré préalablement au laboratoire, les processus chimiques dans la décharge sont locaux et gouvernés par la température du gaz et la fraction molaire d'hydrogène atomique en un point donné du réacteur [Hassouni-1998]. Les phénomènes de transport par diffusion sont surtout importants pour les espèces hydrogénées (H en particulier).

L'Annexe IV- 1 (CH_4) met en évidence un déplacement de l'équilibre dans le sens de la production d'hydrogène atomique, là où la température de gaz est la plus élevée (> 2000 K). A l'inverse, au dessus de la décharge, ainsi qu'à proximité du substrat, l'hydrogène atomique est consommé en raison de la baisse de température, qui conduit à une re-formation de CH_4 à partir de CH_3. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus préalablement au laboratoire [Gicquel-2000, Cappelli-2000].

La Figure IV-23 met également en avant le rôle de passerelle vers les espèces bi-carbonées joué par le radical méthyle. CH_3 conduit en effet à la formation de C_2H_4 (Annexe IV- 9) et C_2H_6 (Annexe IV- 11), qui vont conduire par des processus de dé-hydrogénation successifs à la formation de l'acétylène, via les radicaux C_2H_5 (Annexe IV- 10) et C_2H_3 (Annexe IV- 8). Ces radicaux sont donc également très importants dans la cinétique réactionnelle de la

décharge. Il existe également des réactions liant les radicaux méthyle et méthylène, ainsi que CH et CH_4, qui conduisent à la formation d'éthylène.

La cinétique d'ionisation passe principalement par l'ionisation de l'acétylène pour donner $C_2H_2^+$ (Annexe IV- 12 et Annexe IV- 14). Ce dernier est rapidement converti en $C_2H_3^+$ (ion majoritaire) par réaction avec le méthane. Par transfert de charge avec C_2H_4, $C_2H_3^+$ conduira à son tour à la formation de $C_2H_5^+$. L'ion H_3^+, majoritaire en plasma d'hydrogène pur, est très fortement consommé par des transferts de charge dissociatifs sur des espèces carbonées (Annexe IV- 13) : CH_4 (qui donne CH_5^+) et C_2H_2 (qui donne $C_2H_3^+$).

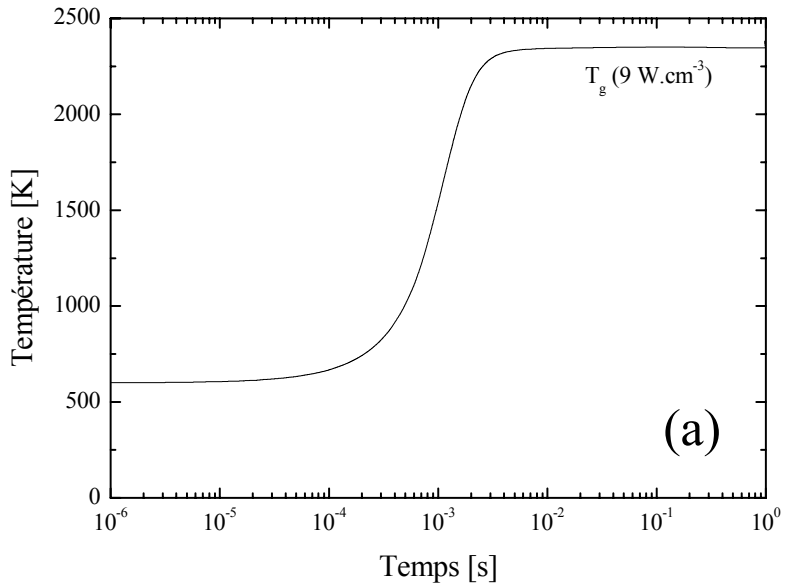
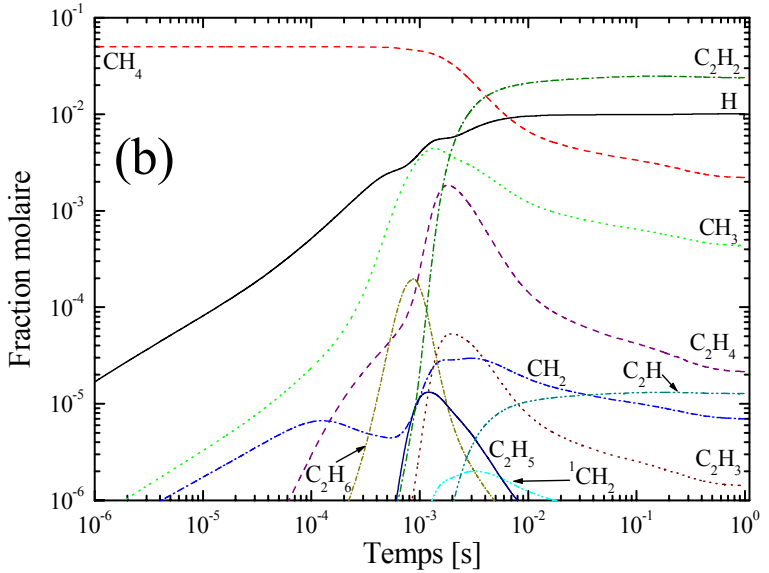
Température du gaz	**Fractions molaires**
	

Figure IV-22 : Evolution temporelle calculée par le code axial d'un mélange H_2/CH_4 (95:5) au centre de la décharge (z = 1.5 cm), à **9 W.cm^{-3}**
(a) Température du gaz
(b) Fraction molaire des espèces carbonées neutres et d'hydrogène atomique

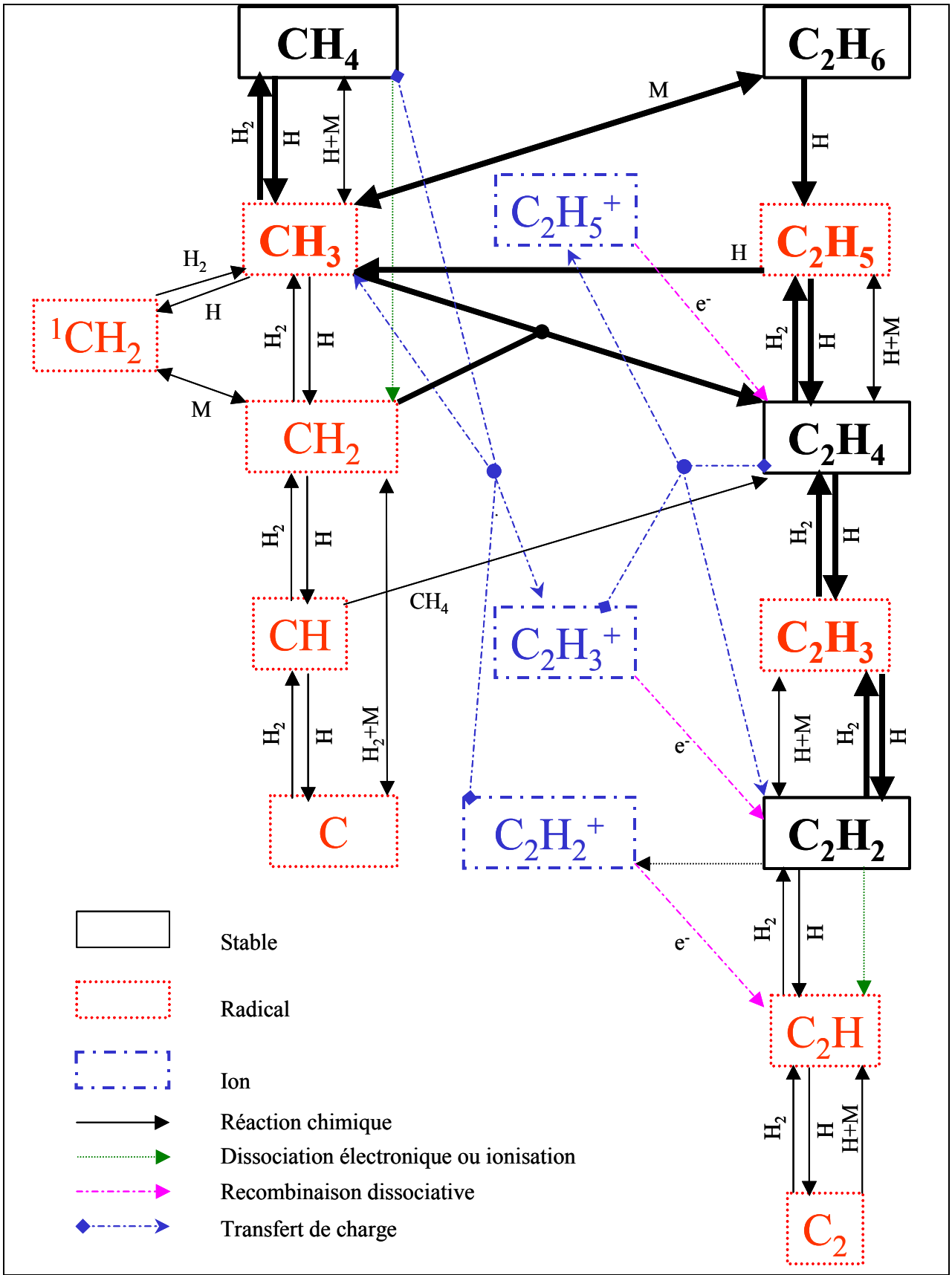


Figure IV-23 : Schéma réactionnel d'une décharge micro-onde de mélange H_2/CH_4 (95:5) dans un réacteur en cloche
Densité de puissance = **9 W.cm^{-3}**, p = 25 mbar, P = 600 W

IV.5.3.2. Schéma cinétique d'un plasma H_2/CH_4 de dépôt de diamant à forte densité de puissance (30 W.cm^{-3})

De la même manière qu'à 9 W.cm^{-3}, nous présentons sur la Figure IV-24-a l'évolution temporelle de la température d'un mélange H_2/CH_4 (95:5) à 30 W.cm^{-3}, au cœur du plasma (z = 1.5 cm). L'échelle temporelle est la même qu'à plus faible densité de puissance, puisque l'élévation de température se fait après environ 1 ms, pour converger à 3250 K.

En raison des températures et des pressions de gaz plus élevées, la dissociation de H_2 se fait par des processus purement thermiques. La production de H augmente très rapidement dès que T_g devient assez élevée, *i.e.* après 1 ms (Figure IV-24-b). Cette brusque présence d'hydrogène accélère l'ensemble de la chimie des hydrocarbures, qui a lieu presque intégralement entre 1 et 3 ms. Notons en particulier le cas du radical méthyle, dont la fraction molaire atteint un maximum après 2 ms ($X_{CH3} = 2\text{x}10^{-3}$), puis décroît très rapidement pour atteindre une valeur constante après 10 ms ($X_{CH3} = 10^{-4}$). D'une manière générale, l'ensemble du système atteint un état stationnaire après une dizaine de millisecondes.

Nous proposons sur la Figure IV-25 un schéma cinétique d'un plasma H_2/CH_4 (95:5) à 30 W.cm^{-3}, dans son état quasi-stationnaire. Comme à 9 W.cm^{-3}, les réactions d'équilibre $CH_x + H \leftrightarrow CH_{x-1} + H_2$ pour les espèces mono-carbonées et $C_2H_y + H \leftrightarrow C_2H_{y-1} + H_2$ pour les espèces bi-carbonées gouvernent la cinétique réactionnelle de la décharge. Les processus électroniques n'interviennent plus de manière significative que pour la formation de l'ion $C_2H_2^+$. Ce dernier suivra les mêmes chemins réactionnels qu'à 9 W.cm^{-3} (formation de $C_2H_5^+$ et surtout $C_2H_3^+$, qui est l'ion majoritaire).

Comme à 9 W.cm^{-3}, les radicaux jouent un rôle important dans la décharge. Le radical méthyle assure la transition vers les espèces à deux atomes de carbones. $^1CH_2$ intervient dans la production de CH_3 et CH, mais également CH_2. Le méthylène est produit en partie dans la décharge par dissociation de l'acétylène. C devient assez fortement présent dans la décharge et représente une des passerelles vers les espèces à deux atomes de carbone, via une réaction avec le radical méthyle. C et CH peuvent aussi conduire à la formation du dimère C_2. Les radicaux bi-carbonés occupent également un rôle important. Par rapport à 9 W.cm^{-3}, le radical C_2H devient significatif en raison de l'élévation de température de gaz (3200 K), et assure un équilibre entre C_2 et C_2H_2.

Le schéma réactionnel est globalement plus complexe à 30 qu'à 9 W.cm^{-3}, en raison des effets de pression (recombinaisons à trois corps) et de température (plus d'hydrogène atomique donc plus de réactivité chimique). Les passerelles sont plus nombreuses entre les espèces mono- et bi-carbonées.

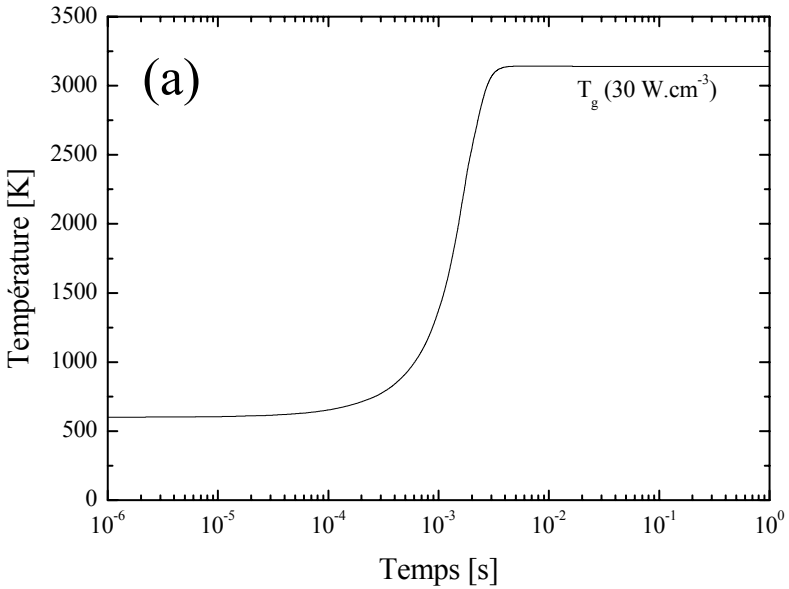
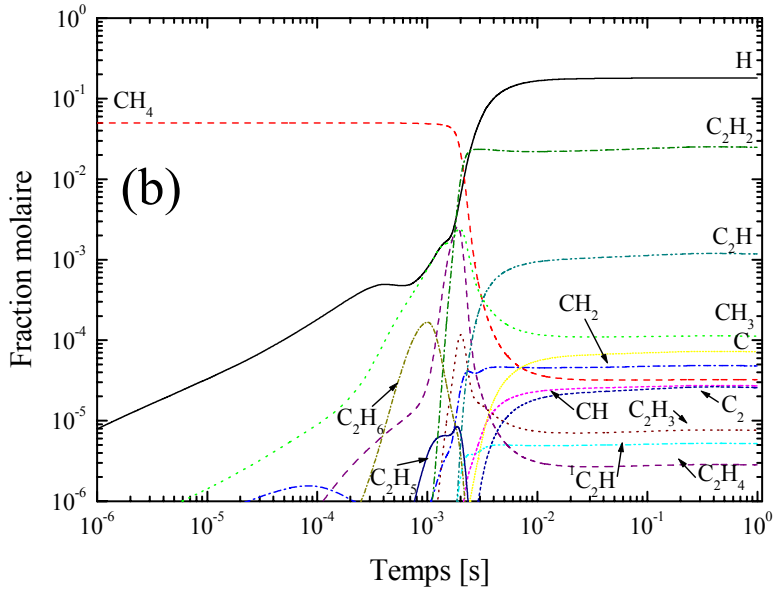
Température du gaz	Fractions molaires
	

Figure IV-24 : Evolution temporelle calculée par le code axial d'un mélange H_2/CH_4 (95:5) au centre de la décharge (z = 1.5 cm), à **30 W.cm^{-3}**
(a) Température du gaz
(b) Fraction molaire des espèces carbonées neutres et d'hydrogène atomique

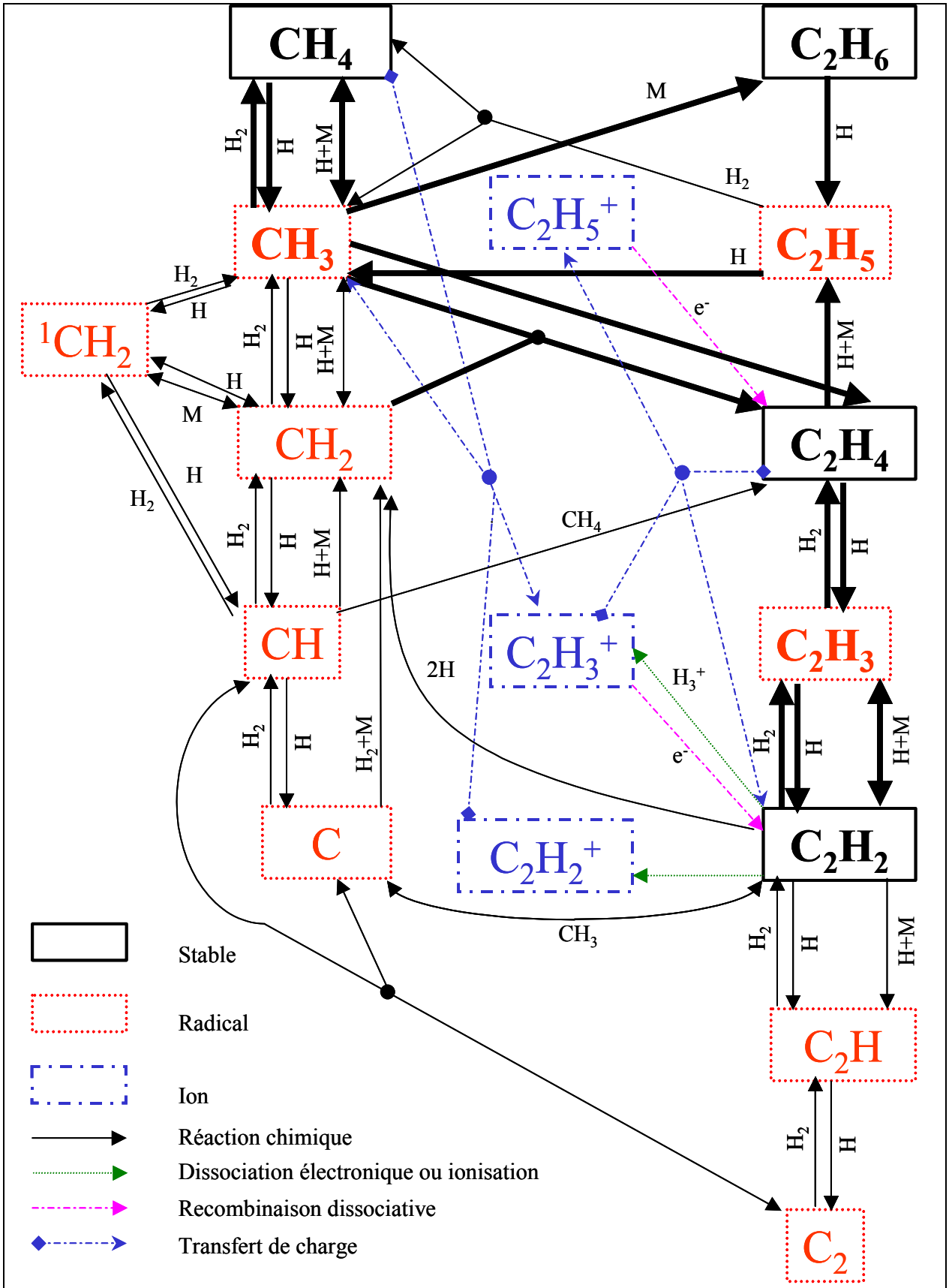
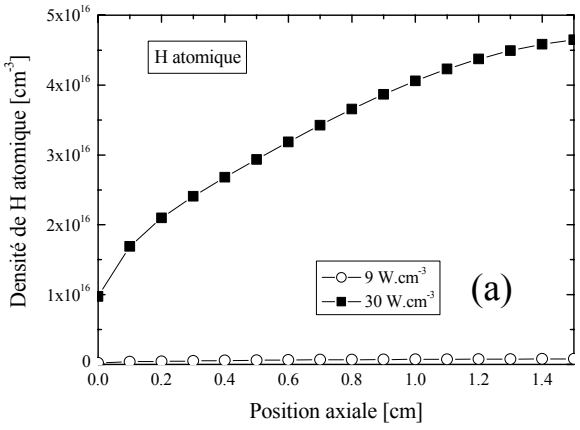


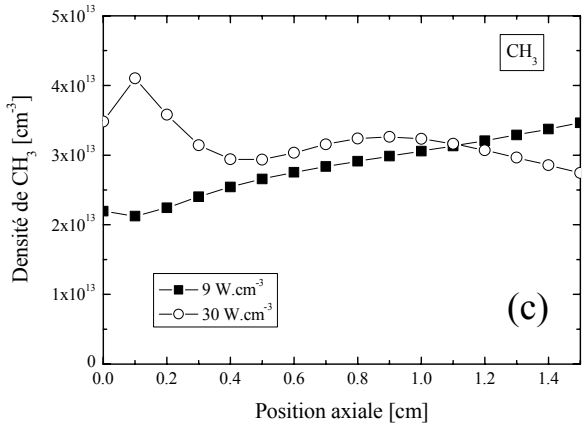
Figure IV-25 : Schéma réactionnel d'une décharge micro-onde de mélange H_2/CH_4 (95:5) dans un réacteur en cloche
Densité de puissance = 30 $W.cm^{-3}$, p = 110 mbar, P = 2 kW

IV.5.4. Analyse du procédé de dépôt à l'interface plasma/surface

Le modèle thermo-chimique ayant été validé, nous avons utilisé le code axial qui permet de décrire plus précisément la couche limite près du substrat, pour z < 1.5 cm. L'amélioration du procédé de dépôt de diamant passe par l'optimisation des concentrations des espèces clés H et CH_3 près de la surface. L'hydrogène atomique est créé en volume, et la cinétique réactionnelle est avant tout contrôlée par la température du gaz, qui doit être suffisamment élevée (> 3000 K, voir la Figure IV-26-b) pour assurer une dissociation efficace de l'hydrogène moléculaire. Ensuite l'hydrogène atomique diffuse vers la surface. La concentration de H à la surface de diamant est donc gouvernée par le terme source en volume et les flux de diffusion à la surface du diamant (Figure IV-26-a).

Le radical méthyle se forme principalement dans la couche limite, lorsque la température est voisine de 2000 K. Nous pouvons ainsi constater qu'à 9 $W.cm^{-3}$, le maximum de CH_3 est localisé au centre du plasma, alors qu'à 30 $W.cm^{-3}$, ce maximum est fortement décalé vers la surface (Figure IV-26-c). La concentration du radical méthyle à la surface est gouvernée par les gradients de T_g et de H, qui doivent être les plus abruptes possibles, ce qui implique un régime de fonctionnement à forte densité de puissance.





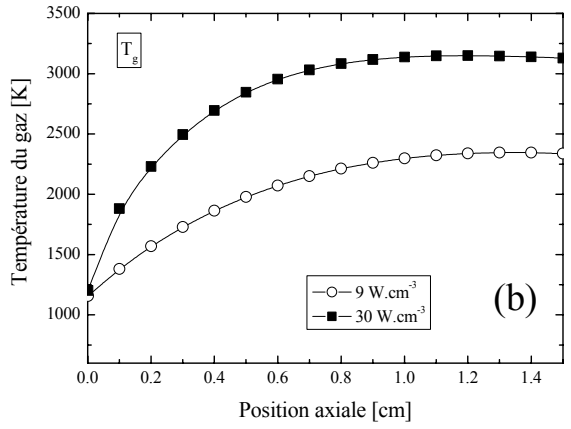


Figure IV-26 : Profils axiaux calculés à 9 et 30 W.cm^{-3}, dans la couche limite à proximité de la surface (z < 1.5 cm)
(a) Densité calculée de H atomique
(b) Température de gaz calculée
(c) Densité de CH_3 calculée

IV.5.5. Amélioration du procédé de dépôt : intérêt du régime pulsé

IV.5.5.1. Intérêt du mode pulsé pour le dépôt de diamant

Une température de gaz importante est à l'origine d'un transfert de chaleur conséquent vers les parois du réacteur et le substrat, qui induit un échauffement de l'ensemble du dispositif. Cette augmentation de température des surfaces, en particulier les parois métalliques ou en quartz, est un handicap pour le procédé de dépôt car les probabilités de recombinaison d'espèces comme H et CH_3 augmentent avec la température. Leur consommation sur la cloche en quartz est un facteur limitant à la concentration maximale pouvant être atteinte près de la surface de diamant en croissance. Ainsi, une température élevée est une source d'usure pour le réacteur, puisqu'un temps de dépôt de plusieurs jours voire plusieurs semaines est nécessaire pour réaliser un film de 100 µm et plus d'épaisseur.

Ces inconvénients peuvent être évités en utilisant des décharges impulsionnelles, avec une forte puissance crête pendant le pulse mais un faible rapport cyclique. Ce dernier est défini comme le rapport de la durée sur la période du pulse. L'idée sous-jacente est d'atteindre des températures de gaz suffisamment élevées pendant suffisamment longtemps durant le pulse pour assurer une dissociation thermique de l'hydrogène (donc une forte densité de puissance), tout en conservant une puissance moyenne modérée sur l'ensemble de la période. En effet, l'échauffement des parois du réacteur est surtout sensible à la puissance moyenne, pour des raisons d'inertie thermique.

Les premières études publiées dans des décharges pulsées H_2/CH_4 utilisées pour le dépôt de diamant ont été effectuées pour une puissance crête de 570 W et une fréquence de 5 kHz par Laimer *et al.* [Laimer-1994a et b], qui ont parallèlement utilisé la spectroscopie d'émission comme outil de diagnostic. Ces auteurs ont constaté une très forte augmentation du rapport actinométrique $I(H_\alpha)/I(Ar_{750nm})$, indiquant une forte augmentation de la densité d'hydrogène atomique en mode impulsionnel. Aucune amélioration de la qualité du dépôt n'a par contre été notée par rapport au mode continu. Néanmoins, de nombreuses autres études arrivent à une conclusion différente, en montrant une nette augmentation des spectres Raman des films obtenus en pulsé [Ring-1995, Chatei-1997, Poucques-2001]. Mankelevich *et al.* sont parvenus à des vitesses de dépôt trois fois plus rapides en mode pulsé que continu, dans une décharge DC pulsée moyenne pression [Mankelevich-1996]. Des vitesses de croissance très encourageantes ont également été obtenues dans un réacteur micro-onde [Gicquel-2003b].

IV.5.5.2. Etude du réacteur en cloche en mode impusionnel à l'aide d'un modèle thermo-chimique 0 D

Un code 0 D instationnaire a été présenté au chapitre III : la particularité du mode pulsé réside dans l'utilisation d'une densité de puissance variable, établie à partir de mesures résolues en temps du volume du plasma, à l'aide d'une caméra rapide [Duten-2000]. Nous avons notamment étudié l'effet du mode pulsé sur les concentrations d'hydrogène atomique et du radical méthyle. Trois conditions de régime pulsé différentes ont été testées, en gardant une puissance moyenne injectée constante de 600 W sur une période de 20 ms. Cela correspond respectivement à des rapports cycliques de 30, 50 et 70 %, des puissances crêtes de 2 kW, 1.2 kW et 850 W, des pressions de 110, 52 et 32 mbar, des densités de puissance de 30, 17 et 13 $W.cm^{-3}$, et des durée hors pulse de 6, 10 et 14 ms.

La Figure IV-27-a représente la densité d'hydrogène atomique dans les trois conditions testées. Les valeurs maximales augmentent fortement (de 10^{15} à $1.8x10^{16}$ cm^{-3}) lorsque le rapport cyclique diminue (de 70 à 30 %). Cette variation de densité correspond à une augmentation d'un facteur trois de la fraction molaire de H, consécutif à une efficacité accrue

de la dissociation d'hydrogène moléculaire à faible rapport cyclique. Cette augmentation est due à un accroissement de la température du gaz durant le pulse lorsque le rapport cyclique est réduit, mais la puissance crête augmentée (Figure IV-27-b). Pour un rapport cyclique de 30 %, la température du gaz dépasse nettement 2700 K durant une partie non négligeable du pulse. Les processus de dissociation thermique de H_2 deviennent alors majoritaires, provoquant une forte augmentation de la production d'hydrogène atomique. Pour un rapport cyclique de 70 %, la température de gaz plafonne à 2250 K, et la dissociation thermique de H_2 devient négligeable au profit de la dissociation électronique, nettement moins prolifique en terme de production d'atomes d'hydrogène.

Nous montrons sur la Figure IV-27-c que la variation de densité de CH_3 avec le rapport cyclique évolue comme H, à ceci près qu'il est produit plus rapidement que ce dernier en raison des profils temporels de T_g. La concentration du radical méthyle augmente d'un facteur cinq lorsque le rapport cyclique varie de 70 à 30 %. Ceci se comprend car un milieu riche en hydrogène atomique favorise grandement les réactions de production de CH_3 par des processus de dé-hydrogénation du méthane au travers notamment de la réaction R_{85} ($CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$). La forte augmentation de la constante de cette réaction avec la température et la densité d'hydrogène atomique explique le comportement de CH_3 à faible rapport cyclique. Il faut néanmoins noter qu'à des températures supérieures à 2400 K, le radical méthyle est dissocié au profit d'espèces comme CH_2, au travers d'une réaction comme $CH_3 + H \rightarrow CH_2 + H_2$. Ainsi, une température de décharge optimale pour la production de CH_3 se situe dans la gamme 1800-2400 K. Au dessus, la conversion $CH_3 \rightarrow CH_2$ domine la dissociation $CH_4 \rightarrow CH_3$. Ceci explique que la densité de CH_3 augmente rapidement, atteint un maximum, puis décroît avant la fin du pulse, pour un rapport cyclique de 30 %, bien que la température continue à augmenter pendant les deux premières millisecondes.

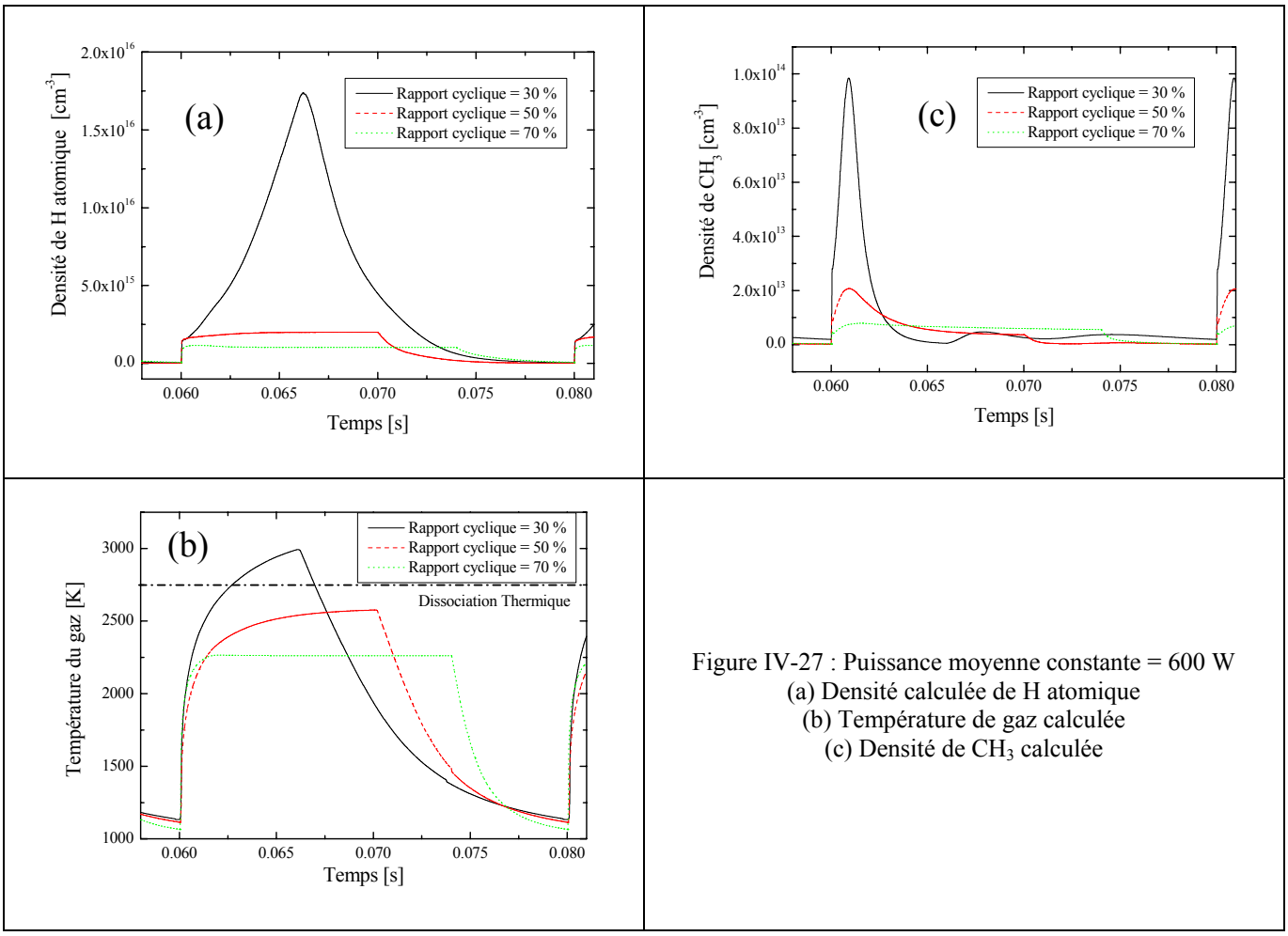


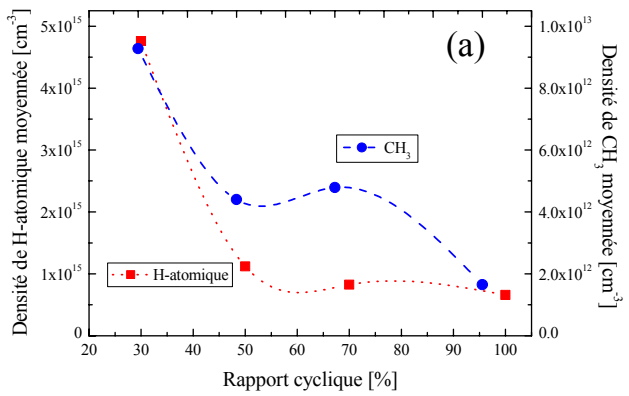
Figure IV-27 : Puissance moyenne constante = 600 W
(a) Densité calculée de H atomique
(b) Température de gaz calculée
(c) Densité de CH_3 calculée

Les résultats obtenus avec le code 0 D sont cohérents avec ceux de l'évolution temporelle du code 1 D axial en z = 1.5 cm, à 9 W.cm^{-3} (Figure IV-22) et 30 W.cm^{-3} (Figure IV-24). Le résultat le plus intéressant pour l'optimisation du procédé concerne le maximum de fraction molaire de CH_3 qui est obtenu après 1 ms, avant de décroître fortement. La modélisation peut permettre de choisir de manière pertinente les rapports cycliques à utiliser, de manière à laisser la dissociation du méthane et de l'hydrogène moléculaire se dérouler (échelle caractéristique de la milliseconde), sans atteindre des durées de pulses trop longues qui feraient perdre l'avantage de la gestion de la thermique du mode pulsé.

Les paramètres principaux au bon déroulement du procédé de dépôt de diamant sont également les valeurs moyennes des espèces clés durant l'ensemble de la période, et non pas uniquement les valeurs maximales atteintes pendant le temps d'exposition du substrat au plasma. La Figure IV-28-a présente les valeurs moyennées des concentrations de H et CH_3. Pour les longs rapports cycliques (typiquement supérieur à 50 %), la différence entre mode continu et pulsé est insignifiante, alors que pour les courts rapports cycliques (30 %), les densités moyennées de H et CH_3 croissent toutes deux, ce qui est évidemment intéressant pour

le procédé de dépôt, en particulier pour favoriser une croissance rapide de diamant de bonne qualité.

La Figure IV-28-b montre des mesures moyennées de rapport actinométrique $I(H_\alpha)/I(Ar_{750nm})$ en fonction du rapport cyclique pour une puissance moyenne injectée durant le pulse de 1 kW. Le détail de la méthode et sa validation ont été discuté par Gicquel *et al.* [Gicquel-1998]. Un comportement qualitatif similaire de celui obtenu par le code 0 D est observé, avec une augmentation relative de l'intensité du signal pour les faibles rapports cycliques.



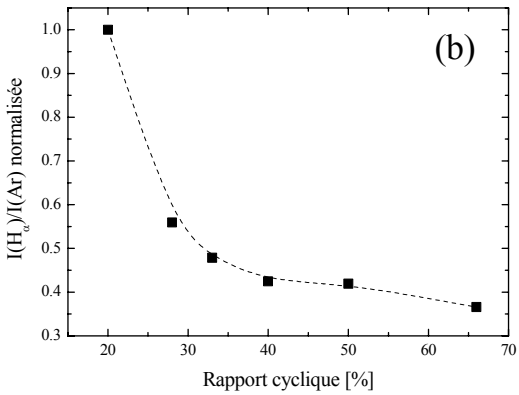


Figure IV-28 :
(a) Densité moyennée sur une période d'hydrogène atomique et CH_3 (puissance moyenne constante = 600 W)
(b) Rapport actinométrique $I(H_\alpha)/I(Ar_{750nm})$ obtenu avec 2 % d'Argon, à 1 kW crête

Bien entendu, les résultats de simulation présentés ci-dessus n'ont pas été validés expérimentalement par des mesures résolues en temps sur les densités d'hydrocarbures. Toutefois, le travail effectué en mode continu, et le bon accord sur les variations de H permettent une certaine confiance.

Nous n'avons pas pu utiliser l'absorption laser par diodes laser IR, en raison du trop faible signal d'absorption sur des échelles de temps inférieures à la milliseconde. Toutefois, des progrès importants sont actuellement réalisés. De nouvelles sources émettant dans l'infrarouge moyen (là où absorbe CH_3) sont actuellement en cours de développement. Il s'agit de Lasers à Cascade Quantique (QCL). Associé à une technique d'absorption intra-cavité (CRDS), ces nouvelles sources IR, beaucoup plus puissantes que les diodes actuellement utilisées, ouvrent la voie à des études détaillées de la cinétique réactionnelle de décharges pulsées d'hydrocarbures, à des échelles temporelles inférieures à la microsecondes, même pour des espèces présentes en très faibles fractions molaires [Nelson-2002, Röpcke-2003].

IV.6. Conclusion

Ce chapitre a porté d'une part sur la validation expérimentale du modèle décrivant les décharges H_2/CH_4 utilisées pour le dépôt de diamant, et d'autre part sur l'analyse des phénomènes physico-chimiques se déroulant dans le plasma et à l'interface plasma/surface, dans une large gamme de conditions expérimentales.

Après avoir établi la cohérence entre les codes axial et radial développés au laboratoire, nous avons utilisé : (i) le code radial pour calculer les moyennes des profils radiaux des concentrations des différentes espèces carbonées et nous les avons comparées aux mesures IR intégrées sur le chemin optique, et (ii) le code axial pour analyser les processus dans le plasma et à l'interface plasma/surface et pour proposer un schéma réactionnel qui dépend des conditions de puissance couplée au plasma.

Les densités des espèces stables CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, ainsi que du radical CH_3 ont été mesurées pour la première fois à notre connaissance dans un réacteur micro-onde de dépôt de diamant, jusqu'à des pressions de 110 mbar et des puissances de 2 kW. Un accord modèle/expérience satisfaisant a été obtenu dans des conditions expérimentales très différentes, et une étude paramétrique a été menée (puissance micro-onde, pourcentage de méthane). L'accord est en particulier bon sur le radical méthyle, alors que jusqu'à présent un ordre de grandeur de différence avait été constaté. Les résultats montrent que le désaccord provenait d'un manque de précision des données de base à haute température (coefficients thermodynamiques, coefficients de transport, vitesses de réactions). Les codes axial et radial nous ont permis en particulier de confirmer la forte non-uniformité spatiale des distributions d'espèces carbonées dans le réacteur. Les gradients de concentrations dépendent avant tout des profils de température de gaz, et sont d'autant plus importants que la densité de puissance est élevée. Ainsi, une espèce telle que C_2H_6 voit sa fraction molaire augmenter de près de six ordres de grandeur entre le centre de la décharge à 30 $W.cm^{-3}$ (T_g = 3250 K) et la surface de la cloche en quartz (T_g = 600 K). Les outils de simulation ont donc été validés par absorption IR durant cette thèse sur cinq espèces carbonées. Ils peuvent être utilisés pour décrire la cinétique réactionnelle de la décharge, en particulier en prenant compte des espèces non accessibles à l'expérience.

En nous reposant sur la validation du modèle physico-chimique de la décharge en mélange H_2/CH_4, nous avons utilisé le code axial qui décrit assez précisément les couches limites à l'interface plasma/surface, pour analyser les processus majoritaires en fonction de la densité de puissance couplée au plasma.

A basse densité de puissance, alors que la dissociation de l'hydrogène moléculaire est principalement due à des collisions électroniques, la dissociation du méthane est contrôlée par les processus collisionnels lourds/lourds, eux mêmes contrôlés par la température du gaz. Tant

que le gaz n'a pas atteint un état stationnaire (après 1 ms), le méthane n'est presque pas consommé. L'essentiel de la chimie de la décharge a lieu entre 1 et 10 ms, et repose sur des équilibres partiels du type $CH_x + H \leftrightarrow CH_{x-1} + H_2$ et $C_2H_y + H \leftrightarrow C_2H_{y-1} + H_2$, dont les sens sont déplacés dans les sens 1 ou 2 suivant la température de la décharge (au maximum de 2350 K à 9 $W.cm^{-3}$). La concentration des espèces carbonées est contrôlée par la fraction molaire d'hydrogène atomique et la température du gaz.

Le modèle développé au cours de cette thèse permet de simuler une forte densité de puissance (30 $W.cm^{-3}$), ce qui est une amélioration importante des outils de modélisation disponibles au laboratoire. Les processus de dissociation thermique de l'hydrogène moléculaire deviennent largement majoritaires par rapport à la dissociation électronique (et ce dès 15 $W.cm^{-3}$). La fraction molaire d'hydrogène atomique devient conséquente, et atteint 0.16 à 30 $W.cm^{-3}$ (contre environ 1% à 9 $W.cm^{-3}$). Si les équilibres partiels décrits à basse densité de puissance pour la chimie des hydrocarbures sont toujours valables, la température de gaz élevée (3250 K) accélère considérablement la cinétique réactionnelle, et la décharge atteint un état stationnaire en moins de 3 ms. Les équilibres partiels sont fortement déplacés, et en particulier le radical méthyle est totalement dissocié dans le cœur du plasma.

D'une manière générale, nous avons également confirmé l'importance dans la cinétique réactionnelle des radicaux CH_3, C_2H_3 et C_2H_5, en fonction de la densité de puissance. Le radical méthyle, en plus d'être le précurseur supposé de la croissance de films de diamant, est également une espèce clé dans la chimie en volume de la décharge, car il joue le rôle de passerelle entre les espèces mono-carbonées et les espèces bi-carbonées. Les radicaux C_2H_5 et C_2H_3 jouent le rôle de pivot chimique entre respectivement l'éthane et l'éthylène, et l'éthylène et l'acétylène, qui est l'espèce majoritaire de la décharge.

Nous avons également confirmé que la concentration du radical méthyle à la surface est gouvernée par les gradients de T_g et de H, qui doivent être les plus abruptes possibles, ce qui implique un régime de fonctionnement à forte densité de puissance. Nous avons enfin montré qu'il est possible de jouer sur le cycle en régime pulsé pour augmenter à la fois les densités de H et CH_3, tout en contrôlant les échanges thermiques entre le plasma et les parois du réacteur.

Ce travail pourrait se poursuivre en particulier par une étude couplée modélisation/diagnostic du régime de fonctionnement pulsé du réacteur. En adaptant les codes 1 D développés au cours de cette thèse au mode impulsionnel, ce qui requiert *a priori* simplement comme paramètre d'entrée un profil résolu en temps de densité de puissance, nous devrions obtenir les variations spatio-temporelles des espèces au cours du procédé de dépôt. Ces codes pourraient être validés à l'aide des nouveaux outils de diagnostic IR très précis en temps actuellement en cours de mise au point, associant les Lasers à Cascades Quantiques et l'absorption intra-cavité (CRDS).

Chapitre V :

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES PLASMAS MICRO-ONDES $Ar/H_2/CH_4$ UTILISES POUR LE DEPOT DE DIAMANT NANO-CRISTALLIN

V. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES PLASMAS MICRO-ONDES $AR/H_2/CH_4$ UTILISES POUR LE DEPOT DE DIAMANT NANO-CRISTALLIN

V.1. Introduction

Une grande partie de notre travail a porté sur l'étude de décharges micro-ondes H_2/CH_4 utilisées pour le dépôt de diamant mono- ou poly-cristallin. Cette thématique a débuté au laboratoire en 1990, car jusque-là très peu d'étude de la phase plasma proprement dite avait été mené, la majeure partie des équipes de recherche ayant mené des études sur la croissance de films de diamant poly-cristallin.

Parallèlement à ce travail, un autre travail de thèse initié en 2000 au laboratoire par F. Silva et A. Gicquel, était poursuivi par F. Mohasseb sous la direction de K. Hassouni et F. Bénédic, sur la croissance de films de diamant nano-cristallin assisté par plasmas micro-ondes $Ar/H_2/CH_4$. Cette forme particulière de diamant, qui a été obtenue pour la première fois par D. Gruen en 1994 [Gruen-1994], fait l'objet d'attentions particulières en raison de sa très faible rugosité de surface. Toutefois, très peu d'informations sont disponibles sur des paramètres de la phase gazeuse, en particulier la température du gaz ou la concentration des espèces carbonées.

Notre travail mené en collaboration étroite avec F. Bénédic, K. Hassouni et F. Mohasseb, a été d'apporter un éclairage sur la caractérisation spectroscopique de ces décharges, avec les techniques appliquées précédemment sur les plasmas H_2/CH_4. Nous avons ainsi réalisé différentes séries d'expériences de spectroscopie d'émission et d'absorption large bande visible et UV, afin de mieux comprendre la physico-chimie de ces décharges utilisées pour le dépôt de diamant nano-cristallin.

Nous présenterons dans un premier paragraphe quelques généralités sur ce matériau et ses applications potentielles, et situerons notre problématique.

Nous développerons ensuite les techniques optiques mises en œuvre pour l'obtention des températures et des densités d'espèces importantes pour le procédé de dépôt. Il sera

notamment abondamment question du dimère C_2, espèce probablement clé dans la croissance de films de diamant nano-cristallin.

L'ensemble des résultats sera discuté dans un dernier paragraphe.

V.2. Généralités sur la synthèse de diamant nano-cristallin

V.2.1. Effet de l'incorporation d'un gaz rare (Argon) dans les décharges H_2/CH_4

Le diamant synthétique présente de nombreuses qualités telles qu'une grande dureté, une transparence optique dans une large gamme de longueur d'onde, une bonne conductivité thermique, etc. L'obtention et l'optimisation de ces propriétés requièrent notamment un contrôle de la structure cristalline des films déposés. La maîtrise de la microstructure des films peut être obtenue par le contrôle de la forme et de l'orientation des cristaux, c'est-à-dire de la texture des films poly-cristallins [Silva-1999]. Dans cette mouvance, D. Gruen et son groupe se sont intéressés à l'influence de l'ajout d'un gaz rare (l'argon) sur la texture des films. Ils ont alors montré qu'il est possible de contrôler la taille des cristaux de diamant, avec un passage d'une échelle micrométrique à une échelle nanométrique [Gruen-1994], en conservant un certain nombre de propriétés du diamant poly-cristallin. Une telle modification peut être obtenue en changeant fortement la composition chimique du mélange plasmagène, avec une forte proportion d'argon.

L'idée sous-jacente était de limiter, voire d'annihiler le rôle de l'hydrogène atomique dans le procédé de dépôt [Jiao-1998]. Dans les décharges H_2/CH_4, H est en effet un élément fondamental dans la croissance de films de diamant. Ainsi, l'abstraction d'un atome d'hydrogène du précurseur CH_4 conduit à la formation du radical méthyle CH_3 qui s'adsorbe sur un site carboné dont la liaison pendante a été libérée préalablement par un processus de recombinaison hétérogène d'un atome H en volume avec un atome H sur la surface. De nouvelles abstractions de H permettent d'incorporer totalement dans le réseau cristallin l'atome de carbone de CH_3 [Angus-1988]. L'hydrogène atomique joue également un rôle important dans l'élimination des phases graphitiques thermodynamiquement plus stables que le diamant, mais dont la gravure par l'hydrogène atomique est très efficace, typiquement mille fois plus rapide que pour le diamant [Angus-1968, Vietzke-1991].

De plus, le dépôt de films de diamant poly-cristallin assisté par plasmas H_2/CH_4 se fait généralement selon le modèle de van der Drift [van der Drift-1967], qui propose un principe

de croissance colonnaire suivant une direction privilégiée. Ce modèle établit que seuls les cristaux dont la direction de plus forte croissance est orientée suivant la normale à la surface pourront se développer. Les autres cristaux désorientés disparaissent peu à peu de la surface du film. De ce fait, plus le film s'épaissit, plus la taille des grains augmente, ce qui provoque inexorablement une augmentation de la rugosité de surface. L'hydrogène atomique a ici pour effet de supprimer les processus de nucléation secondaire, c'est-à-dire l'apparition de germes de diamant de petites dimensions sur une surface en cours de croissance [Silva-1996, Silva-1998, Zhou-1998].

L'ajout d'argon dans la décharge, et par conséquent la diminution de la quantité d'hydrogène moléculaire introduite dans le mélange plasmagène, modifie fortement les processus de nucléation et de croissance. Ainsi, plus il y a d'argon dans la décharge, plus la germination secondaire est importante (moins la croissance se fait de manière colonnaire), et plus la taille des grains diminue. Typiquement, un film poly-cristallin issu d'un procédé plasma H_2/CH_4 (99:1) présentera une rugosité d'environ 10 % de l'épaisseur du film, alors qu'un film de diamant nano-cristallin issu d'un plasma Ar/CH_4 (99:1) sera constitué de grains de 3 à 10 nm, quelle que soit l'épaisseur du film [Zhou-1998b]. Il existe en effet une relation entre la taille des grains et le taux de nucléation (exprimé en $cm^{-2}.s^{-1}$) : par exemple, pour une vitesse de croissance de 0.1 $\mu m.h^{-1}$, une taille de grain de 10 nm correspondant à un taux de nucléation d'environ 10^{10} $cm^{-2}.s^{-1}$, alors qu'une taille de grain de 1 µm conduit à une baisse de 6 ordres de grandeurs de ce taux (10^4 $cm^{-2}.s^{-1}$) [Gruen-1999]. Cet effet est caractéristique de l'absence d'hydrogène atomique dans la décharge et au voisinage du substrat. Il est ainsi possible de faire croître du diamant nano-cristallin en l'absence totale d'hydrogène, à partir de précurseurs carbonés de type fullerènes (C_{60}) vaporisés dans un plasma d'argon pur [Gruen-1999].

Le radical méthyle, espèce clé de dépôt de diamant poly-cristallin et radical carboné majoritaire des plasmas H_2/CH_4, voit sa densité fortement diminuer au fur et à mesure que l'argon est substitué à l'hydrogène. Pour un plasma à une pression 100 mbar, la concentration de CH_3 est typiquement de l'ordre de 10^{14} cm^{-3} dans les décharges H_2/CH_4, mais devient inférieure à 10^{11} cm^{-3} et aux limites de détection par spectroscopie d'absorption large bande pour un pourcentage de H_2 inférieur à 70 % [Gruen-1999]. La transition micro → nano s'effectue à des pourcentages d'hydrogène inférieurs à 10 %.

Des modèles quantiques de croissance tendent à montrer que le dimère C_2 représente le précurseur le plus probable de synthèse de diamant nano-cristallin. Son incorporation dans une matrice carbonée de type diamant est énergétiquement favorable et ne nécessitent pas d'hydrogène atomique [Gruen-1995, McCauley-1998, Gruen-1999b].

V.2.2. Quelques applications du diamant nano-cristallin

La principale qualité du diamant nano-cristallin réside dans sa faible rugosité, typiquement comprise entre 10 et 30 nm, et est due à la petite taille des grains constituant le film. Il faut également noter que les autres propriétés, telles qu'une grande dureté ou une forte vitesse de propagation du son, ne sont que très peu dégradées par rapport au diamant poly-cristallin.

Les applications tribologiques sont un des débouchés intéressants pour ce matériau, compte tenu de son faible coefficient de friction associé à sa grande dureté (équivalente à celle du diamant poly-cristallin, soit 10000 $kg.mm^{-2}$). L'avantage est qu'il n'est pas nécessaire de modifier l'état de surface du film après dépôt, par exemple par une opération de polissage, généralement longue, délicate, et coûteuse, comme c'est le cas pour le diamant poly-cristallin. Le développement de micro-machines (MEMS pour Micro-Electro-Mechanical Systems) est possible en recouvrant les pièces mécaniques de taille micro-métriques (roulements, engrenages, …) de diamant nano-cristallin. Les MEMS acquièrent alors des propriétés de longue durée de vie et de bio-compatibilité pour les applications médicales [Gruen-1999].

La rugosité est *quasi*-indépendante de l'épaisseur du film diamant nano-cristallin déposé, et permet par exemple un dépôt d'électrodes par photo-lithographie sans court-circuits, grâce à l'absence d'éventuelles aspérités sur la surface, sans le recours à une étape de polissage. L'application visée est l'élaboration de dispositifs à ondes acoustiques de surface haute fréquence (SAW pour "Surface Acoustic Wave"). Le filtrage fréquentiel repose sur la conversion de signaux RF en ondes mécaniques, par l'intermédiaire d'électrodes qui doivent être déposées sur un matériau piézoélectrique, lui-même déposé sur un matériau permettant une grande vitesse de propagation d'ondes de surface. Ces dispositifs sont par exemple utilisés comme filtres passe-bande pour la téléphonie mobile. En effet, le quantité d'information à transmettre est sans cesse plus importante, et des dispositifs fonctionnant à des fréquences toujours plus élevées (> 1 GHz) sont requis. Le diamant est un matériau bien adapté à la réalisation de tels dispositifs, car sa grande dureté (grand module de Young) induit une vitesse élevée des ondes acoustiques de surface (environ 10000 $m.s^{-1}$, soit deux fois plus que les SAW conventionnels), ce qui permet de doubler la fréquence de fonctionnement. Ainsi, au sein du laboratoire et en collaboration avec le LPMIA (Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications, UMR 7040-Nancy I), un axe de recherche concernant les applications électroniques haute fréquence SAW a conduit à des résultats prometteurs, à l'aide des films réalisés au LIMHP [Bénédic-2003].

V.2.3. Description des conditions opératoires du procédé de dépôt de diamant nano-cristallin développé au LIMHP

Le dispositif utilisé au LIMHP le même que celui présenté dans les chapitres précédents en décharges H_2/CH_4 : il s'agit d'une cavité résonante de type Bell-Jar, l'excitation micro-onde à 2.45 GHz étant assurée par un générateur Sairem (GMP 12 KE/T) de 1.2 kW de puissance maximale. Le procédé de dépôt requiert l'utilisation d'un porte-échantillon chauffé à l'aide d'une résistance de graphite. La température du substrat est mesurée à l'aide d'un pyromètre bi-chromatique (1.52 et 1.64 μm) et est typiquement de 1100 K.

Les films de meilleures qualités ont été obtenus à 200 mbar, pression à laquelle différentes compositions gazeuses ont été testées pour le mélange $Ar/H_2/CH_4$, afin d'étudier l'influence du rapport Ar/H_2 sur la qualité des films. Les quatre conditions opératoires que nous avons utilisées au cours de cette étude spectroscopique sont résumées sur la Figure V-1. Les puissances micro-ondes injectées sont ajustées en fonction du pourcentage d'hydrogène moléculaire présent dans le mélange plasmagène. Ces puissances varient de 500 W pour un mélange $Ar/H_2/CH_4$ (97:2:1), à 800 W pour un mélange $Ar/H_2/CH_4$ (92:7:1). Ces valeurs de puissance correspondent au maximum que l'on puisse injecter dans le réacteur en conservant un plasma stable. Les conditions de dépôt sont très proches de celle utilisées par D. Gruen [Gruen-1999].
Le débit total des gaz est maintenu constant à 250 sccm.

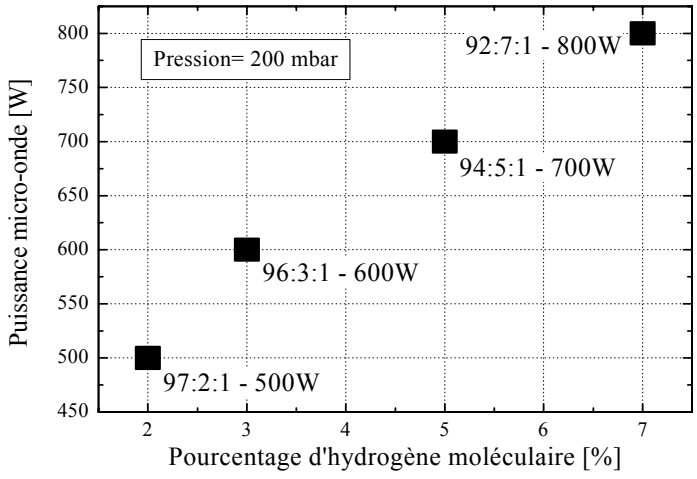


Figure V-1 : Conditions opératoires de dépôt de films de diamant nano-cristallin dans le réacteur en cloche du LIMHP, à 200 mbar.
Puissance micro-onde injectée en fonction du pourcentage d'hydrogène moléculaire dans les décharges $Ar/H_2/CH_4$

Les expériences de dépôt sont rendues difficiles à entreprendre dans le réacteur en cloche pour deux raisons principales : (i) une grande instabilité de la décharge en plasmas Ar/CH_4, et

(ii) une synthèse rapide de particules incandescentes carbonées conduisant au dépôt de suies dans l'ensemble de l'enceinte.

La stabilité de la décharge est obtenue en ajoutant au minimum 2 % d'hydrogène moléculaire dans le mélange plasmagène, ce qui justifie nos conditions expérimentales avec une proportion de H_2 variant de 2 à 7 %.

La formation de suies est plus difficile à éviter (mais pas impossible). La première condition à respecter est de ne pas injecter plus de 1 % de méthane dans le mélange initial, sous peine de recouvrir en l'espace de quelques minutes la cloche d'un dépôt noir absorbant les micro-ondes et conduisant à l'extinction de la décharge. La deuxième condition est de chauffer suffisamment le porte substrat, car les suies se forment préférentiellement dans des zones de basses températures (1000-1200 K).

Un photographie du plasma au moment de la formation de suie est donnée sur la Figure V-2, illustrée par un schéma issu d'un groupe de l'Université de Bristol qui a rencontré le même problème [Bristol]. Ce phénomène se caractérise par l'apparition de "flammes" orangées dans les zones entourant la décharge (favorables en terme de température), au sein desquelles des particules incandescentes sont synthétisées.

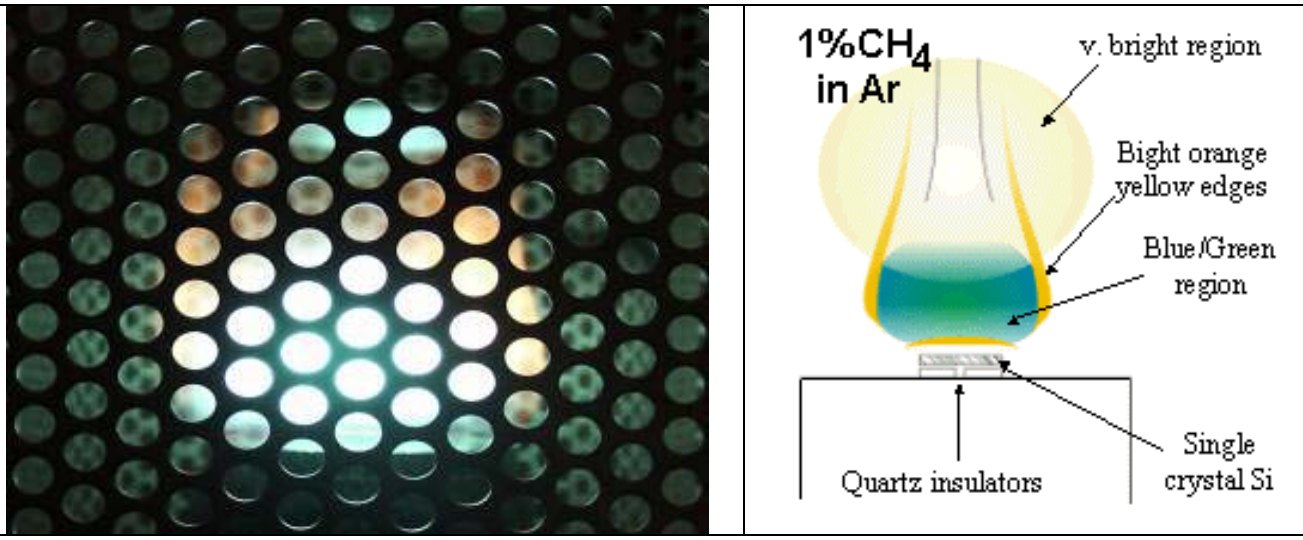


Figure V-2 : Difficulté expérimentale : synthèse de particules incandescentes dans des décharges Ar/CH_4 ("flammes" orangées sur les côtés de la décharge)

Différents modèles thermochimiques de genèse de ces suies en phase gazeuse sont en cours de développement au laboratoire [Mohasseb-2003a], incluant des molécules poly-aromatiques jusqu'à neuf cycles, et qui devraient permettre de mieux comprendre les conditions et les délais favorables à cette synthèse pour mieux les éviter. Des modèles de formations de suies font également l'objet d'études dans des décharges RF [Stoykov-2001].

V.2.4. Nécessité d'une étude spectroscopique des décharges $Ar/H_2/CH_4$

Les articles disponibles dans la littérature concernant le diamant nano-cristallin sont principalement focalisés sur la synthèse et la caractérisation du matériau, et relativement peu d'attention a été portée aux phénomènes physico-chimiques se déroulant dans le plasma.

Des informations qualitatives ont été obtenues par spectroscopie d'émission par Zhou *et al.* et Gruen [Zhou-1998b, Gruen-1999] dans un réacteur micro-onde de type Astex, notamment sur l'intensité d'émission du dimère C_2 en fonction des conditions opératoires. Des mesures de températures de rotation de la bande de Swan de C_2 ont été effectuées par Huang *et al.* dans une cavité micro-onde, à 200 mbar. Elles conduisent à des valeurs de l'ordre de 2700 K [Huang-2000]. Des études plus poussées de spectroscopie d'absorption large bande sur le dimère C_2 (bande de Swan) ont été menées à des couples pressions/puissances de 130 mbar/800 W, avec des valeurs de températures rotationnelles de l'ordre de 1600 K de l'état $C_2(a^3\Pi_u)$ [Goyette-1998]. Des concentrations de C_2 (avec des valeurs de l'ordre de 10^{12} cm^{-3}) dans cet état ont également pu être obtenues dans des mélanges $Ar/H_2/CH_4$ ou $Ar/H_2/C_{60}$ [Goyette-1998a, b et c, Shiomi-2001, Hiramatsu-2003]. Par ailleurs, Goyette *et al.* ont réussi à détecter, toujours par absorption large bande, du benzène dans des décharges utilisées pour le dépôt de diamant (réacteur filament chaud, mélange H_2/C_2H_2 à 25 mbar) [Goyette-1999]. Cela présente un intérêt certain, car C_6H_6 est un précurseur probable de synthèse de suies, handicapantes dans le procédé.

Compte tenu des compétences du LIMHP en terme d'analyse et de compréhension des décharges micro-ondes H_2 et H_2/CH_4, l'objectif a porté dès le début sur la compréhension de ces décharges $Ar/H_2/CH_4$. Des moyens de spectroscopie et de modélisation ont donc été mis en oeuvre.

V.3. Mesures préliminaires de spectroscopie d'émission des décharges micro-ondes $Ar/H_2/CH_4$

V.3.1. Spectre d'émission caractéristique d'une décharge micro-onde $Ar/H_2/CH_4$

La première étape de l'analyse spectroscopique a été qualitative et a consisté à enregistrer des spectres d'émission des décharges $Ar/H_2/CH_4$ utilisées au LIMHP. Nous présentons sur la Figure V-3 un exemple typique de spectre obtenu à 500 W et 200 mbar pour un mélange

$Ar/H_2/CH_4$ (97:2:1) contenant 100 ppm d'azote moléculaire N_2, le radical CN ainsi produit étant aussi utilisé comme espèce thermométrique. Le monochromateur utilisé est le Triax 320 avec son détecteur CCD, en configuration multi-scans qui permet de couvrir une zone allant de 200 à 700 nm.

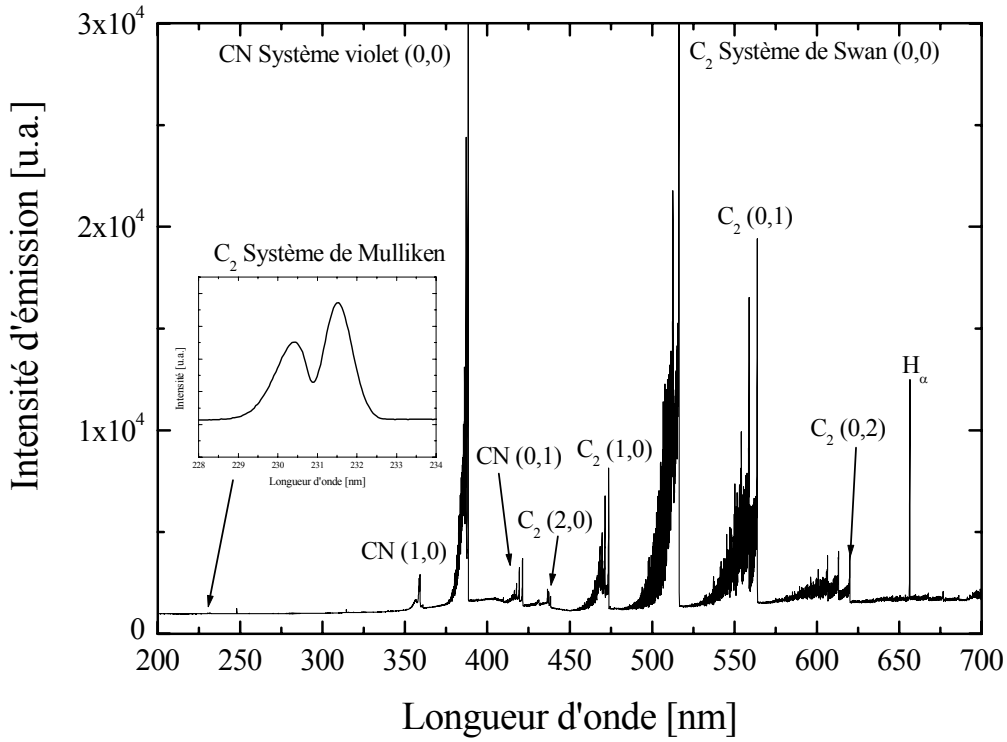


Figure V-3 : Spectre d'émission d'un plasma $Ar/H_2/CH_4$ (97:2:1) contenant 100 ppm de N_2 200 mbar/500 W

Les plasmas $Ar/H_2/CH_4$ de dépôt de diamant nano-cristallin sont extrêmement lumineux, avec une couleur verte émeraude très intense qu'il n'est pas possible de soutenir à l'œil nu plus de quelques secondes. Les spectres présentent en effet une émission très importante du dimère C_2, en particulier la bande de Swan dont la transition (0,0), la plus intense, est centrée à 516.5 nm. Les transitions (0,1), (0,2), (1,0) et (2,0) de C_2 Swan sont également clairement identifiables.

L'azote moléculaire, bien qu'introduit en quantité très faible, conduit à la production du radical CN dont la transition (0,0) du système violet est identifiable à 388 nm. Les transitions (0,1) et (1,0) sont également visibles. Les forces de raies très importantes de ce radical justifient l'intensité de son émission, même pour une concentration très faible.

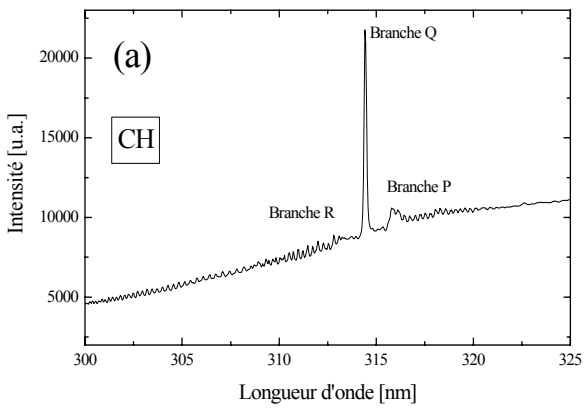
La raie atomique H_α de la transition de Balmer H(n=3) → H(n=2) est visible à 656.3 nm.

Entre 700 et 850 nm (non montré sur la Figure V-3), de nombreuses raies d'argon sont présentes (transitions 4p-4s).

Si nous quittons le domaine visible pour nous intéresser à l'UV, nous pouvons mettre en évidence des espèces qui n'émettaient que faiblement à ces longueurs d'ondes en mélange H_2/CH_4. Ainsi, nous présentons en encart de la Figure V-3 le système de Mulliken de C_2 (centré sur 231 nm), dont il sera abondamment question dans la suite de ce chapitre. Il présente en effet l'avantage d'être une transition électronique entre l'état $D^1\Sigma_u^+$ et le niveau fondamental $X^1\Sigma_g^+$, contrairement au système de Swan liant les niveaux $d^3\Pi_g$ et $a^3\Pi_u$. Ce niveau $a^3\Pi_u$ a longtemps été confondu avec le fondamental $X^1\Sigma_g^+$ (jusqu'en 1959), en raison de la très faible différence énergétique entre ces deux niveaux (0.089 eV soit environ 1000 K ou 716 cm^{-1}) [Ballik-1959].

Le radical CH est visible de manière isolée et est centré à 314.5 nm (système $C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$, voir Figure V-4-a), contrairement à la bande à 432 nm (système $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) qui est perturbée car encadrée par les transitions CN(0,1) et C_2(2,0).

Il est également intéressant de noter la présence de carbone atomique à 247.9 nm (Figure V-4-b), qui est une singularité des décharges $Ar/H_2/CH_4$.



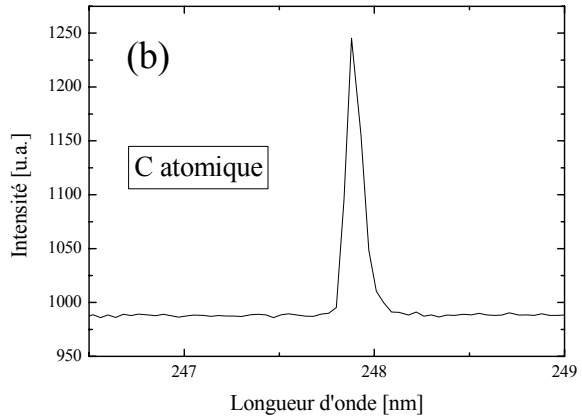


Figure V-4 :
(a) Spectre d'émission de CH : système ($C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) à 314.5 nm
(b) Spectre d'émission de C atomique ($2p3s^1\ P_1^0 \rightarrow 2p^2\ ^1S_0$) à 247.8 nm

En résumé, les espèces détectées sont listées dans le Tableau V-1 :

Espèces	**Transition**	**Nom**	**Longueur d'onde [nm]**	**E [eV]**
C_2	$d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$	Swan (0,0)	516.5	$a^3\Pi_u$: 0.089 eV $d^3\Pi_g$: 2.59 eV
		Swan (1,0)	473.7	
		Swan (2,0)	438.3	
		Swan (0,1)	563.5	
		Swan (0,2)	619.1	
	$D^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	Mulliken	231.2	$D^1\Sigma_u^+$: 5.36 eV
CN	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$	violet (0,0)	388.3	$B^2\Sigma^+$: 3.19 eV
		violet (1,0)	359.0	
		violet (0,1)	421.6	
CH	$C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$		314.5	$C^2\Sigma^+$: 3.94 eV
	$A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$		431.4	$A^2\Delta$: 2.88 eV
C	$2p3s^1\ P_1^0 \rightarrow 2p^2\ ^1S_0$		247.8	4.98 eV
H	H(n=3) → H(n=2)	Balmer H_α	656.3	H(n=3) : 12.09 eV

Tableau V-1 : Principales espèces mises en évidence par spectroscopie d'émission dans les décharges $Ar/H_2/CH_4$ de dépôt de diamant nano-cristallin (identification d'après [Pearse-1976])

V.3.2. Choix des espèces à diagnostiquer

L'analyse qualitative réalisée ci-dessus nous a permis de sélectionner les espèces dont il était possible d'extraire une information quantitative en terme de température de décharge et de densité.

Le dimère C_2 est bien adapté à cette étude, car il était possible de comparer des mesures effectuées sur la bande de Swan très intense dans le visible, et le système UV de Mulliken. L'intérêt pour C_2 est également renforcé par le fait qu'il joue probablement dans le procédé de dépôt de diamant nano-cristallin le rôle de précurseur de la croissance, au même titre que CH_3 est considéré comme une espèce fondamentale dans les décharges H_2/CH_4 de dépôt de diamant poly-cristallin.

Afin d'obtenir des mesures de la température du gaz, nous avons multiplié les mesures sur des espèces différentes, et ainsi confronté les valeurs obtenues.

V.4. Etudes spectroscopiques des espèces C_2 et CN en plasmas $Ar/H_2/CH_4$ par spectroscopie d'émission et d'absorption large-bande

L'objectif de cette étude est d'obtenir une première idée des caractéristiques des décharges $Ar/H_2/CH_4$ dans le réacteur en cloche du LIMHP, afin de tester la méthodologie de différentes techniques et de préparer des campagnes de mesures spectroscopiques ultérieures plus systématiques et avancées, par exemple résolues dans l'espace ou dans le temps, comme cela a été fait en plasmas H_2/CH_4.

La connaissance de la température du gaz est importante pour une bonne compréhension de la chimie des plasmas de dépôt de diamant nano-cristallin. Nous présentons ci-dessous les résultats de mesures spectroscopiques destinées à estimer la température des espèces carbonées C_2 et CN ainsi que la densité de C_2 au centre de la décharge, à l'aide de la spectroscopie d'émission et de la spectroscopie d'absorption large bande UV et visible.

V.4.1. Etude spectroscopique du dimère C_2 (émission et absorption)

Nous présentons dans ce paragraphe une étude spectroscopique de C_2 dans deux domaines de longueurs d'onde : la transition (0,0) de la bande de Swan $d^3\Pi_g$ - $a^3\Pi_u$ dans le visible à 516.5 nm et le système de Mulliken $D^1\Sigma_u^+$ - $X^1\Sigma_g^+$ dans l'UV à 231.2 nm.

Si le système C_2 Swan est bien connu, le système de Mulliken a été moins abondamment étudié en raison de son émission (ou absorption) assez loin dans l'UV, et à la confusion entre les états $a^3\Pi_u$ et $X^1\Sigma_g^+$.

Il nous a paru intéressant de comparer les mesures obtenues à partir de ces deux systèmes de C_2, afin d'apporter des informations aussi pertinentes que possible sur ce dimère. En outre, à notre connaissance, aucune étude sur C_2 Mulliken n'a été effectuée dans des conditions de dépôt de diamant nano-cristallin.

Nous débuterons notre analyse par l'étude et la simulation du système de Mulliken. Des rappels de spectroscopie moléculaire seront donnés dans un premier temps (qui seront utilisés dans le paragraphe V.4.1.2 traitant de la bande de Swan de C_2).

V.4.1.1. Système de Mulliken de C_2 ($D^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$) – Température de rotation et densité

V.4.1.1.1. Introduction et dispositif expérimental

R.S. Mulliken a le premier identifié ce système en 1930 [Mulliken-1930]. Une étude spectroscopique détaillée a été publiée par Landsverk en 1939 [Landsverk-1939]. Ce système est resté jusqu'à très récemment majoritairement utilisé par les astrophysiciens, en raison de son émission par les comètes et autres objets inter-stellaires. A notre connaissance, la première étude dans un procédé plasma de C_2 Mulliken a été présentée en 2000 par Zhao *et al.*, afin de déterminer la température et la densité de C_2 dans une torche DC Ar/CH_4 à la pression atmosphérique utilisée pour le dépôt de diamant [Zhao-2000, Zhao-2001].

Dans ce contexte, nous avons entrepris une campagne d'expériences de spectroscopie d'émission et d'absorption, pour avoir accès à la température rotationnelle des niveaux électroniques du système, mais aussi à la densité de C_2 dans son état fondamental.

Le même dispositif expérimental d'absorption large bande que celui mis en place dans le cas des décharges H_2/CH_4 pour détecter CH_3 à 216 nm a été utilisé pour étudier le système de Mulliken à 231 nm, avec comme source UV une lampe au deutérium (Oriel 63163 avec son alimentation stabilisée 68840) et le monochromateur Triax 320 couplé à un détecteur CCD UV. Le faisceau lumineux a été focalisé au centre de la boule plasma. Pour l'acquisition d'un spectre, 300 accumulations d'une seconde étaient nécessaires avec une fente d'entrée de 50 µm, ce qui conduisait à l'obtention d'un signal de transmittance en environ 30 mn. Afin de centrer le plasma, le porte substrat a été enlevé. Nous rappelons sur la Figure V-5 un schéma du montage expérimental utilisé lors des expériences d'absorption large bande UV (qui sera également valable pour l'étude des systèmes C_2 Swan et CN violet dans le visible)

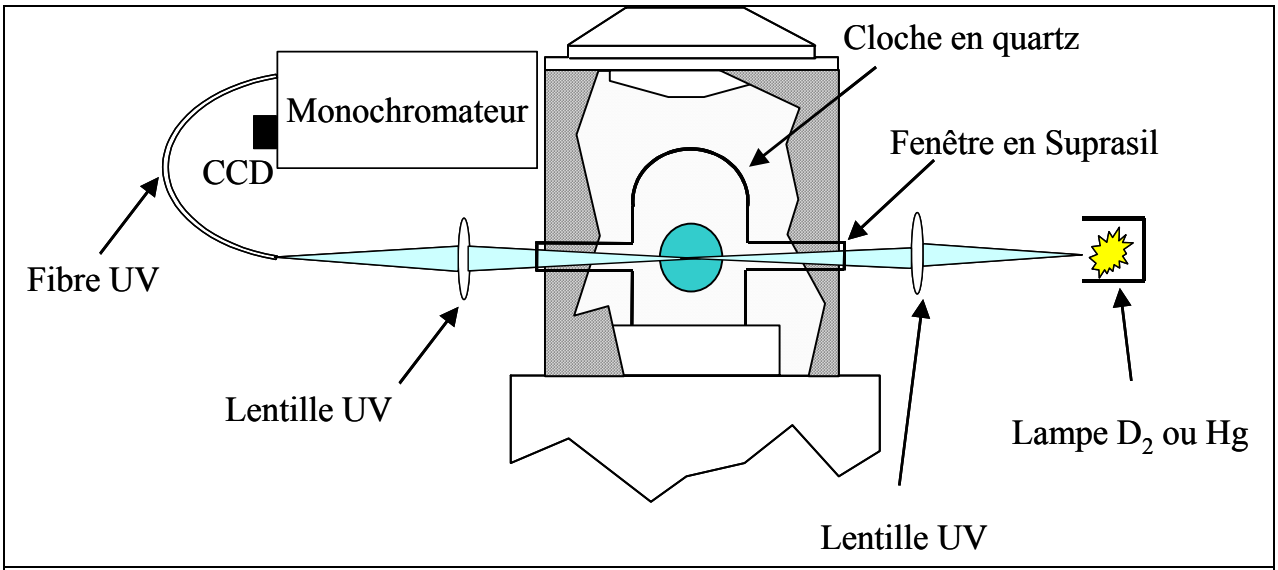


Figure V-5: Schéma du montage expérimental utilisé pour l'absorption large bande UV et visible dans les décharges $Ar/H_2/CH_4$ utilisées pour le dépôt de diamant nano-cristallin.
Le porte substrat a été retiré pour centrer le plasma

Nous présentons sur la Figure V-6 des exemples typiques de spectre d'émission du système de Mulliken (a) et de signal de transmittance (b), obtenus dans une décharge $Ar/H_2/CH_4$ (97:2:1) et un couple pression/puissance de 200 mbar/500 W.

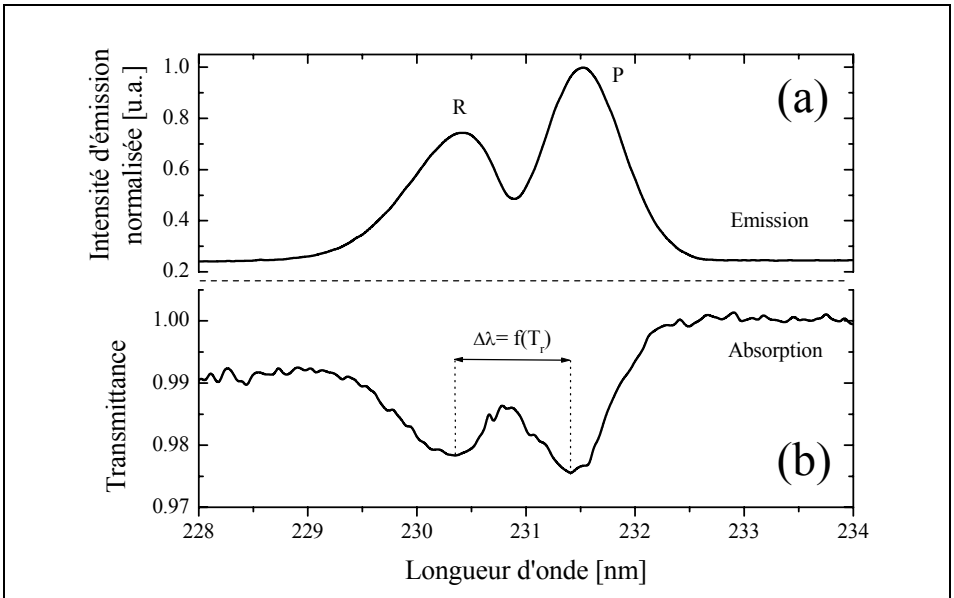


Figure V-6: Spectres du système de Mulliken de C_2 ($D^1\Sigma_u^+ \leftrightarrow X^1\Sigma_g^+$)
(a) : émission / (b) : transmittance
Plasma $Ar/H_2/CH_4$ (97:2:1) – 200 mbar/500 W

La structure rotationnelle n'est pas résolue et se décompose suivant deux branches diffuses : une branche R dégradée vers le bleu et une branche P dégradée vers le rouge [Herzberg1989-a]. L'écart en longueur d'onde entre les positions des maxima d'intensité des branches P et R est une fonction de la température de rotation, supposée égale à la

température cinétique. Nous nous sommes proposés d'exploiter cette propriété afin de remonter à la température de la molécule. Une analyse du signal de transmittance permet également d'avoir accès à la densité de C_2 dans son état fondamental.

V.4.1.1.2. Analyse des signaux d'absorption UV du système de Mulliken de C_2 – Calcul de spectres synthétiques

Contrairement au radical CH_3 détecté dans les décharges H_2/CH_4, aucune mesure expérimentale de section efficace d'absorption du système C_2 Mulliken n'a été, à notre connaissance, publiée dans la littérature. Afin de pouvoir obtenir une information quantitative (température, densité) des signaux de transmittance enregistrés dans le réacteur en cloche, nous avons opté pour une approche similaire à celle mise en œuvre par Zhao *et al.* [Zhao-2001], et nous nous sommes appuyés à cette fin sur les ouvrages de références de Kovacs et Herzberg [Kovacs-1969, Herzberg-1989a et b]. Il s'agissait de calculer la section efficace d'absorption et d'en déduire une transmittance théorique à l'aide de la loi de Beer-Lambert. Les paramètres variables étaient la température de rotation et la densité de C_2 dans son état fondamental. Le but est d'ajuster au mieux spectres expérimentaux et théoriques. Ce travail est conceptuellement assez proche de celui présenté pour CH_3 au chapitre II, hormis le fait qu'il est possible d'obtenir dans le cas de C_2 Mulliken des spectres synthétiques absolus, et ce en raison d'une plus grande simplicité de structure du dimère C_2 (molécule diatomique homo-nucléaire). Nous présentons dans les paragraphes suivants la démarche suivie pour réaliser la simulation du système en absorption. Une démarche analogue (non absolue) a été faite pour la simulation de l'émission du système, afin de déterminer la température de rotation en fonction de l'écartement des branches P et R.

V.4.1.1.2.1. Expression du coefficient d'absorption

Brièvement, nous rappelons que la variation dI_ν de l'intensité lumineuse I_ν d'un faisceau lumineux de nombre d'onde ν traversant un milieu absorbant supposé homogène (le plasma) obéit une loi s'écrivant sous la forme différentielle suivante :

$$dI_\nu = -k(\nu) I_\nu dx \qquad \text{(V-1)}$$

où dx correspond à un déplacement infinitésimal dans la direction de propagation de la lumière et $k(\nu)$ est le coefficient d'absorption du milieu dépendant du nombre d'onde. Nous

nous situons dans l'hypothèse où un seul type de molécule absorbe dans le domaine de nombre d'onde considéré. Le coefficient d'absorption $k(\nu)$ peut s'exprimer comme une somme de contributions des différentes transitions m (niveau inférieur) $\rightarrow n$ (niveau supérieur) :

$$k(\nu) = \sum_{m,n} k_{mn}(\nu) \qquad \text{(V-2)}$$

où $k_{mn}(\nu)$ est le coefficient d'absorption de la transition $m \rightarrow n$.

La solution intégrale de l'équation (V-1) s'exprime par :

$$I_\nu(L) = I_\nu(0)\exp(-k(\nu)L) = I_\nu(0)\exp\left(-\sum_{mn} k_{mn}(\nu)L\right) \qquad \text{(V-3)}$$

où $I_\nu(0)$ est l'intensité lumineuse pour le nombre d'onde ν avant pénétration dans le milieu absorbant, et $I_\nu(L)$ est l'intensité de la lumière pour le nombre d'onde ν après une distance L parcourue à travers le milieu.

L'intensité d'absorption totale I_{abs} s'exprime à partir de l'intensité d'absorption I_{abs}^{nm} pour une transition $m \rightarrow n$ s'écrit [Herzberg-1989a] :

$$I_{abs} = \sum_{m,n} I_{abs}^{nm} = \sum_{m,n} I_0^{nm} N_m B_{mn} h\nu_{nm} L \qquad \text{(V-4)}$$

où N_m est la population de l'état m, B_{mn} le coefficient d'Einstein pour l'absorption stimulée, h la constante de Planck et ν_{nm} est le nombre d'onde de la transition étudiée.

Pour une absorption faible sur une transition $m \rightarrow n$ d'une espèce donnée, l'intensité d'absorption I_{abs} s'exprime, en faisant un développement limité de l'équation (V-3) :

$$I_{abs} = \int_{raie} (I_\nu(0) - I_\nu(L))d\nu \approx I_\nu(0)L\sum_{m,n}\left(\int_{raie} k_{mn}(\nu)d\nu\right) \qquad \text{(V-5)}$$

Par analogie entre les équations (V-4) et (V-5), nous obtenons une expression du coefficient d'absorption intégré sur la raie :

$$\int_{raie} k_{mn}(\nu)d\nu = N_m B_{mn} h\nu_{nm} \qquad (V\text{-}6)$$

La dépendance du coefficient $k(\nu)$ en fonction de ν peut être décrite par un profil de raie normalisé tel que $\int_{raie} P(\nu-\nu_{nm})d\nu = 1$. La relation (V-6) s'écrit donc également :

$$\int_{raie} k(\nu)d\nu = \sum_{m,n}\left(\int_{raie} k_{mn}(\nu)d\nu\right) = \sum_{m,n}\left(\int_{raie} N_m B_{mn} h\nu_{nm} P(\nu-\nu_{nm})d\nu\right) \qquad (V\text{-}7)$$

Le coefficient d'absorption $k_{mn}(\nu)$ pour une transition $m \rightarrow n$ s'exprime finalement par :

$$k_{mn}(\nu) = N_m B_{mn} h\nu_{nm} P(\nu-\nu_{nm}) \qquad (V\text{-}8)$$

que l'on trouve également dans la littérature sous la forme de la relation de Ladenburg : $k_{mn}(\nu) = \frac{\pi e^2}{m_e c^2} N_m f_{mn} P(\nu-\nu_{nm})$, avec f_{mn} la force d'oscillateur [Ladenburg-1913, Buuron-1993].

La section efficace d'absorption totale σ_ν est liée au coefficient d'absorption total k_ν par la relation $k_\nu = \frac{\sigma_\nu}{k_B T}$, où k_B est la constante de Boltzmann et T la température du milieu absorbant. Cette relation vient du fait que la loi de Beer-Lambert peut s'exprimer $\ln(\frac{I}{I_0}) = -k_\nu P_T \chi_s L$ [Davidson-1993] où I est l'intensité transmise, I_0 l'intensité incidente, k_ν est donc le coefficient d'absorption $atm^{-1}.cm^{-1}$, P_T la pression totale en (atm), χ_s la fraction molaire de l'espèce s, et L la longueur d'absorption (en cm). La loi peut aussi s'écrire $\ln(\frac{I}{I_0}) = -k_\nu P_T \frac{n_s}{n_T} L$ (2), car $\chi_s = \frac{n_s}{n_T}$ (c'est la définition d'une fraction molaire, avec n_s la densité de l'espèce s et n_T la densité totale). La loi des gaz parfait donne $P_T/n_T = k_B T$, où k_B est la constante de Boltzmann et T la température en Kelvins. Donc la loi de Beer-Lambert peut s'écrire $\ln(\frac{I}{I_0}) = -k_\nu \frac{P_T}{n_T} n_s L = -k_\nu k_B T n_s L$. Par analogie à l'expression plus "classique" $\ln(\frac{I}{I_0}) = -\sigma_\nu n_s L$, nous avons $\sigma_\nu = k_\nu k_B T$, où encore $k_\nu = \frac{\sigma_\nu}{k_B.T}$.

Nous avons déjà défini au chapitre II la transmittance T_ν, qui est telle que :

$$T_\nu = \frac{I_\nu(L)}{I_\nu(0)} = \frac{I_{plasma+lampe} - I_{plasma}}{I_{lampe} - I_{noir}}$$

avec $I_{plasma+lampe}$ l'intensité mesurée avec la lampe et le plasma allumés, I_{plasma} l'intensité collectée lampe éteinte et plasma allumé (intensité d'émission), I_{lampe} l'intensité de la lampe sans plasma, I_{noir} l'intensité collectée toutes sources lumineuses éteintes et L la longueur d'absorption.

Nous pouvons à présent introduire l'absorbance A_ν qui s'exprime comme :

$$A_\nu = k(\nu)L = -\ln\left(\frac{I_\nu(L)}{I_\nu(0)}\right) = -\ln(T_\nu) \qquad \text{(V-9)}$$

Notre objectif est de calculer l'absorbance théorique (ou la transmittance) correspondant au système de Mulliken, en exprimant les différents coefficients d'absorption $k_{mn}(\nu)$ des transitions $m \rightarrow n$ contribuant majoritairement à la structure de la bande. Au vu des constantes spectroscopiques disponibles dans la littérature, et comme cela a été fait par Zhao *et al.*, nous avons considéré que la bande de Mulliken centrée sur 231.2 nm est une composition des transitions entre les 5 premiers niveaux vibrationnels (0,0), (1,1), (2,2), (3,3) et (4,4) des deux niveaux électroniques impliqués ($X^1\Sigma_g^+$ - $D^1\Sigma_u^+$) [Zhao-2001]. En effet, les transitions croisées ne vérifiant pas $\Delta v = 0$ ont été négligées compte tenu de leurs faibles facteurs de Franck-Condon [Sorkhabi-1998] et coefficients d'émission spontanée [Chabalowski-1983], de même que les transitions impliquant $v > 5$.

V.4.1.1.2.2. Calcul des positions des raies rotationnelles

Tel que cela avait été fait pour CH_3, il est nécessaire de calculer les positions de chacune des raies rotationnelles de chacune des transitions vibrationnelles entre les deux niveaux électroniques.

De manière générale, la règle de sélection pour une transition rotationnelle est [Herzberg-1989a] :

$$\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$$

Dans notre cas particulier de transition $^1\Sigma$-$^1\Sigma$, le nombre quantique orbital Λ est nul dans chacun des états, la condition $\Delta J = 0$ est interdite, et la règle de sélection devient :

$$\Delta J = \pm 1$$

Le nombre d'onde ν d'une raie spectrale correspondant à une transition entre deux états électroniques (émission ou absorption) est donné par :

$$\nu = \nu_0 + F_{v'}(J') - F_{v''}(J'')$$

où ν_0 est l'origine de bande (qui correspond à l'énergie associée à la transition vibronique), $F_{v'}(J')$ et $F_{v''}(J'')$ sont respectivement les énergies rotationnelles des états haut et bas, qui s'expriment de manière générale au deuxième ordre par :

$$F_{v''}(J'') = B_v''J''(J''+1) - D_v''J''^2(J''+1) + \ldots \qquad (\text{V-10})$$

où B_v'' et D_v'' sont des constantes moléculaires.

Nous listons en Annexe V- 1 les valeurs d'origine de bande ν_0 des transitions vibrationnelles étudiées, extraites de Blunt *et al.* [Blunt-1995].

Dans le cas de C_2 Mulliken, $\Lambda = 0$, donc au deuxième ordre :

$$\nu = \nu_0 + \left[B_v'J'(J'+1) - D_v'J'^2(J'+1)^2 + \ldots\right] - \left[B_v''J''(J''+1) - D_v''J''^2(J''+1)^2 + \ldots\right] \qquad (\text{V-11})$$

Nous avons alors deux branches :

$$\text{Branche R : } \nu = \nu_0 + F_{v''}(J''+1) - F_{v''}(J'') = R(J'')$$
$$\text{Branche P : } \nu = \nu_0 + F_{v''}(J''-1) - F_{v''}(J'') = P(J'')$$

La branche Q ($\Delta J = 0$) est manquante, d'après la règle de sélection réduite à $\Delta J = \pm 1$.

D'une manière générale, la relation permettant d'exprimer les nombres d'ondes des deux branches P et R s'écrit suivant l'équation (V-12) [Herzberg-1989a] :

$$\nu = \nu_0 + (B_v' + B_v'')m + (B_v' - B_v'' - D_v' + D_v'')m^2 - 2(D_v' + D_v'')m^3 - (D_v' - D_v'')m^4 \qquad (\text{V-12})$$

avec : $m = J''+1$ pour la branche R et $m = -J''$ pour la branche P.

Les constantes rotationnelles B_v et D_v sont listées en Annexe V- 2 et en Annexe V- 3, et sont extraites pour les niveaux $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ et $C_2(D^1\Sigma_u^+)$ des travaux respectivement de Douay *et al.* et Sorkhabi *et al.* [Douay-1988, Sorkhabi-1998].

La position en nombre d'onde des raies rotationnelles dépend du nombre quantique de rotation J. Afin d'estimer le nombre J_{max} correspondant à une dissociation de la molécule, nous avons tracé la courbe de potentiel effectif de C_2, suivant la relation suivante [Herzberg-1989a] :

$$U_J(r) = U_0(r) + \frac{h}{8\pi c \mu r^2} J''(J''+1)$$

où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, r le rayon de la molécule, μ la masse réduite, et $U_0(r)$ le potentiel de Morse :

$$(U_0(r - r_e) = D_e\left(1 - e^{-\beta(r-r_e)}\right)^2$$

avec $\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c\mu}{D_e h}}\omega_e$, r_e le rayon d'équilibre, et les constantes spectroscopiques D_e et ω_e valant respectivement 3.6 eV et 1855.0142 cm^{-1}.

J_{max} est obtenu lorsque le puit de potentiel de la courbe d'énergie de la molécule disparaît. Nous illustrons ce processus sur la Figure V-7, où sont représentées les courbes de potentiel effectifs du niveau $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ pour des nombres quantiques de rotation J croissants, jusqu'à l'instabilité et la dissociation de la molécule. Nous ne tenons pas compte de l'influence de l'excitation vibrationnelle dans cet exemple. Dans ce cas précis, nous obtenons $J_{max} = 219$.

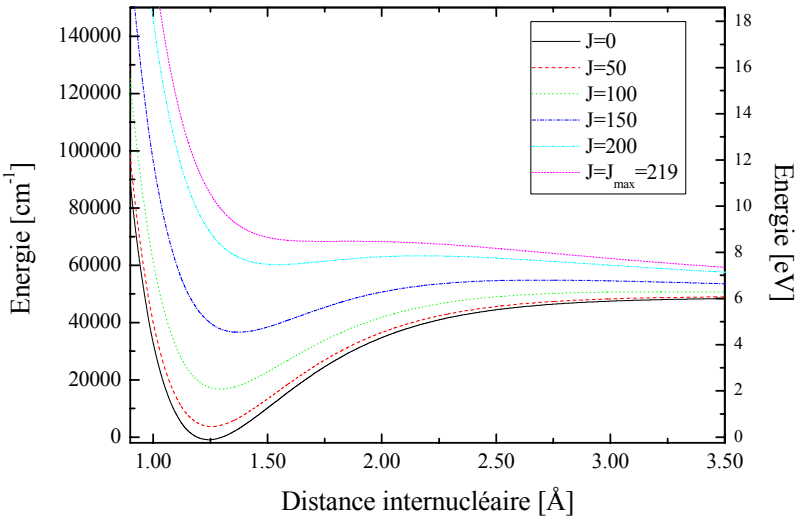
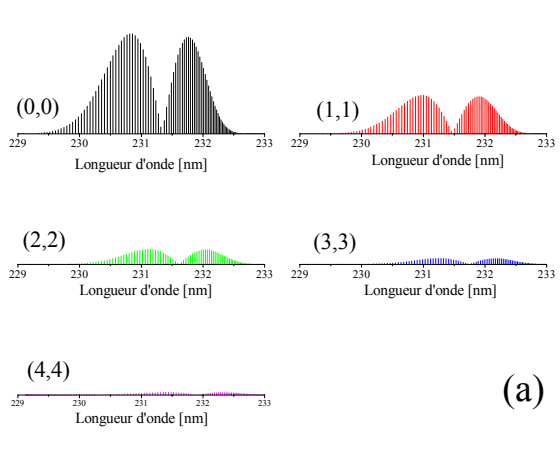


Figure V-7 : Courbe de potentiel effectif du niveau $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ permettant d'obtenir le nombre quantique de rotation maximum J_{max}

Plus une molécule se trouve dans un état vibrationnel élevé, et plus son nombre quantique de rotation J_{max} sera faible. Pour la simulation du système de Mulliken, nous avons utilisé un nombre $J_{max} = 150$ pour les cinq niveaux vibrationnels considérés, ce qui ne compromet pas la validité de la technique, car seuls les niveaux de $J < 100$ sont significatifs dans notre gamme de températures.

A partir de l'analyse effectuée ci-dessus, nous exprimons la position en nombre d'onde (ou en longueur d'onde) des raies rotationnelles des cinq transitions vibrationnelles que nous avons sélectionnées [(0,0), (1,1), (2,2), (3,3) et (4,4)] pour les branches P et R. Ceci est illustré sur la Figure V-8, transition par transition en (a), toutes les transitions en (b) (les intensités ont été obtenues en anticipant sur les paragraphes suivants traitant du calcul des sections efficaces d'absorption).



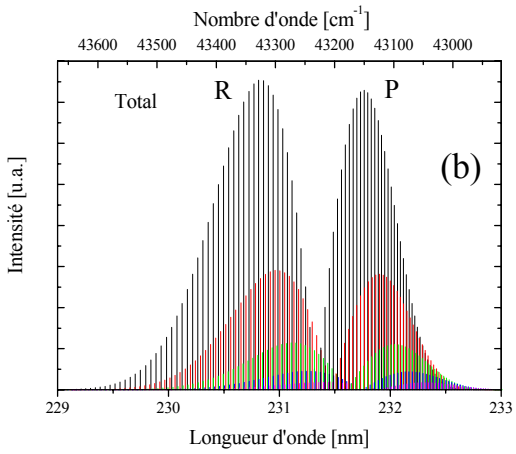


Figure V-8 : Représentation des nombres d'ondes calculés des raies rotationnelles des cinq premières transitions vibrationnelles ($\Delta v = 0$) entre les niveaux électroniques $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ et $C_2(D^1\Sigma_u^+)$
(a) Transitions présentées induviduellement
(b) Toutes transitions sommées

Le système $D^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ que nous étudions correspond à des transitions rovibroniques distinctes (c'est-à-dire des transitions rotationnelles *J''* de niveaux vibrationnels *v''* appartenant à des niveaux électroniques *e''* distincts). Nous nous intéressons dès lors au coefficient d'absorption correspondant à une transition $e'v'J' \leftarrow e''v''J''$ (*''* pour le fondamental et *'* pour l'état excité). Ce coefficient s'exprime, d'après l'équation (V-8), par [Herzberg-1989a] :

$$k_{e'v'J'}^{e''v''J''}(\nu) = N_{e''v''J''} h \nu_{e''v''J''}^{e'v'J'} B_{e'v'J'}^{e''v''J''} P\left(\nu - \nu_{e''v''J''}^{e'v'J'}\right) \qquad \text{(V-13)}$$

V.4.1.1.2.3. Expression du coefficient d'absorption stimulé

Il existe une relation entre les coefficients d'absorption stimulée $B_{e'v'J'}^{e''v''J''}$ et d'émission spontanée $A_{e''v''J''}^{e'v'J'}$ d'Einstein [Herzberg-1989a] :

$$B_{e'v'J'}^{e''v''J''} = \frac{1}{8\pi hc\,\nu_{e''v''J''}^{e'v'J'\,3}} \frac{g_{e'v'J'}}{g_{e''v''J''}} A_{e''v''J''}^{e'v'J'}$$

où $g_{e'v'J'}$ et $g_{e''v''J''}$ représentent respectivement les dégénérescences des niveaux énergétiques supérieur et inférieur, c'est-à-dire le produit de la dégénérescence du niveau rotationnel et de la dégénérescence du niveau électronique, qui s'explicitent de la manière suivante :

$$g_{e'v'J'} = g_{J'} \cdot g_{e'} = (2J'+1)\cdot(2-\delta_{0,\Lambda'})(2S'+1)$$
$$g_{e''v''J''} = g_{J''} \cdot g_{e''} = (2J''+1)\cdot(2-\delta_{0,\Lambda''})(2S''+1)$$

avec $(2S'+1)$ la dégénérescence due au spin électronique (multiplicité) et $(2-\delta_{0,\Lambda})$ correspondant au facteur de dédoublement Λ, avec $\delta_{0,\Lambda} = 1$ si $\Lambda = 0$ (état Σ) et $\delta_{0,\Lambda} = 0$ si $\Lambda \neq 0$ (autre états). C_2 étant une molécule diatomique, il n'existe pas de dégénérescence vibrationnelle (mode de vibration unique).

Dans notre cas particulier, (transition ($^1\Sigma$ - $^1\Sigma$)), nous avons $g_{e'} = g_{e''} = 1$, les niveaux électroniques n'étant pas dégénérés. Nous avons donc :

$$g_{e'v'J'} = (2J'+1) \text{ et } g_{e''v''J''} = (2J''+1)$$

Le coefficient $A^{e'v'J'}_{e''v''J''}$ peut se décomposer en deux facteurs :

$$A^{e'v'J'}_{e''v''J''} = A^{e'v'}_{e''v''} A^{J'}_{J''}$$

où $A^{e'v'}_{e''v''}$ est la probabilité de transition entre les deux niveaux vibrationnels *e'v'* et *e''v''*, fonction de la force de bande, et $A^{J'}_{J''}$ s'écrit de la manière suivante :

$$A^{J'}_{J''} = \frac{S_{J'J''}}{2J'+1}$$

avec $S_{J'J''}$ le facteur de Hönl-London (ou force de raie). Ce facteur se calcule à l'aide de formules tenant compte des différents cas de couplage de Hund et des différents états électroniques de la molécule [Kovacs-1969].

Dans le cas d'une transition singulet ^{1}X - ^{1}X ($\Delta\Lambda = 0$), les formules générales données par Kovacs pour les différentes branches sont regroupées dans le Tableau V-2 :

Branches	**Facteur de Hönl-London $S_{J'J''}$ Transition singulet ^1X - ^1X ($\Delta\Lambda = 0$)**
P(J'')	$\frac{(J''+\Lambda)(J''-\Lambda)}{J''}$
Q(J'')	$\frac{\Lambda^2(2J''+1)}{J''(J''+1)}$
R(J'')	$\frac{(J''+\Lambda+1)(J''-\Lambda+1)}{J''+1}$

Tableau V-2 : Valeurs des facteurs de Hönl-London pour une transition singulet générale ^1X - ^1X

Or un état Σ comme celui étudié correspond à $\Lambda = 0$. Nous avons donc les forces de raies listées dans le Tableau V-3 :

Branches	**Facteur de Hönl-London $S_{J'J''}$ Transition singulet $^1\Sigma$ - $^1\Sigma$ ($\Lambda = 0$)**
P(J'')	J''
Q(J'')	0
R(J'')	$J''+1$

Tableau V-3 : Valeurs des facteurs de Hönl-London pour une transition singulet $^1\Sigma$ - $^1\Sigma$

Les coefficients d'Einstein $A^{e'v'}_{e''v''}$ auraient pu être calculés à l'aide des forces de bande, mais nous avons utilisé les valeurs expérimentales de ces coefficients publiées par Chabalowski *et al.* (voir l'Annexe V- 4) [Chabalowski-1983].

V.4.1.1.2.4. Densité de population d'un niveau rotationnel

La population $N_{e''v''J''}$ d'un niveau rovibronique *e''v''J''* est donnée en faisant l'hypothèse d'une distribution de Boltzmann [Herzberg-1989a] :

$$N_{e''v''J''} = \frac{N_{e''v''}}{Q_r^{e''v''}(T_{rot})}(2J''+1)\omega_{J''}\exp\left(\frac{-hcF_{v''}(J'')}{k_B T_{rot}}\right) \qquad (V\text{-}14)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, c la vitesse de la lumière, $N_{e''v''}$ la population du niveau vibrationnel v'' du niveau électronique e'', T_{rot} la température de rotation de l'espèce, $Q_r^{e''v''}(T_{rot})$ la fonction de partition, $\omega_{J''}$ le facteur statistique tenant compte du spin de chacun des noyaux de la molécule.

Pour une molécule diatomique homo-nucléaire telle que C_2, $\omega_{J''}$ dépend de la symétrie du niveau rotationnel considéré et de la nature (entier, demi-entier) du spin nucléaire I des noyaux. Ce facteur de pondération est en fait égal au rapport de la dégénérescence g_I par la fonction de partition du spin nucléaire Q_{SN} qui correspond au nombre d'arrangements des spins des noyaux des atomes de la molécules :

$$\omega_{J''} = \frac{g_I}{Q_{SN}}$$

avec pour une molécule diatomique homo-nucléaire :

$$Q_{SN} = (2I+1)^2$$

et g_I telle que [Herzberg-1989b] :

g_I	**Niveau symétrique**	**Niveau antisymétrique**
I entier	$(I+1)(2I+1)$	$I(2I+1)$
I demi-entier	$I(2I+1)$	$(I+1)(2I+1)$

Tableau V-4 : Valeurs des dégénérescences g_I pour une molécule diatomique homo-nucléaire, en fonction du spin nucléaire I

D'où pour $\omega_{J''}$:

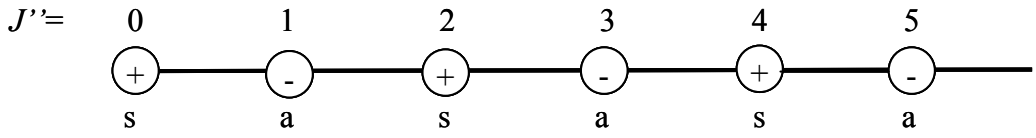
$\omega_{J''}$	**Niveau symétrique**	**Niveau antisymétrique**
I entier	$\frac{(I+1)}{(2I+1)}$	$\frac{I}{(2I+1)}$
I demi-entier	$\frac{I}{(2I+1)}$	$\frac{(I+1)}{(2I+1)}$

Tableau V-5 : Valeurs des facteurs statistiques $\omega_{J''}$ pour une molécule diatomique homo-nucléaire, en fonction du spin nucléaire I

La molécule C_2 est composée d'atomes de ^{12}C dont les noyaux ont un spin valant $I = 0$ et qui obéit à la statistique de Bose-Einstein [Herzberg-1989a]. On aura donc $\omega_{J''} = 1$ pour un

niveau symétrique, et $\omega_{J''} = 0$ pour un niveau anti-symétrique.

D'après Herzberg-1989a, les propriétés de symétrie des niveaux rotationnels de l'état $^1\Sigma_g^+$ (correspondant à l'état de C_2 au niveau fondamental) sont pour une molécule homo-nucléaire :



avec "+" pour positif, "-" pour négatif, "s" pour symétrique et "a" pour antisymétrique.

Compte tenu des propriétés du facteur $\omega_{J''}$, seuls les niveaux rotationnels symétriques de l'état $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ seront peuplés, c'est-à-dire ceux correspondant à *J''* pairs.

La fonction de partition moyenne $Q_r^{e''v''}(T_{rot})$ s'exprime pour une molécule diatomique de la façon suivante [Atkins-1997, Chung-1999] :

$$Q_r^{e''v''}(T_{rot}) = \sum_{J''} (2J''+1)\omega_{J''} \exp\left(\frac{-hcB_v''J''(J''+1)}{k_B T_{rot}}\right) \qquad \text{(V-15)}$$

soit dans notre cas :

$$Q_r^{e''v''}(T_{rot}) = \sum_{J''pair} (2J''+1)\exp\left(\frac{-hcB_v''J''(J''+1)}{k_B T_{rot}}\right)$$

C'est à l'aide de la relation ci-dessus qu'est calculée la fonction de partition dans le programme de lissage.

D'après Atkins-1997, cette somme peut également être estimée en tenant compte de tous les niveaux de rotation (*J''* pair et *J''* impair) et en faisant une moyenne arithmétique :

$$Q_r^{e''v''}(T_{rot}) = \frac{1}{2}\sum_{J''} (2J''+1)\exp\left(\frac{-hcB_v''J''(J''+1)}{k_B T_{rot}}\right)$$

Cette approximation est très bonne quand de nombreux termes contribuent à la somme, c'est-à-dire à hautes températures (plusieurs milliers de Kelvins), ce qui est *a priori* le cas de nos décharges $Ar/H_2/CH_4$.

Par ailleurs, quand de nombreux états rotationnels sont occupés et que kT_{rot} est plus grand que l'énergie séparant deux états voisins, la somme de la fonction de partition peut être approchée par l'intégrale suivante [Kovacs-1969, Herzberg-1989b, Atkins-1997] :

$$Q_r^{e''v''}(T_{rot}) = \frac{1}{2}\int_0^{\infty}(2J''+1)\exp\left(\frac{-hcB_v''J''(J''+1)}{k_BT_{rot}}\right)dJ''$$

dont le calcul donne immédiatement :

$$Q_r^{e''v''}(T_{rot}) = \frac{1}{2}\frac{k_BT_{rot}}{hcB_v''} \qquad (V\text{-}16)$$

On reconnaît dans le cas particulier de C_2 la forme plus générale indiquée pour la fonction de partition de rotation dans certains ouvrages [Herzberg-1989b, Atkins-2002] :

$$Q_r^{e''v''}(T_{rot}) = \frac{1}{\sigma}\frac{k_BT_{rot}}{hcB_v''}$$

avec σ est le nombre de symétrie de la molécule étudiée, variable suivant qu'elle soit diatomique ou poly-atomique, linéaire ou non-linéaire ($\sigma = 2$ pour une molécule diatomique homo-nucléaire telle que C_2).

La densité de population pour un niveau de rotation (équation (V-14)) avec *J''* pair peut finalement s'écrire dans notre cas :

$$N_{e''v''J''} = N_{e''v''}\frac{2hcB_v''}{k_BT_{rot}}(2J''+1)\exp\left(\frac{-hcF_{v''}(J'')}{k_BT_{rot}}\right) \qquad (V\text{-}17)$$

V.4.1.1.2.5. Densité de population d'un niveau vibrationnel

La population $N_{e''v''}$ d'un niveau vibronique *e''v''* est donnée pour une molécule diatomique par la relation suivante, si nous considérons une distribution de Boltzmann [Kovacs-1969, Herzberg-1989a et b, Atkins-1997] :

$$N_{e''v''} = \frac{N_{e''}}{Q_v^{e''}(T_{vib})} \exp\left(\frac{-hcG_{e''}(v'')}{k_B T_{vib}}\right) \qquad \text{(V-18)}$$

où $N_{e''}$ est la population du niveau électronique e'', T_{vib} la température de vibration, $Q_v^{e''}(T_{vib})$ la fonction de partition vibrationnelle, et $G_{e''}(v'')$ l'énergie vibrationnelle, qui s'écrit au premier ordre :

$$G_{e''}(v'') \approx \omega_{e''}(v''+1/2) \qquad \text{(V-19)}$$

La fonction de partition $Q_v^{e''}(T_{vib})$ s'exprime pour une molécule diatomique de la façon suivante [Kovacs-1969, Herzberg-1989a et b, Atkins-1997] :

$$Q_v^{e''}(T_{vib}) = \sum_{v''} \exp\left(\frac{-hc\omega_{e''}(v''+1/2)}{k_B T_{vib}}\right) \qquad \text{(V-20)}$$

qui est la somme des termes d'une suite géométrique de premier terme $u_0 = \exp\left(\frac{-hc\omega_{e''}}{2k_B T_{vib}}\right)$ et de raison $q = \exp\left(\frac{-hc\omega_{e''}}{k_B T_{vib}}\right)$. Pour l'état $C_2(X^1\Sigma_g^+)$, $\omega_{e''}$ = 1855.0142 cm^{-1}.

Si l'on somme sur l'ensemble des niveaux vibrationnels v'' = 0, 1, 2, …, ∞, la fonction de partition peut s'écrire :

$$Q_v^{e''}(T_{vib}) = \frac{\exp\left(\frac{-hc\omega_{e''}}{2k_B T_{vib}}\right)}{1-\exp\left(\frac{-hc\omega_{e''}}{k_B T_{vib}}\right)} \qquad \text{(V-21)}$$

En théorie, nous avons constaté à partir d'un calcul des constantes B_v, que le niveau vibrationnel le plus élevé v_{max} avant dissociation de la molécule est tel que v_{max} = 36.

Si nous synthétisons ce paragraphe et le précédent, nous pouvons exprimer la densité de population d'un niveau rovibronique ($e''v''J''$) à partir des équations (V-17), (V-18) ainsi que (V-21) pour obtenir l'équation (V-22) :

$$N_{e''v''J''} = \frac{N_{e''}}{Q_r^{e''v''}(T_{rot})Q_v^{e''}(T_{vib})}(2J''+1)\omega_{J''}\exp\left(\frac{-hcG_{e''}(v'')}{k_B T_{vib}}\right)\exp\left(\frac{-hcF_{v''}(J'')}{k_B T_{rot}}\right) \qquad (V\text{-}22)$$

V.4.1.1.2.6. Densité de population d'un niveau électronique

La densité de population $N_{e''}$ d'un niveau électronique s'exprime, toujours dans le cas d'une distribution de Boltzmann, par la relation :

$$N_{e''} = \frac{N_{tot}}{Q_e(T_{exc})}(2S''+1)(2-\delta_{0,\Lambda''})\exp\left(\frac{-hcT_{exc''}}{k_B T_{exc}}\right) \qquad (V\text{-}23)$$

avec $T_{exc''}$ l'énergie du niveau électronique considéré, $Q_e(T_{exc})$ la fonction de partition électronique, N_{tot} la densité totale de l'espèce diagnostiquée, répartie sur tous les états électroniques, et T_{exc} est la température d'excitation électronique interne de la molécule.

La fonction de partition électronique $Q_e(T_{exc})$ est donnée par une somme sur tous les niveaux électroniques *i* [Kovacs-1967] :

$$Q_e(T_{exc}) = \sum_i (2S_i+1)(2-\delta_{0,\Lambda_i})\exp\left(\frac{-hcT_i}{k_B T_{exc}}\right) \qquad (V\text{-}24)$$

L'ensemble des niveaux électroniques de C_2 avec les énergies correspondantes, listé dans l'Annexe V- 5, est extrait de la publication de Martin [Martin-1992].

V.4.1.1.2.7. Profils des raies

Pour une transition donnée, le profil de la raie $P(\nu-\nu_{nm})$ doit être normé à l'unité [Atkins-1997] :

$$\int_{raie} P(\nu-\nu_{nm})d\nu = 1 \text{ soit } \int_{-\infty}^{+\infty} P(\nu-\nu_{nm})d\nu = 1$$

Dans notre cas, nous avons négligé les différents élargissements possibles que sont l'élargissement Doppler (de l'ordre de 10^{-2} nm), l'élargissement de pression et l'élargissement naturel. En voici la justification :

L'état excité $C_2(D^1\Sigma_u^+)$ du système de Mulliken n'est pas prédissocié comme pouvait l'être l'état $B(^2A'_1)$ de CH_3 (voir chapitre II). La fonction d'appareil a été mesurée à l'aide d'une lampe spectrale à vapeur de mercure dont la raie à 253.7 nm a été sélectionnée, car étant la plus proche de C_2 Mulliken à 231.2 nm. Ainsi, pour une ouverture de fente de 50 µm, la résolution $\Delta\lambda$ a été mesurée égale à 0.15 nm, soit $\Delta\nu = 29$ cm^{-1} (d'après les relations $\frac{\Delta\nu[cm^{-1}]}{\nu[cm^{-1}]} = \frac{\Delta\lambda[nm]}{\lambda[nm]}$ et $\nu[cm^{-1}] = \frac{10^7}{\lambda[nm]}$).

L'élargissement naturel est toujours négligable. L'élargissement Doppler (FWHM) est obtenu à partir de la relation $\Delta\nu_D[cm^{-1}] = 7.10^{-7}\nu_0[cm^{-1}]\sqrt{\frac{T[K]}{M[g.mol^{-1}]}}$. Pour C_2 Mulliken, $T \sim 3500$ K, $\nu_0 \sim 43200$ cm^{-1}, et $M = 24$ g.mol^{-1}, soit $\Delta\nu_D = 0.36$ cm^{-1} ou encore 2.10^{-3} nm.

Pour l'élargissement de pression, aucune donnée n'a été trouvée sur C_2, mais nous nous sommes appuyés sur la publication [Gicquel-1996a], l'élargissement de pression (FWHM) de la raie H_α y étant calculé jusqu'à une pression de 140 mbar, assez proche des 200 mbar du procédé Ar/H_2/CH_4 : $\Delta\lambda_{H_\alpha}[m] = 1.54.10^{-7}\lambda_0{}^2 n\sqrt{T_g}\left[\frac{(1-x_H)\sigma_{H_\alpha/H_2}}{\sqrt{\mu_{H/H_2}}} + \frac{x_H\sigma_{H_\alpha/H}}{\sqrt{\mu_{H/H}}}\right]$ où n est la densité totale, σ les sections efficace de collision, μ les masses réduites.

A 140 mbar (36 W.cm^{-3} et T_g environ 3200 K), nous avons $\Delta\lambda_{H\alpha} = 6.55 \times 10^{-4}$ nm soit environ 1.52×10^{-2} cm^{-1}, ce qui conduisait à une erreur de 100 K sur des mesures de T_g par élargissement Doppler sur H_α Au moins sur H_α, l'élargissement Doppler (de l'ordre de 2.6×10^{-2} nm soit 0.6 cm^{-1} pour $T_g = 3200$ K) domine sur l'élargissement de pression. Il est donc très probable l'élargissement de pression soit négligeable pour C_2 à 200 mbar dans des mélanges Ar/H_2/CH_4.

En tout état de cause, les élargissement de pression et Doppler, même s'ils devaient atteindre 3 cm^{-1} (à 231 nm), restent un ordre de grandeur plus faibles que la fonction d'appareil (29 cm^{-1}). S'il ne fait aucun doute qu'une démarche rigoureuse est de convoluer la fonction d'appareil avec les élargissement Doppler et de pression, nous avons considéré en première approche que cet ordre de grandeur (voir plus) permettait d'assimiler les élargissements Doppler et de pression comme des "diracs" vis à vis de la fonction d'appareil. Un dirac étant l'élément neutre de la convolution, nous n'avons donc pris en compte dans le cadre de cette étude préliminaire, que la fonction d'appareil comme largeur de raie.

Le profil gaussien de la raie s'exprime donc :

$$P(\nu-\nu_{nm})=\left(\frac{4\ln 2}{\pi}\right)^{1/2}\frac{1}{\Delta\nu}\exp\left(-\frac{(\nu-\nu_{nm})^2}{\left(\frac{\Delta\nu}{2\sqrt{\ln 2}}\right)^2}\right) \qquad (V\text{-}25)$$

avec $\Delta\nu$ la résolution du système optique ou encore la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la gaussienne.

V.4.1.1.2.8. Calcul du coefficient d'absorption

A partir de l'analyse présentée dans les paragraphes ci-dessus, il est désormais possible de calculer le coefficient d'absorption pour chaque transition $e'v'J' \leftarrow e''v''J''$. Le coefficient d'absorption total est obtenu en sommant les raies des transitions rotationnelles sur les cinq premiers niveaux vibrationnels de l'état fondamental $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ vers les cinq premiers niveaux vibrationnels de l'état excité $C_2(D^1\Sigma_u^+)$.

Plus rigoureusement, nous évaluons à ce niveau la section efficace d'absorption $\sigma(\nu)$ (en cm^2), qui est :

$$\sigma(\nu)=\frac{k(\nu)}{N_{e''}} \qquad (V\text{-}26)$$

et qui est donc indépendante de la concentration de l'espèce absorbante.

Nous présentons sur la Figure V-9 un exemple de section efficace d'absorption simulée pour une température de rotation de 3000 K et une largeur à mi-hauteur de 29 cm^{-1}. Les cinq sous-sections correspondant aux cinq transitions vibrationnelles entre les niveaux électroniques $X^1\Sigma_g^+$ et $D^1\Sigma_u^+$ ont été reportées, ainsi que la section efficace totale. Les valeurs maximales typiques de l'ordre de $3.5\text{x}10^{-16}$ cm^2 obtenues sont en bon accord avec les résultats publiés par Zhao *et al.* [Zhao-2001].

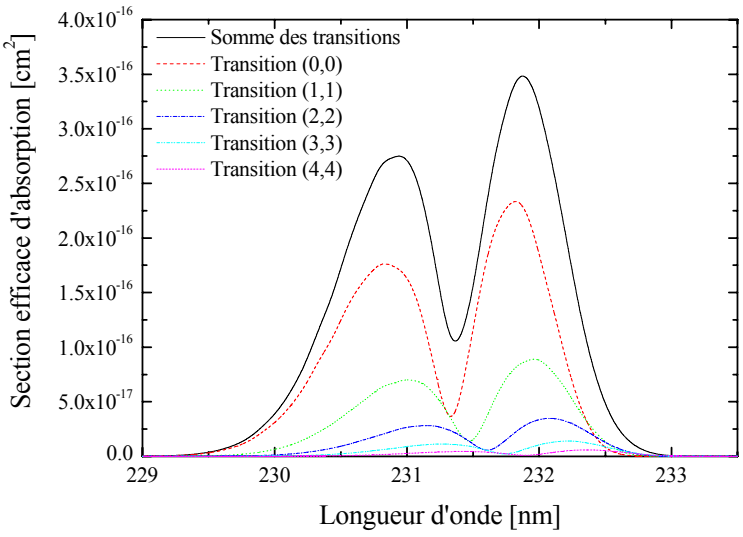


Figure V-9 : Section efficace d'absorption calculée du système de Mulliken de C_2 ($X^1\Sigma_g^+ - D^1\Sigma_u^+$)
T_{rot} = 3000 K, FWHM = 29 cm^{-1}

V.4.1.1.2.9. Courbe d'étalonnage de la température de rotation de C_2

Nous venons de voir que la section efficace d'absorption $\sigma(\nu)$ dépend des températures de rotation T_{rot} et de vibration T_{vib}. Si l'approximation est faite d'une égalité entre T_{rot} et T_{vib}, il est possible de tracer une courbe d'étalonnage donnant la température du gaz en fonction de l'écartement des maxima d'intensité des branches P et R à partir des courbes simulées de $\sigma(\nu)$. Compte tenu des pressions de travail élevées (200 mbar), cette hypothèse n'est probablement pas très restrictive. Nous avons par ailleurs vérifié que les variations des positions des maxima en fonction de T_{vib} sont très faible, puisqu'un déséquilibre entre T_{rot} et T_{vib} de 2000 K ne conduit qu'à une erreur de 100 K sur la détermination de T_{rot} à partir de la courbe d'étalonnage. Rappelons également qu'une différence de seulement 200 K entre T_g et T_v a été mesurée dans les décharges H_2/CH_4, à une pression dix fois plus basse [Hassouni-1998].

Nous illustrons à l'aide de la Figure V-10-a l'effet de la température de rotation du système de Mulliken sur l'écartement des maxima des branches P et R, pour des valeurs allant de 1000 à 5000 K. En calculant cette distance à l'aide du programme de simulation, il nous a été possible de produire la courbe d'étalonnage fournissant la température de rotation de C_2 (dans son état fondamental ou excité) en fonction de la séparation exprimée en nm des branches P et R (Figure V-10-b). Cette courbe est en très bon accord avec celle obtenue par Zhao *et al.*, et

représente donc un moyen simple et rapide pour remonter à la température de rotation des états $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ et $C_2(D^1\Sigma_u^+)$ [Zhao-2001].

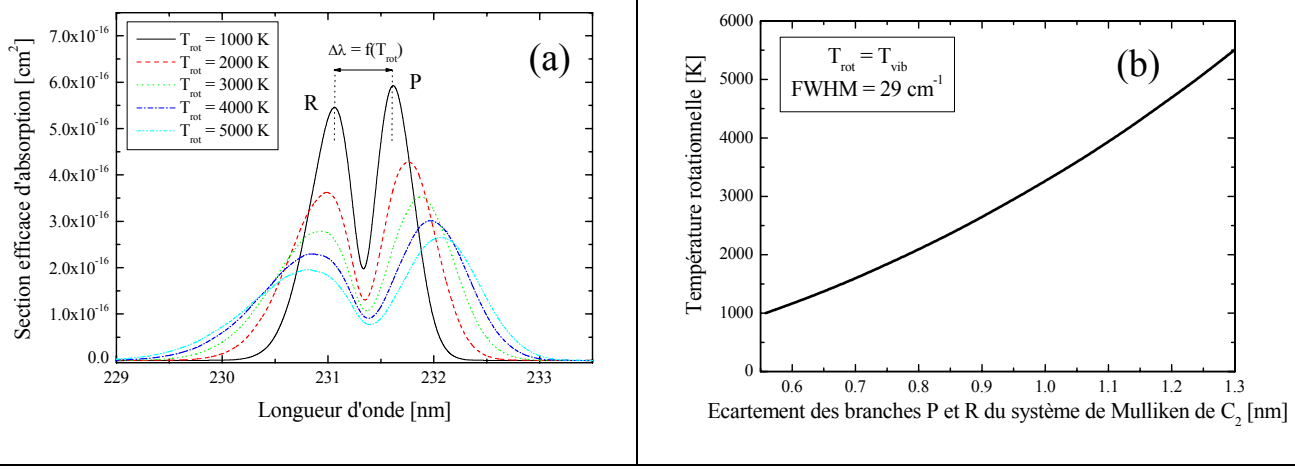


Figure V-10 :
(a) Effet de la température de rotation sur la section efficace d'absorption de C_2 Mulliken
(b) Courbe d'étalonnage (calculée) donnant la température de rotation de C_2 en fonction de l'écartement des maxima des branches P et R

Comme nous pouvons le constater sur la Figure V-10-b, une petite variation d'écartement des branches P et R conduit à une variation importante de la température du gaz. Les spectres expérimentaux étant bruités, en particulier les signaux de transmittance (voir Figure V-6-b), l'erreur faite sur la détermination de l'écart $\Delta\lambda$, ajoutée aux approximations et hypothèses de la simulation, se répercute sur les mesures de température à hauteur de ± 300 K pour l'émission, et ± 500 K pour l'absorption.

V.4.1.1.2.10. Calcul de la densité de population de C_2

A l'aide du programme de lissage, il est possible de déterminer la densité de molécule C_2 dans son état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$. Pour cela, il suffit de tracer l'absorbance expérimentale A_ν^{exp} et d'ajuster la courbe d'absorbance théorique $A_\nu^{th} = -k(\nu)L$ avec les points expérimentaux en faisant varier N_{e^-}. La longueur d'absorption L a été estimée à l'aide d'images du plasma en supposant que le dimère C_2 n'est présent que dans la boule émissive de plasma, de diamètre 5 cm. Cette hypothèse semble valide au vu des résultats des codes axial et radial développés pour les décharges H_2/CH_4, qui n'ont à ce jour pas encore été adaptés aux mélanges $Ar/H_2/CH_4$, mais qui montrent une chute très rapide de la fraction molaire de C_2 hors de la décharge (voir chapitre IV). En l'absence d'informations plus précises, nous supposons un profil de C_2 plat dans la décharge.
Préalablement à cette estimation de densité, il est nécessaire de déterminer la température de rotation de C_2 en mesurant la séparation des branches R et P, à l'aide de la courbe

d'étalonnage présentée au paragraphe précédent. Nous supposons un équilibre thermique entre les températures de rotation (T_{rot}) et de vibration (T_{vib}).

Nous présentons sur la Figure V-11 un exemple typique d'ajustement d'absorbances expérimentale et calculée, dans une décharge Ar/H_2/CH_4 (97:2:1) à 200 mbar/500 W. La température de rotation et la densité de $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ de cet exemple ont été trouvées égales respectivement à 3600 K et 1.4x10^{13} cm^{-3}.

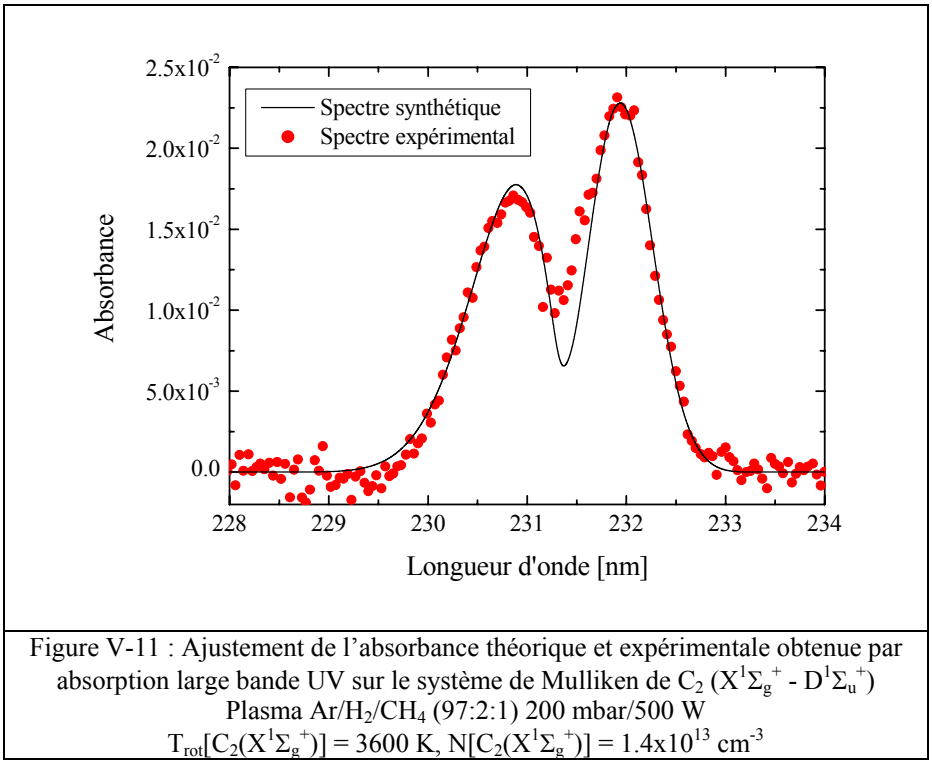


Figure V-11 : Ajustement de l'absorbance théorique et expérimentale obtenue par absorption large bande UV sur le système de Mulliken de C_2 ($X^1\Sigma_g^+$ - $D^1\Sigma_u^+$)
Plasma Ar/H_2/CH_4 (97:2:1) 200 mbar/500 W
$T_{rot}[C_2(X^1\Sigma_g^+)]$ = 3600 K, $N[C_2(X^1\Sigma_g^+)]$ = 1.4x10^{13} cm^{-3}

Une fois connue la densité de C_2 dans son état fondamental, nous pouvons remonter à la densité absolue de C_2 ($N_{tot}(C_2)$) présent dans la décharge, à l'aide du calcul de la distribution de population sur les niveaux électroniques présenté au paragraphe V.4.1.1.2.7 et des équations (V-23) et (V-24).

Ainsi, pour l'exemple présenté sur la Figure V-11, la densité totale de C_2 ($N_{tot}(C_2)$) vaut 7.98x10^{13} cm^{-3}.

Compte tenu des erreurs sur la température de rotation et sur la longueur d'absorption, la précision de notre technique de mesure de densité de $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ est estimée à ± 50 %.

V.4.1.2. Système de Swan de C_2 ($d^3\Pi_g$ - $a^3\Pi_u$) – Température de rotation et densité

V.4.1.2.1. Mesure de température de rotation de C_2 Swan ($d^3\Pi_g$ - $a^3\Pi_u$)

La bande de Swan est fréquemment rencontrée dans les décharges contenant des hydrocarbures et a fait également l'objet de nombreuses études dans les flammes. On peut notamment citer les travaux de Gaydon et Bleekrode, qui ont déterminé les distributions rotationnelles des états $a^3\Pi_u$ et $d^3\Pi_g$ par spectroscopie, respectivement d'émission et d'absorption large bande, dans des conditions variées de flammes basse pression ou de manière plus générale dans des milieux à haute enthalpie [Gaydon-1960, Bleekrode-1965, Bleekrode-1967].

Le système de Swan est couramment étudié dans les décharges micro-ondes d'hydrocarbures. Ce système est en général caractéristique de plasmas à températures élevées, typiquement supérieures à 3000 K et inférieures à 8000 K. C_2 Swan a ainsi été utilisé pour estimer la température d'un réacteur 915 Mhz à ondes de surface fort flux et forte puissance (3-30 kW) sous pression modérée (5-80 mbar) en mélange H_2/CH_4, et a conduit à des températures mesurées par émission ou absorption large bande comprises entre 4000 et 5000 K [Duten-1999]. Récemment, Heintze *et al.* ont étudié la conversion de CH_4 en hydrocarbures de type C_2H_y en mode continu et pulsé sous pression modérée (15-65 mbar), et ont également utilisé le système C_2 Swan pour déterminer la température de leur décharge à 2.45 GHz, avec des valeurs de typiquement 2500 K [Heintze-2002a et b].

L'état électronique excité C_2 ($d^3\Pi_g$) est *a priori* faiblement peuplé, car il est situé à 2.59 eV au dessus du fondamental (soit l'équivalent de 30000 K), ce qui est, d'après les modèles, supérieur à l'énergie moyenne des électrons de l'ordre de 1.5 - 2 eV. Il nous a alors paru judicieux de mettre en œuvre une technique d'absorption large bande dans le domaine visible similaire à celle utilisée par Goyette *et al.* et Duten *et al.* pour mesurer la température de l'état bas C_2 ($a^3\Pi_u$) [Goyette-1998, Duten-1999].

Le montage expérimental utilisé est le même que celui décrit chapitre II avec les cloches à grands bras optiques, pour analyser le centre du plasma. La source lumineuse est une lampe à arc au mercure (Oriel 68806 avec son alimentation stabilisée 6281). Afin de résoudre convenablement la structure rotationnelle de C_2 Swan, nous avons utilisé le monochromateur THR 1000 d'un mètre de focale, la détection étant assuré par un OMA-III d'EG&G. Compte tenu de l'intensité du signal d'émission, l'ouverture de la fente d'entrée a été fixée à 10 µm, et les temps d'exposition de la barrette CCD minimisés à seulement 16 ms. Pour les expériences

de spectroscopie d'absorption, 8000 accumulations étaient effectuées, ce qui conduisait à une expérience d'environ 10 mn pour acquérir les quatre spectres nécessaires à l'obtention du signal de transmittance.

Nous présentons sur la Figure V-12 des exemples typiques de spectres d'émission (intensité normalisée -a) et d'absorption (transmittance -b), dans des conditions $Ar/H_2/CH_4$ (97:2:1) avec un couple pression/puissance de 200 mbar/500 W. Nous pouvons remarquer la bonne qualité du signal d'absorption (près de 15 % d'absorption pour la tête de bande).

L'analyse des signaux d'émission et d'absorption peut se faire de deux manières : (i) en développant un programme de simulation de spectres tel que cela est décrit dans les thèses de J.J. Beulens, G. Bontemps-Faure ou P. Boubert [Beulens-1992, Bontemps-Faure-1997, Boubert-1999], (ii) en utilisant les tracés classiques de droites de Boltzmann. Cette dernière technique a été choisie, car elle conduit en toute rigueur aux mêmes résultats qu'une simulation de spectre.

L'intensité d'émission ou d'absorption I suit en effet une loi du type (illustrée dans le cas de l'absorption) :

$$I_{abs} \propto S_{J'J''}.\exp\left(-\frac{h.c.J''.(J''+1).B_v''}{k_B T_{rot}}\right)$$

où $S_{J'J''}$ sont les forces de raies, J'' le nombre quantique de rotation, B_v la constante rotationnelle de l'état diagnostiqué, T_{rot} la température de rotation recherchée, h, c et k_B respectivement la constante de Planck, la vitesse de la lumière et la constante de Boltzmann.

En traçant $ln(I_{abs}/S_{J'J''})$ en fonction de $J''(J''+1)$, on obtient en cas de thermalisation de la population de l'état sondé une droite dite de Boltzmann dont la pente est inversement proportionnelle à la température de rotation T_{rot} du niveau considéré. A nos pressions de travail élevées (200 mbar), T_{rot} est supposée être thermalisée avec la température de translation (la température cinétique) de l'espèce, en raison des fortes fréquences de collisions.

Les constantes rotationnelles B_v des états $d^3\Pi_g$ et $a^3\Pi_u$ valent respectivement 1.74557 cm^{-1} et 1.6237 cm^{-1}. De la même manière que ce qui est décrit dans les articles de Pellerin *et al.* et Heintze *et al.*, les raies thermométriques de nombres quantiques J = 29-44 de la branche principale P ont été sélectionnées, car elle ne sont pas perturbées par les branches R et Q [Pellerin-1996, Heintze-2002a]. L'identification des raies et les forces de raies $S_{J'J''}$ correspondantes peuvent être obtenues en consultant Prasad *et al.* ou Bontemps-Faure [Prasad-1994, Bontemps-Faure-1997]. Un spectre Ar/H_2 a préalablement été enregistré dans

les mêmes conditions de puissance et de pression en substituant le pourcentage de méthane par de l'argon, afin de vérifier que des raies d'argon 4s-6d entre 513 et 517 nm ne viennent pas se superposer aux spectres de C_2, comme observé par Okada *et al.* dans des flammes à couplage inductif (ICP) Ar/SiH_4/CH_4 [Okada-2002].

Nous présentons sur la Figure V-12-b un exemple de tracé de la droite de Boltzmann de l'état $C_2(a^3\Pi_u)$ conduisant à une température de rotation $T_{rot}(a^3\Pi_u)$ = 3320 K.

La précision de la technique est estimée à ± 300 K, en raison des sources d'erreurs sur la détermination de l'intensité des raies, d'éventuelles troncatures des raies, …

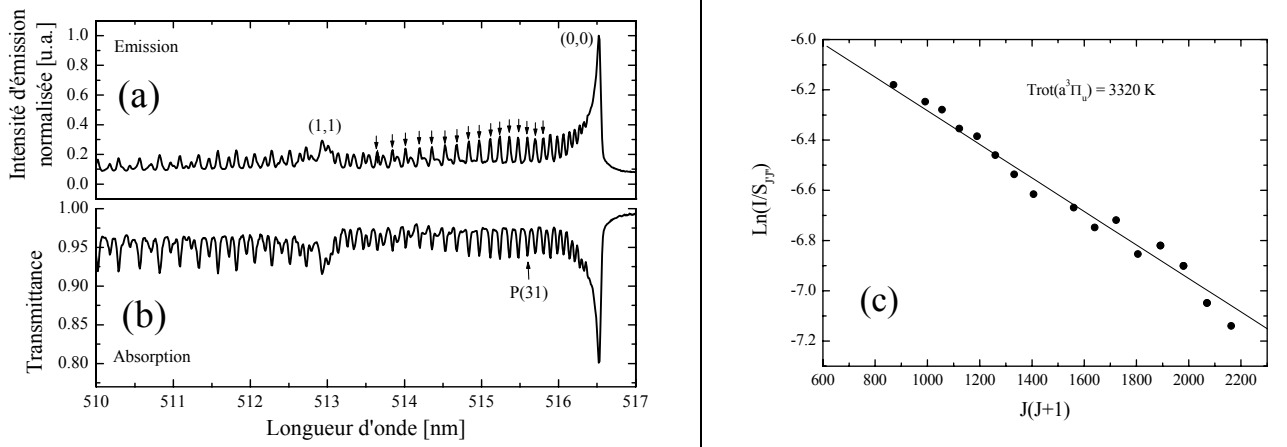


Figure V-12 : Plasma Ar/H_2/CH_4 (97:2:1) à 200 mbar/500 W
(a) Emission normalisée de la bande de Swan de C_2 (0,0) ($d^3\Pi_g \leftrightarrow a^3\Pi_u$) à 516.5 nm
(b) Transmittance obtenue par absorption large bande visible de C_2 Swan
(c) Exemple de tracé de droite de Boltzmann pour obtenir la température rotationnelle de l'état $C_2(a^3\Pi_u)$

V.4.1.2.2. Mesure de densité de l'état C_2 ($a^3\Pi_u$)

Nous avons présenté au paragraphe V.4.1.1 une technique de mesure de la densité du dimère C_2 dans son état fondamental $C_2(X^1\Sigma_g^+)$, et la possibilité de remonter à la densité totale de C_2, à l'aide du calcul de la fonction de partition électronique.

Souhaitant rester aussi critique que possible sur ces mesures, il nous a semblé judicieux de suivre la démarche d'un certain nombre de groupes travaillant sur la synthèse de films de diamant nano-cristallin, et de quantifier également la densité de $C_2(a^3\Pi_u)$ à partir des spectres d'absorption du système de Swan. Goyette *et al.* et Hiramatsu *et al.* ont utilisé à cette fin une technique d'absorption large bande dans des décharges micro-ondes, Shimoi *et al.* faisant de

même dans des plasmas ICP basse pression [Goyette-1998a et b, Shiomi-2001, Hiramatsu-2003].

Les spectres d'absorption visible de C_2 Swan ont été analysés suivant la démarche proposée par Bleekroke [Bleekrode-1967] et Le [Le-1985] pour l'étude de flammes oxyacéthyléniques basse pression. Nous résumons ci-dessous le principe, en renvoyant si besoin aux équations de spectroscopie moléculaire développées au paragraphe V.4.1.1.2 traitant de C_2 Mulliken.

Pour un signal d'absorption suffisamment faible, la relation suivante liant la transmittance au coefficient d'absorption est valable :

$$\left[\left(I_0 - I_T\right)/I_0\right]_{pic} \cong L/\Delta\nu \int_{raie} k_\nu d\nu$$

où I_0 et I correspondent respectivement à l'intensité de la ligne de base et au maximum de transmittance, L est la longueur d'absorption ($L = 5$ cm dans notre cas), $\Delta\nu$ la largeur à mi-hauteur de la raie, et k_ν le coefficient d'absorption pris au nombre d'onde ν.

Le nombre de molécules absorbantes $N_{e''v''J''}$, dans un état rovibronique donné, s'exprime par :

$$N_{e''v''J''} = \left(8\pi\nu^2 c/A^{e'v'}_{e''v''}S_{J'J''}\right)\left(g_{e''}/g_{e'}\right)g_{J''}\int_{raie} k_\nu d\nu$$

où c est la vitesse de la lumière, $g_{e'}$ et $g_{e''}$ sont les dégénérescences des niveaux électroniques respectivement supérieur et inférieur, $g_{J''} = 2J+1$ la dégénérescence rotationnelle, $A^{e'v'}_{e''v''}$ le coefficient d'Einstein de la transition.

A l'aide des deux relations ci-dessus, nous pouvons écrire :

$$N_{e''v''J''} = BCg_{J''}\Delta\nu \qquad (\text{V-27})$$

avec $C \equiv \left(8\pi\nu^2 c/A^{e'v'}_{e''v''}S_{J'J''}\right)\left(g_{e''}/g_{e'}\right)$ qui est une constante pour une raie donnée, et $B \equiv \left[\left(I_0 - I_T\right)/I_0\, L\right]_{pic}$ qui la fraction d'absorption de la raie dans le plasma par unité de longueur.

La densité de molécules $N_{e''v''J''}$ dans un état rovibronique ($e''v'J''$) donné est liée à la densité d'espèces $N_{e''v''}$ dans un niveau vibronique ($e''v''$) par l'équation (V-14). De la même manière, $N_{e''v''}$ est liée à la densité d'un niveau électronique e'', $N_{e''}$, par l'équation (V-18).

En combinant les équations (V-14) et (V-18) avec l'équation (V-27), nous obtenons pour $N_{e''}$ la relation suivante :

$$N_{e''} = BCQ_R Q_v \Delta\nu \exp\left(\frac{h.c.F_{v''}(J'')}{k_B.T_{rot}}\right)\exp\left(\frac{h.c.G_{e''}(v'')}{k_B.T_{vib}}\right) \qquad \text{(V-28)}$$

où Q_R est la fonction de partition rotationnelle (équation (V-16)), Q_v est la fonction de partition vibrationnelle (équation (V-21)), h et k_B sont respectivement les constantes de Planck et de Boltzmann, $F_{v''}$ et $G_{e''}$ sont respectivement les énergies rotationnelle et vibrationnelle données par les équations (V-10) et (V-19), T_{rot} et T_{vib} sont les températures respectivement de rotation et de vibration.

Nous pouvons donc à partir de l'équation (V-28) déterminer la densité de $C_2(a^3\Pi_u)$, en sélectionnant une transition rotationnelle non perturbée de la structure de la bande de Swan (0,0). Comme proposé par Bleekrode, nous avons choisit la raie P($J = 31$) à 515.7 nm (19391 cm^{-1}), indiquée par une flèche sur le signal de transmittance de la Figure V-12-b [Bleekrode-1967, Le-1985].

Nous listons en Annexe V- 6 les constantes moléculaires et autres grandeurs nécessaires au calcul [Bleekrode-1967, Herberg-1989a, Martin-1992].

La grandeur $\Delta\nu$ dépend de la forme de la raie. Dans les conditions de basse pression et de température élevée, les profils d'absorption peuvent être supposés purement gaussien [Le-1985]. Comme pour C_2 Mulliken, la principale source d'élargissement est due à la fonction d'appareil. $\Delta\nu$ a été mesurée à l'aide d'une lampe spectrale de l'ordre de 0.012 nm avec une fente d'entrée ouverte à 10 µm [Breton 1997]. Comme pour C_2 Mulliken, nous avons supposé que $T_{rot} = T_{vib}$.

Cette technique est beaucoup moins sophistiquée que les techniques reposant sur les diagnostics lasers aujourd'hui utilisés par les spectroscopistes pour analyser $C_2(a^3\Pi_u)$. Nous pouvons citer la Fluorescence Induite par Laser (LIF) [Luque-1997], le "Degenerate Four Waves Mixing" (DFWM) [Lloyd-1999], ou encore l'absorption intra-cavité (CRDS) [Wills-2002]. La précision est estimée au mieux égale à ± 50 %, en raison des erreurs faites sur la détermination de la résolution, de la longueur d'absorption, de la température de rotation et du pourcentage d'absorption. Néanmoins, le rapport "informations fournies/simplicité de la technique d'absorption large bande visible" est très satisfaisant dans notre approche d'une meilleure compréhension du procédé de dépôt de diamant nano-cristallin.

V.4.2. Etude du radical CN – Système violet ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) – Mesure de température de rotation

En plus du dimère C_2 et de l'étude de ses systèmes de Swan et de Mulliken, nous avons choisi d'injecter dans notre décharge une centaine de ppm d'azote moléculaire, afin de produire le radical CN, qui va pouvoir être utilisé comme espèce thermométrique.

Comme pour C_2, nous avons effectué sur CN des expériences de spectroscopie d'émission et de spectroscopie d'absorption large bande dans le domaine spectral visible.

Nous avons choisi d'utiliser le système violet dont la tête de bande est située à 388.3 nm. Cette bande correspond à une transition électronique entre l'état excité $CN(B^2\Sigma^+)$ d'énergie 3.19 eV et le niveau fondamental $CN(X^2\Sigma^+)$.

Nous avons utilisé le même montage optique que pour les mesures effectuées sur C_2 Swan, à savoir le monochromateur THR 1000 et son détecteur CCD, ainsi que la lampe à arc au mercure pour les expériences d'absorption. Les conditions d'acquisition d'un signal de transmittance étaient également similaires à celles choisies pour C_2, avec 8000 accumulations de 16 ms par spectre, soit environ 10 mn pour une expérience complète, ce qui permettait de s'affranchir des éventuelles fluctuations temporelles du plasma.

Nous présentons sur la Figure V-13-a un exemple de spectre d'émission et de signal de transmittance obtenu dans un plasma $Ar/H_2/CH_4$ (92:7:1) 200 mbar/500 W contenant 100 ppm de N_2. Le spectre d'absorption présente dans cette condition comme sur C_2 Swan un très bon rapport signal sur bruit, avec près de 25 % d'absorption sur la tête de bande.

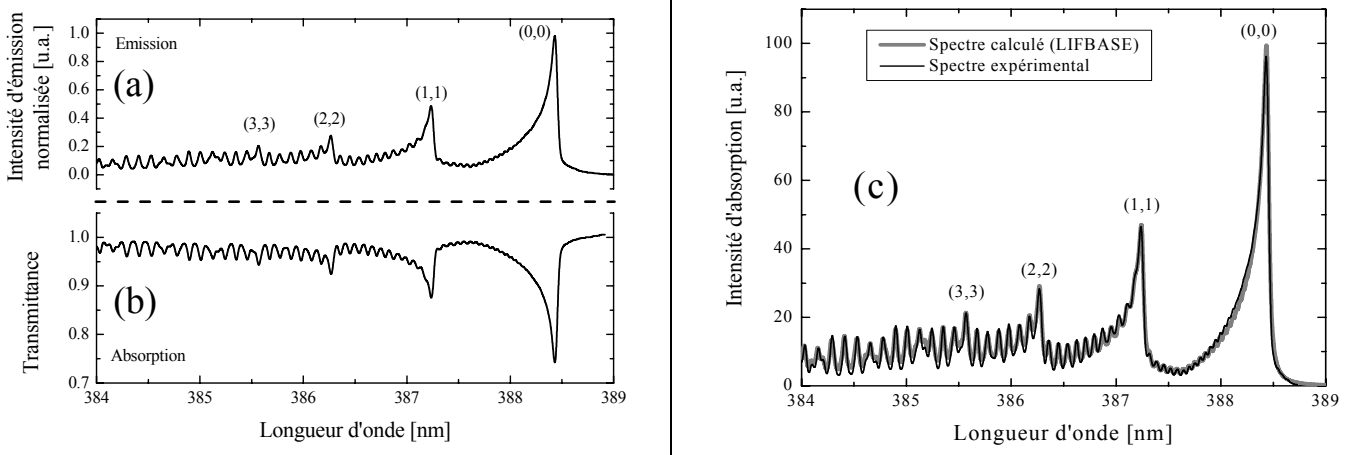


Figure V-13: Plasma $Ar/H_2/CH_4$ (97:2:1) à 200 mbar/500 W avec 100 ppm N_2
(a) Emission normalisée du système violet de CN ($B^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Sigma^+$) à 388.3 nm
(b) Transmittance obtenue par absorption large bande visible de CN violet
(c) Exemple de superposition de spectres d'absorption expérimental et synthétique de [$CN(X^2\Sigma^+)$] (logiciel LIFBASE®)

L'exploitation des spectres expérimentaux a été effectuée à l'aide d'un logiciel libre nommé LIFBASE® version 1.6, qui propose une base de données spectroscopiques et un module de calcul de spectres synthétiques d'émission, d'absorption, ou de fluorescence [Luque]. Nous avons utilisé ce module pour extraire de nos spectres d'émission et d'absorption les températures de rotation des états $CN(B^2\Sigma^+)$ et $CN(X^2\Sigma^+)$. Les paramètres d'entrée de cette version sont principalement les températures de vibration et de rotation, ainsi que la résolution du monochromateur $\Delta\lambda$. Nous présentons sur la Figure V-13-a un exemple d'ajustement de spectre d'absorption expérimental et simulé par LIFBASE®, où le bon accord a été obtenu pour une température de rotation de l'état fondamental égale à 3950 K (en supposant une égalité avec la température de vibration). En modifiant à l'aide du logiciel la résolution des spectres, nous avons observé que les meilleurs ajustements étaient obtenus pour $\Delta\lambda = 0.012$ nm, ce qui est en accord avec la résolution utilisée pour le calcul de la densité de $C_2(a^3\Pi_u)$. L'erreur est, comme pour le tracé des droites de Boltzmann sur C_2 Swan, estimée à ± 300 K.

V.5. Détermination des températures et des densités – Discussion et comparaison avec les résultats d'un modèle 0 D $Ar/H_2/CH_4$

Comme nous l'avons précisé en introduction, l'étude des dépôts de diamant nano-cristallin en décharges micro-ondes $Ar/H_2/CH_4$ est récente au laboratoire, et a débuté en 2000. La modélisation de cette décharge a été entreprise en 2001 (K. Hassouni), en s'intéressant dans

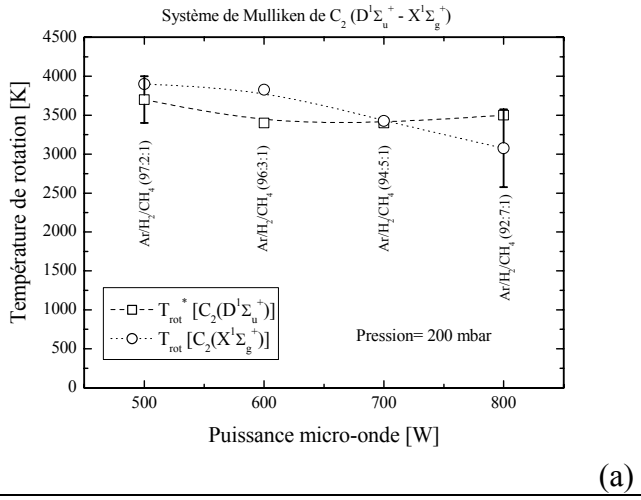
un premier temps à la cinétique réactionnelle à l'aide d'un modèle 0 D. Nous disposons donc principalement d'un modèle 0 D similaire à celui décrit au chapitre III. La différence provient naturellement du jeu de réactions chimiques utilisées, qui prend en compte la présence d'argon comme gaz plasmagène majoritaire. Ainsi, le modèle développé par K. Hassouni et F. Mohasseb met en jeu 141 réactions impliquant 38 espèces : (H_2, H, H(n=2), H(n=3), H^+, H_2^+ et H_3^+) ; les hydrocarbures C_xH_y (x = 1-2, y = 0-6) (y compris l'état singulet du méthylène $^1CH_2$) et les ions positifs correspondants (C^+, C_2^+, CH_3^+, CH_4^+, CH_5^+, C_2H^+, $C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$, $C_2H_4^+$, $C_2H_5^+$ et $C_2H_6^+$) ; ainsi que les composés à base d'argon (Ar, Ar^+, ArH^+, et enfin les espèces métastables Ar^* et ArH^{+*}).

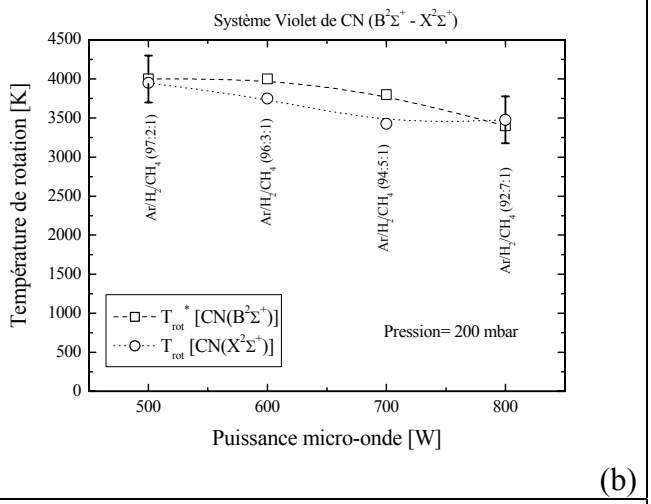
Nous nous proposons à présent de comparer nos résultats expérimentaux de températures et de densités de C_2 avec les résultats correspondants de ce modèle (qui ne tient pas compte de la formation éventuelle de suies).

V.5.1. Température du gaz

V.5.1.1. Présentation des résultats expérimentaux obtenus

Nous présentons sur la Figure V-14-a, -b et -c les résultats expérimentaux de température de rotation obtenus sur les deux espèces carbonées diagnostiquées, soit respectivement C_2 Mulliken ($D^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$), CN violet ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$), et C_2 Swan ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$). Les quatre conditions de dépôt de diamant nano-cristallin utilisées au laboratoire ont été étudiées, à une pression de 200 mbar, pour les différents couples pourcentage H_2 / puissance micro-onde, reportés sur chacune des figures.





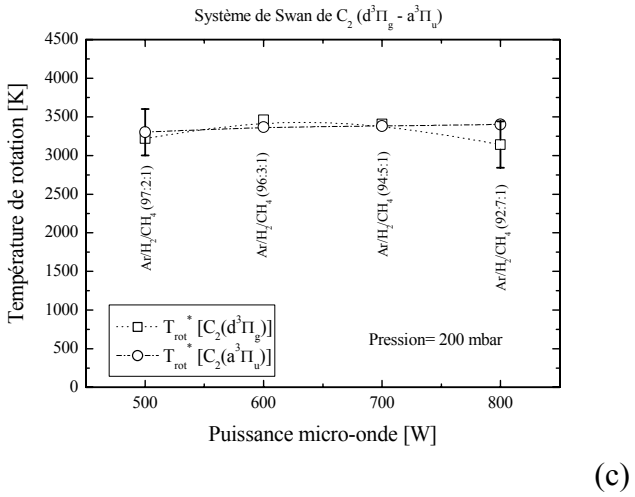


Figure V-14 :
Résultats expérimentaux de températures de rotation des espèces carbonées diagnostiquées par spectroscopie d'émission et spectroscopie d'absorption large bande
Pression = 200 mbar

(a) C_2 Mulliken ($D^1\Sigma_u^+$ - $X^1\Sigma_g^+$)
(b) CN violet ($B^2\Sigma^+$ - $X^2\Sigma^+$)
(c) C_2 Swan ($d^3\Pi_g$ - $a^3\Pi_u$)

Les températures mesurées sont synthétisées dans le Tableau V-6 :

200 mbar $Ar/H_2/CH_4$	**Emission [T_{rot} en K]**			**Absorption [T_{rot} en K]**		
	$C_2(D^1\Sigma_u^+)$	**$C_2(d^3\Pi_g)$**	**$CN(B^2\Sigma^+)$**	**$C_2(X^1\Sigma_g^+)$**	**$C_2(a^3\Pi_u)$**	**$CN(X^2\Sigma^+)$**
500 W (97 :2 :1)	3700	3220	4000	3900	3320	3950
600 W (96 :3 :1)	3400	3460	4000	3820	3360	3750
700 W (95 :4 :1)	3400	3400	3800	3420	3380	3420
800 W (92 :7 :1)	3500	3140	3400	3070	3400	3470

Tableau V-6 : Récapitulatif des résultats de mesures de températures de rotation des états électroniques haut et bas des systèmes de Swan et de Mulliken de C_2, et du système violet de CN

Nous constatons un premier résultat intéressant qui est, aux barres d'erreurs près, une égalité des températures de rotations des états électroniques haut et bas d'une transition donnée, obtenues respectivement par spectroscopie d'émission et spectroscopie d'absorption, et ce pour les trois bandes étudiées. Les températures des populations rotationnelles des niveaux haut et bas d'une transition donnée sont donc apparemment en équilibre. Ce résultat peut-être imputé à la pression élevée (200 mbar), qui induit des fréquences de collisions suffisamment élevées pour thermaliser les états électroniques excités. Prenons par exemple le cas de la condition $Ar/H_2/CH_4$ (97:2:1) 200 mbar/500 W, où les températures mesurées sont de l'ordre de 3900 K pour les systèmes de C_2 Mulliken et CN violet. Si nous considérons une section efficace de collision Ar/espèces carbonées σ de l'ordre de 50 $Å^2$, nous obtenons une fréquence de collision ν de l'ordre de $2.5x10^{-8}$ s^{-1}, d'après la relation $\nu = n\sigma\upsilon_{thermique}$ où la vitesse thermique s'exprime par $\upsilon_{thermique} = \sqrt{\frac{8RT_g}{\pi m_{Ar}}}$ (R est la constante des gaz parfaits, T_g la température du gaz, m_{Ar} la masse molaire de l'argon). Il y a donc une collision toutes les 4 ns, ce qui suffit à thermaliser les états excités $CN(B^2\Sigma^+)$ et $C_2(d^3\Pi_g)$ dont les durées de vie radiatives sont respectivement 390 ns [Jackson-1974], 170 ns [Smith-1968]. Le cas de $C_2(D^1\Sigma_u^+)$ est un peu à part, car son temps de vie radiatif est très court (seulement 14 ns) [Chabalowski-1983]. Mais les constantes rotationnelles des niveaux $C_2(D^1\Sigma_u^+)$ et $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ sont très proches, respectivement égales à 1.8332 et 1.820099 cm^{-1}. La température du niveau électronique excité est donc une image de celle du niveau fondamental. Cette remarque est également valable pour le système de C_2 Swan, dont des constantes rotationnelles $B_v[C_2(d^3\Pi_g)]$ et $B_v[C_2(a^3\Pi_u)]$ valent respectivement 1.7527 et 1.6325 cm^{-1}, et le système violet de CN, dont les constantes $B_v[CN(B^2\Sigma^+)]$ et $B_v[CN(X^2\Sigma^+)]$ valent respectivement 1.9701 et 1.8996 cm^{-1}. Cette égalité des températures de rotation entre niveaux électroniques haut et bas d'une transition donnée est intéressante du point de vue du contrôle du procédé, car une simple analyse des spectres d'émission semble suffire pour déterminer la température des espèces carbonées dans la décharge.

Deux comportements différents sont observés suivant les systèmes étudiés. Nous avons d'une part CN violet et C_2 Mulliken, qui ont tendance à présenter une décroissance similaire de température de rotation lorsque la proportion d'hydrogène dans le gaz plasmagène est augmentée de 2 à 7 %, avec des valeurs diminuant de 3900 à 3500 K malgré l'augmentation de la puissance micro-onde de 500 à 800 W. D'autre part, le système de C_2 Swan présente des températures indépendantes des conditions expérimentales, avec des valeurs voisines de 3400-3500 K quel que soit le pourcentage de H_2. S'il a déjà été observé que $C_2(d^3\Pi_g)$ peut présenter une température indépendante des conditions opératoires en plasmas micro-ondes [Duten-1999], le résultat est plus surprenant sur l'état $C_2(a^3\Pi_u)$. Nous nous attendions à ce qu'il soit en équilibre thermique avec l'état $C_2(X^1\Sigma_g^+)$, compte tenu de l'écart de seulement 0.089 eV (soit 1000 K) entre ces deux niveaux. Ceci ne semble pas être tout à fait le cas, en

particulier dans les mélanges à plus faible proportion d'hydrogène. Il faut toutefois garder en mémoire les barres d'erreur de ± 300 K sur les mesure de températures, qui peuvent justifier cet écart.

Ce comportement assez singulier de C_2 Swan est à rapprocher des résultats expérimentaux publiés par d'autres auteurs. Gruen *et al.* ont présenté des variations de l'intensité d'émission du système de Swan en fonction du pourcentage d'argon dans une décharge micro-ondes à 100 mbar/800 W, et ont montré une élévation très importante du signal quand la proportion d'argon était augmentée [Gruen-1995]. Goyette *et al.* ont réalisé des mesures de température de rotation de C_2 Swan par absorption large bande, dans le même réacteur que la référence précédente. Les valeurs obtenues varient seulement entre 1450 et 1600 K, suivant des conditions expérimentales pourtant très variées, dans des mélanges $Ar/H_2/CH_4$ (97:2:1) de 70 à 200 mbar pour une puissance allant 500 à 1500 W [Goyette-1998]. Aucune explication de cette stabilité n'a été avancée. Nous observons néanmoins le même comportement qualitatif, avec une forte augmentation de l'émission de C_2 Swan lorsque la proportion d'argon augmente, comme nous pouvons le constater sur la Figure V-15-a. Les spectres d'émission de nos quatre conditions opératoires y ont été reportés, le montage optique étant resté strictement identique. Nous présentons sur la Figure V-15-b les mêmes spectres, mais normalisés sur la tête de bande à 516.5 nm. Il est intéressant de constater une superposition parfaite de ces signaux normalisés, qui justifie que nous trouvions les mêmes températures de rotation de C_2 Swan quelques soient les conditions expérimentales, puisque seules les variations d'intensités relatives des raies rotationnelles traduisent une modification de T_{rot}. Le même comportement est observé sur les spectres d'absorption.

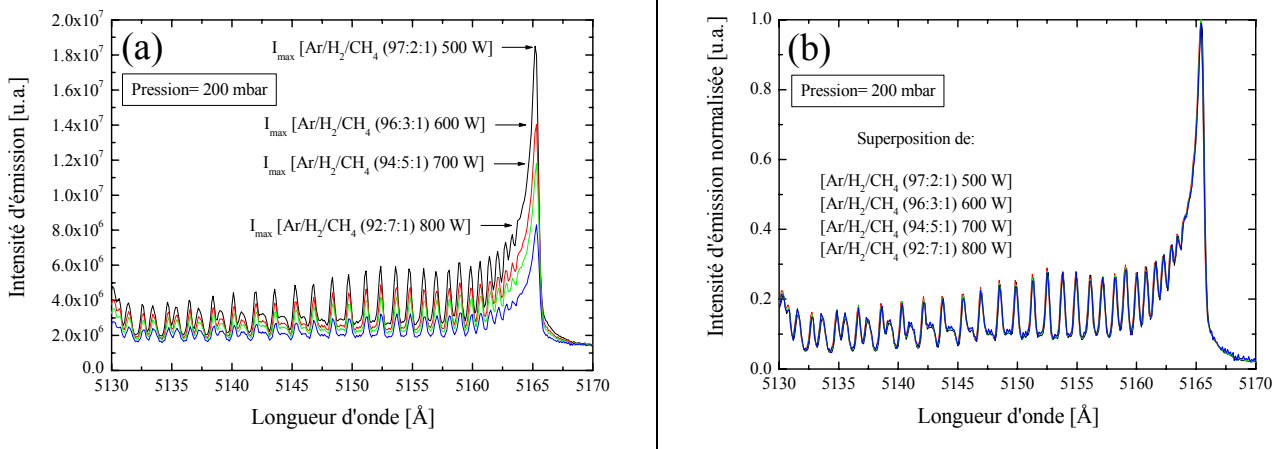


Figure V-15 : Comparaison de spectres d'émission du système de Swan ($d^3\Pi_g$ - $a^3\Pi_u$) obtenus dans des plasmas $Ar/H_2/CH_4$ de dépôt de diamant nano-cristallin
(a) Intensités relatives pour les quatre conditions de dépôt
(b) Intensités normalisées des quatre spectres de la figure (a)

V.5.1.2. Comparaison des températures mesurées et calculées – Discussion

La question est maintenant de savoir si ces températures de rotation des espèces carbonées sont représentatives de la température du gaz dans son ensemble, composé très majoritairement d'argon. Afin de répondre à cette interrogation, nous avons utilisé le modèle numérique 0 D $Ar/H_2/CH_4$ brièvement évoqué en introduction de ce paragraphe. Nous présentons sur la Figure V-16 une comparaison entre la température de gaz calculée par le modèle et les températures de rotations mesurées des états électroniques fondamentaux $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ et $CN(X^2\Sigma^+)$.

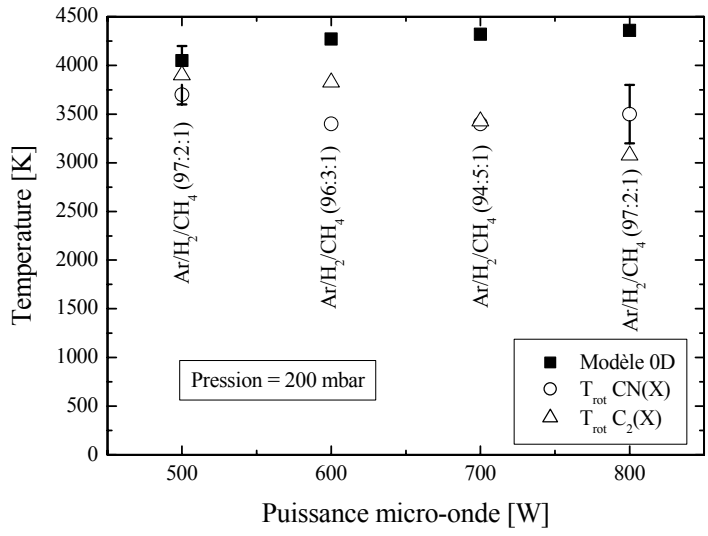


Figure V-16 : Comparaison entre la température de gaz calculée par le modèle 0 D $Ar/H_2/CH_4$ et les températures de rotations mesurées des états électroniques $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ et $CN(X^2\Sigma^+)$

Nous constatons l'obtention de températures significativement plus élevées que dans les décharges H_2/CH_4. Comparons par exemple les valeurs obtenues en mélanges $Ar/H_2/CH_4$ (96:3:1) et H_2/CH_4, avec une puissance injectée 600 W et à des pressions respectivement de 200 et 25 mbar. Nous constatons des températures de rotation des états électroniques bas comprises entre 3400 et 3900 K pour le premier mélange suivant l'espèce, et de typiquement 2200 K mesurés par LIF sur H et DRASC sur H_2 dans le second mélange [Gicquel-1996].

Comment expliquer alors des températures de gaz aussi élevées par comparaison aux décharges H_2/CH_4 dans les mêmes conditions de puissance micro-onde ? La réponse semble naturellement se trouver dans la substitution de l'hydrogène par l'argon. En effet, un gaz moléculaire tel que H_2 pompe une grande partie de l'énergie micro-onde injectée par l'intermédiaire de l'excitation vibrationnelle, qui sert de relais entre les électrons et les autres modes d'excitation des espèces lourdes [Hassouni-1999]. Ceci explique les différences de

puissance nécessaires pour maintenir un volume plasma constant à pression identique. Quand seuls 600 W suffisent à créer une boule de plasma couvrant le porte substrat pour un mélange $Ar/H_2/CH_4$ (96:3:1) à 200 mbar, près de 6 kW sont requis pour une décharge H_2/CH_4 (99:1). Une raison supplémentaire pour expliquer ces températures élevées se trouve dans les valeurs des coefficients de conductivité thermique, environ dix fois plus élevées pour l'hydrogène que pour l'argon (respectivement 0.1875 et 0.0177 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [Lide-2000]). En mélange $Ar/H_2/CH_4$, les pertes thermiques sur le porte-substrat, la cloche, ou le réacteur de façon plus générale sont donc limitées.

Nous constatons un bon accord dans la condition de dépôt $Ar/H_2/CH_4$ (97:2:1) 500 W, avec une température calculée de 4050 K, proche des valeurs mesurées de CN (3950 K) et C_2 (3750 K). L'accord devient un peu moins bon lorsque la puissance micro-onde et le pourcentage d'hydrogène sont augmentés, avec une tendance à l'augmentation des températures calculées et à la diminution des températures mesurées. Il faut néanmoins garder à l'esprit que le modèle suppose un couplage de l'ensemble de la puissance micro-onde dans le plasma. Des travaux antérieurs ont montré dans le réacteur en cloche que 90 % de la puissance est couplée en plasma d'hydrogène pur [Gordon-2001], alors des calculs 2 D auto-cohérents dans un réacteur similaire en plasma d'argon pur laissent supposer un couplage beaucoup moins efficace (5 %) [Kelkar-1999]. Les décharges $Ar/H_2/CH_4$ utilisées pour le dépôt de diamant nano-cristallin semblent présenter des caractéristiques intermédiaires. La température élevée du guide d'ondes, des "stubs" et de la cage de Faraday semble confirmer cette hypothèse. Notons par ailleurs que faute de disposer d'un code $Ar/H_2/CH_4$ 1 D axial, les mêmes dimensions de couches limites de conductivité thermique qu'en plasma H_2/CH_4 ont été utilisées. Compte tenu des limitations du modèle 0 D, nous pouvons conclure à un accord satisfaisant entre le modèle et l'expérience, nous confortant dans notre hypothèse que les températures de rotation d'espèces carbonées peuvent être utilisées pour définir la température de la décharge.

Les températures de rotation de l'état $C_2(a^3\Pi_u)$ mesurées dans le réacteur en cloche sont nettement supérieures à celles publiées par Goyette *et al.* [Goyette-1998a]. Rappelons que ces auteurs ont obtenus des valeurs près de deux fois plus faibles inférieures aux nôtres (environ 1600 K à 800 W / 200 mbar). Hiramatsu *et al.* ont également mesuré des température de rotation de $C_2(a^3\Pi_u)$ de l'ordre de 1000 K par absorption large bande dans des décharges micro-ondes à 70 mbar/800 W, mais dans des mélanges Ar/CH_4 (65:35), la dissociation du méthane présent en si grande quantité consommant *a priori* la majeure partie de la puissance micro-onde. Des valeurs de températures plus proches des nôtres ont été obtenues par Huang *et al.* [Huang-2000], qui ont mesuré par émission la température de $C_2(d^3\Pi_g)$ variant de 2100 à 2700 K dans une cavité micro-onde pour des couples pression/puissance allant de 100 mbar/900 W à 200 mbar/1500 W dans un mélange $Ar/H_2/CH_4$ (97:2:1).

La courte revue bibliographique faite ci-dessus montre à quel point la détermination de la température des mélanges $Ar/H_2/CH_4$ de dépôt de diamant nano-cristallin est disparate. Il semble en tout état de cause que les valeurs de températures mesurées soient très sensibles au type de réacteur utilisé et au couplage de la puissance micro-onde.

Ce sont ces différences qui ont motivé notre approche et nous ont conduit à multiplier les mesures sur différentes espèces. Nous avons sélectionné trois systèmes spectroscopiques distincts, et les spectres d'émission et d'absorption ont été traités par trois techniques différentes (logiciels de simulation public ou développé au laboratoire, tracé de droite de Boltzmann). Le fait que nous obtenions systématiquement des températures de rotation comprises entre 3400 et 4000 K suivant les conditions opératoires nous permet d'être raisonnablement confiant sur l'ordre de grandeur de nos mesures dans le réacteur en cloche.

V.5.2. Densité de C_2

Nous allons nous intéresser dans ce paragraphe aux concentrations de C_2 mesurées dans les états $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ et $C_2(a^3\Pi_u)$ à l'aide des techniques d'absorption large bande décrites précédemment.

Compte-tenu des températures de gaz élevées présentées au paragraphe V.5.1, nous pouvons nous attendre à un peuplement plus important du niveau électronique $C_2(a^3\Pi_u)$ par rapport au niveau $C_2(X^1\Sigma_g^+)$. Il est ainsi communément admis que dans les décharges à hautes températures tels que des arcs DC, la densité de population dans l'état fondamental de $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ peut être négligée par rapport à l'état légèrement excité $C_2(a^3\Pi_u)$ [Luque-1997, Wills-2002]. Nous pouvons estimer la population relative de chacun des niveaux électroniques à partir d'un traitement statistique reposant sur le calcul de la distribution des états électroniques (voir les équations (V-23) et (V-24)). Même si l'approximation est importante, nous avons supposé une distribution de Boltzmann des populations, avec un peuplement des niveaux excités par effet thermique (Température d'excitation T_{exc} = Température du gaz T_g), et nous obtenons pour T_g = 3500 K qu'environ 73.5 % des molécules C_2 sont dans l'état $C_2(a^3\Pi_u)$, contre seulement 16.4 % dans l'état $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ (soit un facteur 4.5 entre ces deux niveaux). Ces résultats sont illustrés sur la Figure V-17. Nous justifions l'hypothèse de peuplement thermique au moins de l'état $C_2(a^3\Pi_u)$ par le faible écart énergétique de 0.089 eV entre ce niveau et le fondamental $C_2(X^1\Sigma_g^+)$. 90 % de la population de C_2 serait donc répartie dans ces deux seuls états. Le niveau $C_2(b^3\Sigma_g^-)$ représenterait 7 % de la population totale, le niveau $C_2(c^3\Sigma_u^+)$ 2.3 %, et la somme des 19 autres niveaux seulement 0.8 %.

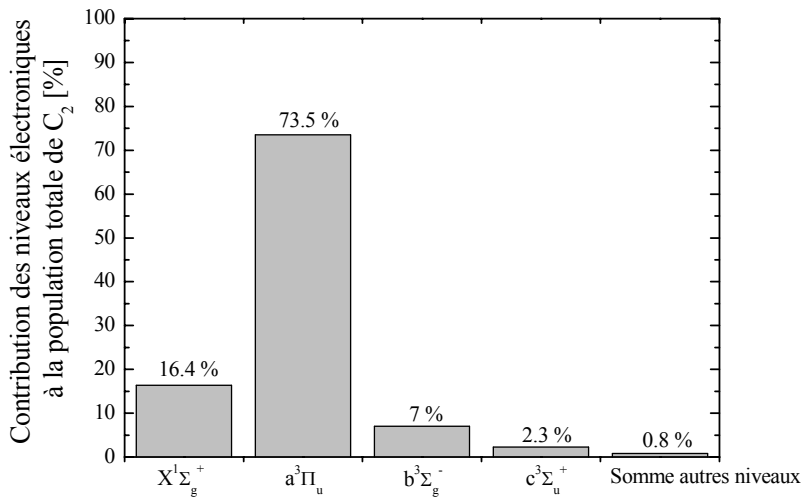


Figure V-17 : Contribution calculée des différents niveaux électroniques de C_2 à la population totale du dimère. Le calcul de la fonction de partition a été effectué en supposant un peuplement thermique des différents niveaux à une température de 3500 K.

Il est intéressant de quantifier les densités de ces deux états du précurseur supposé de croissance de diamant nano-cristallin, en raison de leur différence de réactivité chimique. Il a en effet été observé que l'état singulet réagit beaucoup moins vite avec H et H_2 que l'état triplet [Cooper-1979, Pasternack-1981, Martin-1992]. Une connaissance de leur densité respective peut donc nous éclairer en partie sur la chimie de la décharge, où l'hydrogène atomique est présent en quantité non négligeable compte tenu des températures de gaz élevées, et de la dissociation totale du méthane qui en découle.

Comme nous l'avons fait pour la température de la décharge, nous allons comparer les résultats expérimentaux aux valeurs calculées par le modèle 0 D. Nous présentons sur la Figure V-18 les densités mesurées de $N[C_2(X^1\Sigma_g^+)]$ et de $N[C_2(a^3\Pi_u)]$, la concentration totale de $N[C_2(\text{totale})]$ estimée à partir du calcul de la distribution de population électronique (voir paragraphe V.4.1.1.2.10), ainsi que la densité totale issue du modèle. Les calculs de concentrations $N[C_2(X^1\Sigma_g^+)]$ et $N[C_2(a^3\Pi_u)]$ ont été faits sur la base des températures de rotation obtenues pour chacun de ces deux états.

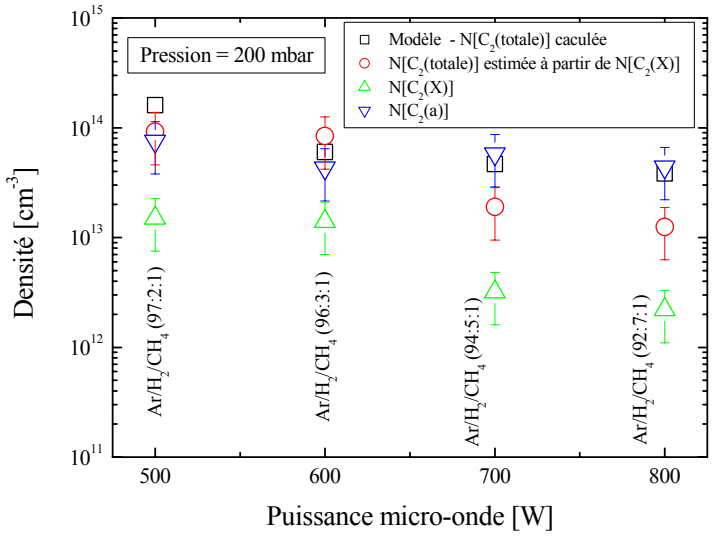


Figure V-18 : Comparaison entre la densité de C_2 calculée par le modèle 0 D $Ar/H_2/CH_4$ et les densités mesurées des états électroniques $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ et $C_2(a^3\Pi_u)$

Les valeurs de densités obtenues sont synthétisées dans le Tableau V-7 :

200 mbar $Ar/H_2/CH_4$	**$N[C_2(totale)]$ Modèle $[cm^{-3}]$**	**$N[C_2(totale)]$ Expérimental d'après $N[C_2(X^1\Sigma_g^+)]$ $[cm^{-3}]$**	**$N[C_2(X^1\Sigma_g^+)]$ $[cm^{-3}]$**	**$N[C_2(a^3\Pi_u)]$ $[cm^{-3}]$**
500 W (97 :2 :1)	$1.6x10^{14}$	$9.2x10^{13}$	$1.5x10^{13}$	$7.5x10^{13}$
600 W (96 :3 :1)	$6.0x10^{13}$	$8.4x10^{13}$	$1.4x10^{13}$	$4.3x10^{13}$
700 W (94 :5 :1)	$4.7x10^{13}$	$1.9x10^{13}$	$3.2x10^{12}$	$5.8x10^{13}$
800 W (92 :7 :1)	$3.8x10^{13}$	$1.2x10^{13}$	$2.2x10^{12}$	$4.4x10^{13}$

Tableau V-7 : Récapitulatif des densités de C_2 : $N[C_2(totale)]$ calculée par le modèles 0 D ; $N[C_2(totale)]$ obtenue à partir des mesures de $N[C_2(X^1\Sigma_g^+)]$; $N[C_2(X^1\Sigma_g^+)]$ mesurée ; $N[C_2(a^3\Pi_u)]$ mesurée

La concentration calculée de C_2 est trouvée de tendance décroissante lorsque le pourcentage d'hydrogène et la puissance micro-onde augmentent, avec des valeurs calculées allant de $1.6x10^{14}$ à $4x10^{13}$ cm^{-3} pour les deux conditions extrêmes ($Ar/H_2/CH_4$ (97:2:1) 500 W et (92:7:1) 800 W). L'accord qualitatif avec l'expérience est sur ce point satisfaisant.

L'accord quantitatif est également bon. Nous pouvons constater qu'effectivement $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ présente des densités plus faibles que $C_2(a^3\Pi_u)$, et que nous retrouvons environ le facteur 4.5 entre le niveau électronique haut et le niveau électronique bas, bien que les mesures aient été effectuées de manière totalement indépendantes. Par exemple, nous avons

$N[C_2(X^1\Sigma_g^+)] = 1.5x10^{13}$ cm^{-3} et $N[C_2(a^3\Pi_u)] = 7.55x10^{13}$ cm^{-3} pour la condition la plus favorable $Ar/H_2/CH_4$ (97:2:1) 500 W/200 mbar, soit un facteur cinq. Nous retrouvons donc par l'expérience les résultats obtenus par le calcul statistique reposant sur la distribution de population. Ceci justifie l'approximation d'égalité des températures d'excitation électronique T_{exc} et de température du gaz T_g, au moins pour le peuplement du niveau $C_2(a^3\Pi_u)$, qui représente l'état majoritaire des molécules C_2.

La densité mesurée $N[C_2(totale)]$ est différente dans le cas le plus défavorable d'un facteur 2.5 de la valeur estimée par le modèle, ce qui est un résultat réellement satisfaisant compte tenu des sources d'erreurs importantes. L'absorption large bande sur le système de Swan et de Mulliken permet donc d'avoir une idée assez précise de la densité totale de C_2 dans la décharge.

A titre de comparaison, des valeurs de l'ordre de quelques 10^{11} cm^{-3} avait été obtenues sur $C_2(a^3\Pi_u)$ par Goyette *et al.* à 130 mbar, pour une température de gaz de 1600 K [Goyette-1999]. La formation du dimère est, dans ces conditions particulières, attribuée à des processus de recombinaison dissociative de l'ion $C_2H_2^+$ ($C_2H_2^+ + e^- \rightarrow C_2 + H_2$) [Gruen-1999]. Dans le cas de notre réacteur en cloche, nous optons plutôt pour une formation de C_2 par craquage thermique du méthane, compte tenu des températures élevées de gaz, au moins au centre de la décharge [Mohasseb-2003b, Lombardi-2003b]. Nous sommes donc confrontés à des problèmes proches de ceux rencontrés par les spécialistes de combustion (température élevée, formation de suies, …). Il semble donc une fois encore que la synthèse de diamant nano-cristallin puisse s'effectuer dans des conditions opératoires très différentes, ces dernières dépendant fortement du réacteur utilisé.

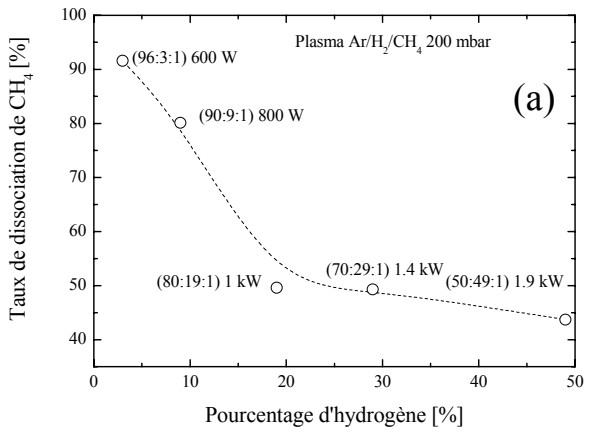
V.5.3. Expériences complémentaires : mesures de densités absolues d'espèces carbonées stables à l'aide d'absorption par diodes lasers IR

Nous allons dans cette partie présenter quelques résultats de densités d'hydrocarbures stables, obtenus à l'aide de la technique d'absorption IR par diodes laser abondamment décrite dans les chapitres II et IV. Nous avons en effet effectué une série d'expériences sur les mélanges $Ar/H_2/CH_4$ lors du déplacement d'un réacteur en cloche sur le site de l'INP-Greifswald en juillet 2001. La configuration expérimentale était la même qu'en mélange H_2/CH_4.

Un résultat intéressant reporté sur la Figure V-19-a est la mesure du taux de dissociation de méthane, estimé en fonction du rapport $Ar/H_2/CH_4$ qui variait de (96:3:1) à (50:49:1). Nous indiquons sur la figure les puissances micro-ondes injectées pour chaque mélange. Les valeurs présentées sont certes intégrées, mais nous pouvons néanmoins constater une consommation de plus de 90 % du méthane dans la condition (96:3:1), malgré le trajet optique de 60 cm au

travers des bras de la cloche. Il est très probable que les 10 % détectés soient présents hors de la décharge, et que la totalité du méthane soit dissociée dans la boule plasma. Ceci tend à confirmer notre hypothèse de température élevée de gaz induisant un craquage complet de CH_4 dans les conditions de dépôt de diamant nano-cristallin telle que (96:3:1) 600 W. Pour des pourcentages d'hydrogène plus élevés, le méthane est significativement moins consommé, avec des taux de dissociation de l'ordre de 44 % pour un mélange (50:49:1), malgré une puissance de 1.9 kW, traduisant une répartition différente de l'énergie absorbée.

Nous présentons sur la Figure V-19-b les fractions molaires des espèces carbonées que nous avons réussies à détecter dans un mélange $Ar/H_2/CH_4$ (96:3:1) 200 mbar/600 W, en condition réelle de dépôt. Nous présentons les résultats intégrés d'absorption IR sur CH_4, C_2H_2 et C_2H_6.



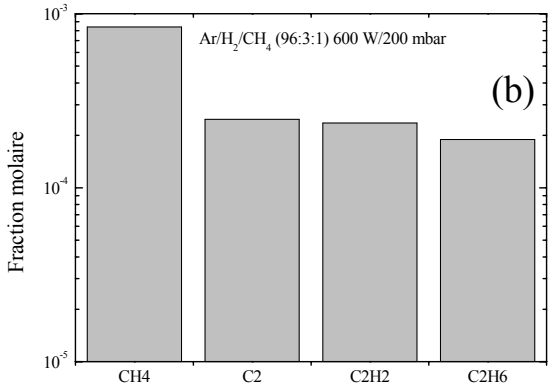


Figure V-19 :
(a) Taux de dissociation de CH_4 dans différentes décharges $Ar/H_2/CH_4$ mesuré par absorption laser IR
(b) Valeurs expérimentales de fractions molaires d'hydrocarbures dans une décharge $Ar/H_2/CH_4$ (96:3:1) 200 mbar/500 W

Nous pouvons remarquer la présence en quantité modéré d'acétylène ($X_{C2H2} = 2.35\text{x}10^{-4}$), pourtant très majoritaire dans les plasmas H_2/CH_4, en dépit de la consommation de la *quasi*-totalité du méthane ($X_{CH4} = 8\text{x}10^{-4}$ alors qu'avant allumage de la décharge, $X_{CH4} = 1\text{x}10^{-2}$). La fraction molaire de C_2 est équivalente à celle de C_2H_2 ($X_{C2} = 2.47\text{x}10^{-4}$), ce qui est aussi un résultat très différent de ce qui est obtenu dans les mélanges H_2/CH_4 : l'acétylène y présente des fractions molaires quatre fois plus importantes que C_2 d'après le code 1 D axial[1].

Il semble donc que la conversion $C_2H_2 \rightarrow C_2$ soit très efficace dans notre décharge. Nous attribuons logiquement ce processus de dé-hydrogénation de l'acétylène à des processus thermiques consécutifs à une température de décharge de l'ordre de 3500-3900 K. La voie cinétique proposée par Gruen [Gruen-1999] de formation de C_2 par recombinaison

[1] Nous traitons comme un cas particulier l'éthane, qui est très probablement formé dans les bras optiques par recombinaison d'espèces carbonées, et donc présent hors de la décharge.

dissociative de $C_2H_2^+$ ne semble donc pas valable dans notre réacteur (tout du moins en volume), compte tenu des très faibles fractions molaires de l'ion acétylène (inférieures à 10^{-8} d'après le modèle 0 D). Les ions (très) majoritaires dans le réactor en cloche sont, d'après le modèle 0 D, C^+ et C_2^+ (avec des fractions de l'ordre de quelques 10^{-6}).

Au vu de la Figure V-19-b, nous pouvons constater que la conservation de la masse de carbone n'est pas assurée par les seules espèces C_2 et C_2H_2. Le modèle 0 D nous permet d'estimer sous quelle forme se présente le carbone non détecté. Nous avons obtenons par le calcul des fractions molaires de carbone atomique importante ($X_C = 9x10^{-3}$), permettant de vérifier un bilan de masse satisfaisant. Cette fraction importante de C, qui en fait l'espèce majoritaire dans la décharge, nous conforte plus encore dans notre sentiment de températures de décharges très élevées (supérieures à 3500 K), seules propices à la formation d'une telle espèce.

V.6. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une analyse spectroscopique des décharges $Ar/H_2/CH_4$ récemment introduites au laboratoire pour la synthèse de films de diamant nano-cristallin.

Nous avons mis en œuvre différentes expériences de spectroscopie d'émission et d'absorption large bande, dans le domaine visible et UV. Trois systèmes spectroscopiques ont été étudiés : C_2 Mulliken ($D^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$) à 231.2 nm, C_2 Swan ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$) à 516.5 nm et CN violet ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) à 388.2 nm. C_2 est supposé être une espèce de croissance importante dans le procédé de dépôt, et CN a été volontairement produit comme espèce thermométrique par ajout d'une centaine de ppm d'azote moléculaire dans la décharge.

Nous avons mesuré les températures de rotation de ces espèces, dans leurs états électroniques hauts et bas. Les valeurs obtenues sont significativement plus élevées qu'en décharges H_2/CH_4, typiquement de l'ordre de 3500-4000 K. Un équilibre entre les états excités et les états fondamentaux a été observé, aux barres d'erreurs près. L'accord avec un modèle 0 D de la décharge est correct, et laisse supposer que les valeurs mesurées sont du bon ordre de grandeur.

Les densités de $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ et $C_2(a^3\Pi_u)$ ont été mesurées. Les valeurs de $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ ont requis le développement d'un programme de calcul de spectres théoriques du système de Mulliken. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs fournies par un modèle 0 D similaire à celui développé pour les décharges H_2/CH_4, avec de valeurs comprises entre $5x10^{13}$ et 10^{14} cm^{-3} suivant les conditions opératoires. Par ailleurs, les densités de C_2 relativement

élevées que nous avons trouvées sont cohérentes avec les températures de rotation supérieures à 3000 K, favorisant la formation de ce dimère.

Des mesures complémentaires par diodes lasers IR ont montré que la totalité du méthane est dissociée dans la décharge, pour former les espèces C_2H_2, mais aussi en quantité équivalente C_2 (mesuré par absorption large bande) et *a priori* C (calculé par un modèle 0 D). La présence en forte densité des atomes de carbone est caractéristique du craquage thermique du précurseur carboné. Ceci diffère des décharges H_2/CH_4, où l'acétylène est très largement majoritaire.

Nous proposons différentes ouvertures du sujet :

(i) Notre travail s'est jusqu'à présent focalisé sur la mise au point du dispositif de diagnostic spectroscopique et sur l'analyse des spectres enregistrés au centre de la décharge. Les techniques d'absorption étant maintenant maîtrisées, nous pouvons envisager la réalisation d'expérience résolues dans l'espace, de manière à obtenir des profils axiaux et radiaux de densités d'espèces et de température de gaz, qui seront importants pour la validation de futurs modèles 1 D des décharges $Ar/H_2/CH_4$.

(ii) Il est également nécessaire de travailler sur la compréhension de la synthèse de suies, propres à ce procédé. Un modèle thermo-chimique complet devrait prochainement apporter de nombreux éclairages sur ce problème, incluant la formation de particules à quatre et neuf cycles aromatiques. Par ailleurs, des expériences d'absorption UV sur C_6H_6 vers 250 nm devraient être tentées. Le benzène est en effet un des précurseurs supposé de la formation de suies.

(iii) Il apparaît également important, dans un avenir proche, de quantifier précisément dans le réacteur en cloche le pourcentage de puissance effectivement injectée dans le réacteur en configuration de dépôt de diamant nano-cristallin. Cela peut être fait, de la même manière qu'en mélange H_2/CH_4, par une étude spectroscopique des raies d'émission de la série de Balmer de l'hydrogène atomique [Duten 2000, Gordon-2001], afin de corriger les paramètres d'entrée des modèles.

(iv) Sous réserve de disposer d'un moyen de validation tel que la FIL, des mesures d'élargissement Doppler sur la raie de Balmer H_α sont également envisageables, bien que la sensibilité de la technique ne soit pas excellente à des températures dépassant 3000 K.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Depuis 1990, l'équipe diamant du LIMHP s'est attelée à développer une démarche globale de compréhension du procédé de dépôt de diamant assisté par plasmas micro-ondes, suivant une triple approche matériau/modélisation/diagnostic. Comme nous l'avons précisé au chapitre I, ce travail de thèse avait pour objectif d'accroître la connaissance de la cinétique réactionnelle des espèces carbonées au sein du plasma, à l'aide de diagnostics spectroscopiques et de modélisation thermo-chimique.

L'étude des décharges H_2/CH_4 repose sur les résultats obtenus durant les dix années précédant le début de cette thèse, en particulier sur les travaux réalisés sur les processus de production/perte de l'hydrogène atomique et du radical méthyle. Un désaccord modèle/expérience par absorption large-bande UV d'un ordre de grandeur sur la densité du radical apparaissait jusque là, ce qui constituait un problème car CH_3 est le précurseur de la croissance de diamant dans les conditions étudiées. Afin de lever cette indétermination et de comprendre et maîtriser la production de cette espèce, nous avons lors de cette thèse développé une approche expérimentale et une approche théorico-numérique, qui peut se résumer en quatre grandes étapes :

(i) Nous avons consacré une part importante du travail à l'étude spectroscopique du radical méthyle (chapitre II), afin de maîtriser les techniques de détection pour les rendre quantitatives. Cette approche se situe en amont de la compréhension proprement dite du procédé de dépôt, et a pris une forte connotation métrologique. Le radical méthyle a été quantifié dans deux décharges micro-ondes fonctionnant respectivement à basse pression (1.5 mbar) avec comme précurseur carboné CH_4 ou CH_3OH, et le réacteur en cloche du LIMHP à pression modérée (25-80 mbar) en mélange H_2/CH_4. Le radical CH_3 a été détecté dans l'UV à 216 nm par absorption large bande et par absorption IR avec des diodes lasers émettant dans la région 606-612 cm^{-1}, domaine actif pour la bande ν_2 du radical. Deux raies IR ont été détectées : Q(3,3) dans le réacteur basse pression, et Q(12,12) dans le réacteur en cloche. Une étude spectroscopique assez fondamentale a été nécessaire dans le but d'une part de simuler l'enveloppe des spectres UV pour en déduire une concentration, et d'autre part de déterminer la force de raie de Q(12,12) dans nos gammes de températures élevées où aucune information expérimentale n'est disponible. Nous avons ainsi pu comparer *quasi*-simultanément les deux techniques, et trouver un bon accord entre les densités déduites de ces deux techniques dans une vaste gamme de conditions de température et de pression (1.5 mbar/1000 K, 80 mbar/3200 K). Nous avons donc validé les coefficients d'absorption trouvés dans la littérature et élargi leurs conditions d'utilisation à nos conditions de pression modérée et de haute température.

(ii) Le succès de la comparaison des techniques d'absorption UV et IR sur CH_3 montrait que le désaccord modèle/expérience préalablement constaté n'était vraisemblablement pas d'origine expérimentale. Le modèle thermo-chimique H_2/CH_4 développé au laboratoire a donc été amélioré, notamment en ce qui concerne le schéma cinétique et les données de base s'y rapportant. Dans le chapitre III les hypothèses simplificatrices, les équations à résoudre, et le schéma cinétique (avec prise en compte des processus électroniques et de surface) sont reportés. Le modèle "hydrogène" compte 8 espèces/29 réactions, alors que le modèle "H_2/CH_4" repose sur 28 espèces/131 réactions. Afin de valider expérimentalement le modèle H_2/CH_4, nous avons mesuré par absorption IR les espèces stables CH_4, C_2H_2, C_2H_4 et C_2H_6, en plus du radical CH_3. Nous avons toutefois été confronté à une difficulté expérimentale majeure, qui réside dans le caractère intégré sur le chemin optique des mesures avec les diodes lasers. En effet, les espèces stables sont immanquablement présentes hors du plasma. Deux codes de calcul reposant sur le même modèle de transport thermo-chimique ont donc été mis au point : l'un pour décrire localement la physico-chimie de la décharge suivant l'axe du réacteur (code 1 D axial), l'autre pour décrire les moyennes suivant le rayon du réacteur (code 1 D radial) des profils d'espèces afin de les comparer aux mesures intégrées obtenues par les expériences d'absorption. La cohérence de ces deux codes a été testée sur des plasmas d'hydrogène pur.

(iii) Dans la première partie du chapitre IV, nous avons utilisé le code radial pour calculer les moyennes des profils radiaux des concentrations des différentes espèces carbonées, et nous les avons comparés aux mesures IR intégrées sur le chemin optique. Un accord modèle/expérience satisfaisant a été obtenu pour différentes conditions expérimentales. Le bon accord obtenu en particulier sur le radical méthyle montre que les écarts obtenus jusque là provenaient principalement d'un manque de précision des données de bases à haute température (coefficients thermodynamiques, coefficients de transport, vitesses de réactions). L'utilisation d'un schéma numérique plus solide a permis, pour la première fois à notre connaissance, de diagnostiquer et modéliser un réacteur micro-onde de dépôt de diamant dans des conditions de forte puissance (2 kW/110 mbar). Les résultats de calcul confirment la forte non-uniformité spatiale des distributions d'espèces carbonées dans le réacteur déjà démontrée précédemment à plus basse puissance. Les gradients de concentrations dépendent avant tout des profils de température de gaz et d'hydrogène atomique, et sont d'autant plus importants que la densité de puissance est élevée.

(iv) La comparaison entre le code radial et les mesures IR ayant permis de valider le modèle thermo-chimique, nous avons utilisé dans la deuxième partie du chapitre IV le code axial, pour analyser les processus physico-chimiques majoritaires en fonction de la densité de puissance couplée au plasma. Ce code a l'avantage en effet de décrire précisément les phénomènes à l'interface plasma/surface. En analysant espèce par espèce les réactions

majoritaires de production et de consommation, nous avons confirmé que la cinétique de la décharge est gouvernée par des réactions d'équilibre $CH_x + H \leftrightarrow CH_{x-1} + H_2$ pour les espèces mono-carbonées et $C_2H_y + H \leftrightarrow C_2H_{y-1} + H_2$ pour les espèces bi-carbonées. Les radicaux occupent une place très importante dans la cinétique réactionnelle en volume. L'espèce centrale est le radical méthyle, qui permet le passage des espèces mono-carbonées vers les espèces bi-carbonées. Le radical C_2H_5 assure la conversion entre l'éthane et l'éthylène. De la même manière, C_2H_3 est l'espèce pivot entre l'éthylène et l'acétylène, qui est l'espèce carbonée majoritaire dans la décharge. Si la chimie des hydrocarbures est principalement gouvernée par les processus collisionnels lourds/lourds, quelque soit la densité de puissance, l'hydrogène atomique est majoritairement produit par des processus électroniques à 9 $W.cm^{-3}$, et par dissociation thermique de H_2 à 30 $W.cm^{-3}$. La transition entre les deux processus a lieu autour de 15 $W.cm^{-3}$.
Les résultats montrent enfin que si la densité d'hydrogène atomique en surface du diamant est gouvernée par le terme de production en volume et le terme de diffusion à l'interface plasma/surface, la densité de CH_3 à la surface de diamant est gouvernée par le gradient de température de gaz et de densité de H à l'interface plasma/surface. La densité surfacique du radical méthyle est d'autant plus grande que le gradient de température est raide et que le densité de H est grande, c'est-à-dire que la densité de puissance est grande.

Nous avons poursuivi ce travail avec une étude d'ouverture dédié à l'analyse spectroscopique des décharges $Ar/H_2/CH_4$, récemment introduites au laboratoire pour la synthèse de films de diamant nano-cristallin.
L'objectif a été, en nous reposant sur l'expérience acquise sur les plasmas H_2/CH_4, de mettre en œuvre des techniques de spectroscopie d'absorption large bande UV et visible pour mesurer la température du gaz et la densité d'espèces.
Trois systèmes spectroscopiques ont été étudiés : C_2 Mulliken ($D^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$) à 231.2 nm, C_2 Swan ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$) à 516.5 nm et CN violet ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) à 388.2 nm. Une attention particulière a été portée sur le dimère C_2, qui est probablement l'espèce de croissance principale dans le procédé de dépôt.
Nous avons mesuré les températures de rotation de ces espèces, dans leurs états électroniques hauts et bas. Les valeurs obtenues sont significativement plus élevées qu'en décharge H_2/CH_4, typiquement de l'ordre de 3500-4000 K. Les densités de $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ et $C_2(a^3\Pi_u)$ ont été mesurées. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs fournies par un modèle 0 D similaire à celui développé pour les décharges H_2/CH_4, avec de valeurs comprises entre $5x10^{13}$ et 10^{14} cm^{-3} suivant les conditions opératoires. Ces valeurs sont également cohérentes avec les températures de gaz élevées mesurées dans le plasma. Par ailleurs, des mesures complémentaires par diodes lasers IR ont montré que la totalité du méthane est dissociée dans la décharge, pour former en quantité équivalente les espèces C_2H_2, mais aussi C_2 (mesuré par

absorption large bande) et probablement également l'atome de carbone en quantité non négligeable (calculé par un code 0 D).

Au cours de ce travail de thèse, nous avons donc contribué à une meilleure connaissance de la cinétique réactionnelle en volume des espèces carbonées dans des décharges utilisées pour le dépôt de diamant poly-cristallin et nano-cristallin. Le LIMHP dispose aujourd'hui de codes de calcul fiables pour décrire des condition très différentes de dépôt de diamant, ce qui est très intéressant pour l'optimisation des réacteurs.

ANNEXES

ANNEXES DU CHAPITRE II

Le but de cette annexe est de rappeler très succinctement quelques définitions de base de spectroscopie atomique et moléculaire. De nombreux ouvrages dédiés à ce vaste champ sont disponibles. Nous donnons ci-dessous la liste des livres qui nous ont été utiles lors de ce travail de thèse :
[Herzberg-1989a, b et c], [Atkins-1997 et 2002], [Hollas-1998], [Thorne-1999], [Svanberg-2000] et [Pearse-1976].

Rappel de spectroscopie atomique

Une fonction d'onde, fonction propre de l'équation de Schrödinger, dont les valeurs propres définissent les niveaux d'énergie atomique, est caractérisée par quatre nombres quantiques :

- **n** le nombre quantique principal.
- **l** le nombre quantique orbital (l = 0, 1, 2,…, n - 1).
- **m** le nombre quantique magnétique (m = -l, - l + 1, …, l - 1, l).
- **s** le spin de l'électron (s = ± ½).

l et **s** se couplent pour donner respectivement les nombres quantiques **L** et **S**. On définit **J** le nombre quantique résultant de **L** et **S**. Un niveau d'énergie se note comme suit :

$^{2.S+1}L_J$, avec la convention suivante pour **L** :

L	0	1	2	3	⋯
Etats	S	P	D	F	⋯

La dégénérescence d'un niveau est décrite par son poids statistique $g = 2.J + 1$.

Un niveau est dit radiatif s'il émet un photon (de longueur d'onde $\nu = h^{-1}.(E' - E'')$, $h = 6.62.10^{-34}$ J.s la constante de Planck) lors d'une transition permise, d'après les règles de sélection suivante :

$$\begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1, \text{ mais pas } 0 \rightarrow 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1, \text{ mais pas } 0 \rightarrow 0 \\ \Delta M = 0, \pm 1 \\ \Delta S = 0 \end{cases}$$

Rappel de spectroscopie moléculaire

Comme pour un atome, une molécule possède plusieurs niveaux électroniques, d'où une analogie dans la nomenclature spectroscopique. Ces niveaux sont dégénérés en niveaux vibrationnels, eux-mêmes dégénérés en niveaux rotationnels.

L'état électronique d'une molécule se note de manière condensée comme suit : on place la lettre grecque majuscule correspondant à la valeur du nombre quantique Λ associé au moment angulaire orbital **L**. En exposant à gauche, on indique la valeur de 2.S + 1 et en indice à droite la valeur de $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$.

"Lettre" $^{2.S+1}[\Lambda]_{\Omega}$

La "lettre" latine symbolise quand à elle l'état électronique. : X pour l'état fondamental ; A, B, C, …, pour des états généralement de même multiplicité que le fondamental, avec l'ordre alphabétique correspondant à des énergies croissantes ; a ,b , c , … pour des états de multiplicité différentes du fondamental.

Les différents moments angulaires pris en compte, dans le cas le plus simple d'une molécule diatomique, sont :

- Le moment angulaire orbital **L**
- Le moment angulaire de spin **S**
- Le moment de rotation des noyaux, perpendiculaire à l'axe internucléaire, **N**.

Les molécules diatomiques présentent une symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire. **L** est la résultante de tous les vecteurs moments cinétiques, et $\hbar.M_L$ est sa composante sur cet axe. Le nombre quantique M_L peut prendre (2.L + 1) valeurs différentes.

On a : $|L| = \sqrt{L.(L+1)}.\hbar$ L = 0, 1, 2, …

M_L = L, L - 1, L - 2, …, - L

On note $\boldsymbol{\Lambda}$ le vecteur représentant la projection de **L** sur l'axe internucléaire

Le nombre quantique Λ associé est une constante du mouvement et peut prendre les valeurs 0, 1, 2, …, L. De la même manière qu'en spectroscopie atomique, on nomme les états correspondants aux différentes valeurs de Λ par des lettres majuscules, mais en alphabet grec :

Λ	0	1	2	3	⋯
Etats	Σ	Π	Δ	Φ	⋯

A l'exception de Σ, tous les états sont deux fois dégénérés car M_L peut prendre les valeurs + L et – L.

Le caractère singulet ou multiplet d'une molécule est dû au spin des électrons dont la résultante est **S**. Le nombre quantique associé est S, entier ou demi-entier suivant que les électrons soient en nombre pair ou impair. On a : $|S| = \sqrt{S.(S+1)}.\hbar$

Pour $\Lambda \geq 1$, il existe un champ magnétique interne dû au mouvement orbital des électrons, dirigé suivant l'axe internucléaire. On note **Σ** le vecteur représentant la projection de **S** sur l'axe internucléaire. Le nombre quantique associé Σ est une constante du mouvement, et peut prendre 2.S + 1 valeurs : Σ = - S, - S + 1, …, S. Si Λ = 0, il n'apparaît pas de champ magnétique interne et Σ n'est pas défini.

Le moment angulaire total électronique le long de l'axe internucléaire se note **Ω.** On a **Ω** = **Λ** + **Σ** et le nombre quantique associé $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$, car **Λ** et **Σ** ont la même direction.

La grandeur 2.S + 1 caractérise la multiplicité d'un terme, c'est à dire le nombre de composantes en lesquelles un terme de Λ donné peut se décomposer.

Par exemple, S = 0, 2.S + 1 = 1, le terme est singulet
S = 1, 2.S + 1 = 3, les termes sont des triplets.

Dans le cas où Λ = 0 , l'état est singulet. Par contre, si $\Lambda \neq 0$, Σ peut prendre pour un Λ donné 2.S + 1 valeurs, et donc Ω de même.

Dans le cas de molécules diatomiques, tout plan contenant l'axe internucléaire est plan de symétrie. Si par rapport à ce plan la fonction d'onde est invariante par symétrie ($\Psi \rightarrow + \Psi$), on note cet état à l'aide d'un exposant + à droite (par exemple Σ^+). Si $\Psi \rightarrow - \Psi$, alors l'état se note avec un exposant – (par exemple Σ^-).

Si les deux noyaux de la molécule sont de même charge, alors le champ dans lequel se déplace les électrons admet un centre de symétrie, et ceci se répercute sur les fonctions d'onde. Si par la transformation (x, y, z) → (- x, - y, - z), $\Psi \rightarrow + \Psi$, alors la fonction est dite

paire, et on note l'état avec la lettre g (= gerade en allemand) en indice à droite. Si $\Psi \rightarrow - \Psi$, la fonction est impaire, ce qui se note avec la lettre u (= ungerade) en indice.

L'approximation dite de Born-Oppenheimer permet de décomposer l'énergie totale d'une molécule diatomique en une somme de trois énergies découplées, provenant de la structure d'un niveau électronique, composé de plusieurs niveaux vibrationnels eux mêmes formés de niveaux rotationnels. On a :

$E = E_e + E_v + E_t$ où E_e est l'énergie électronique (de l'ordre de quelques eV), E_v l'énergie de vibration (de l'ordre de 10^{-1} eV) et E_t l'énergie de rotation (de l'ordre de 10^{-3} eV). Les transitions entre niveaux rotationnels d'un même niveau vibrationnel sont à l'origine de photons micro-onde ou IR très lointain ($\lambda \sim 1$ mm) ; entre niveaux vibrationnels d'un même niveau électronique, des photons IR ($\lambda \sim 3\text{-}4$ µm) ; entre niveaux électroniques, des photons dans le visible et l'UV. L'expression énergétique peut être réécrite en termes spectraux :

$T = T_e + G(v) + F_J(v)$, avec dans l'ordre les termes spectraux électroniques, de vibration et de translation. En première approximation, on a $G(v) = \omega_e.(v + 1/2)$ où v est le nombre quantique de vibration et ω_e = cste pour un état électronique donné ; et $F_J(v) = B_v.J(J+1)$ où B_v est une constante rotationnelle du niveau, et J le nombre quantique de rotation.

Il existe des règles de sélection, issues de la mécanique quantique, qui permettent de prévoir les transitions autorisées entre niveaux électroniques. D'une manière générale, une transition est permise si :

- $\Delta J = 0, \pm 1$ (avec $(J' = 0) \rightarrow (J'' = 0)$ interdit).
  Les valeurs $\Delta J = -1, 0, +1$ correspondent respectivement aux branches P, Q, R.
- $+ \rightarrow -$ (avec $+ \rightarrow +$ et $- \rightarrow -$ interdits).

ANNEXES DU CHAPITRE III

Annexe III- 1 : Réactions prises en compte dans les modèles hydrogène pur ..... e

Annexe III- 2 : Réactions prises en compte pour les hydrocarbures neutres [Smith, Girshick-1993, Yu-1994, Hassouni-1998] ..... h

Annexe III- 3 : Réactions prises en compte pour les ions hydrocarbures i

Annexe III- 4 : Réactions de recombinaisons catalytiques prises en compte dans les modèles H_2 et H_2/CH_4 ..... j

Annexes du chapitre III

Annexe III-1 : Réactions prises en compte dans les modèles hydrogène pur

N°	Réactions	Section efficace σ ou loi exponentielle $k = A.T^n.exp(-T_a/T)$ A en $m^3.s^{-1}.mol^{-1}$, n sans dimension, T_a en K	Référence
1	$e^- + H_2 \rightarrow e^- + 2\ H$	σ	[Tawara-1990a]
2	$e^- + H_2 \rightarrow 2\ e^- + H_2^+$	σ	[Tawara-1990a]
3	$e^- + H \rightarrow 2\ e^- + H^+$	σ	[Janev-1987]
4	$e^- + H_3^+ \rightarrow 3\ H$	σ	[Janev-1987]
5	$e^- + H_3^+ \rightarrow H(n=2) + H_2$	σ	[Janev-1987]
6	$e^- + H^+ \rightarrow H + h\nu$	σ	[Massey-1969]
7	$2\ H + H_2 \rightarrow 2\ H_2$	$10^5 \times T^{-0.6}$	[Cohen-1983]
8	$3\ H \rightarrow H_2 + H$	3.2×10^3	[Cohen-1983]
9	$H_2 + H_2^+ \rightarrow H_3^+ + H$	1.27×10^9	[Karpas-1979]
10	$2\ H_2 \rightarrow 2\ H + H_2$	$8.61 \times 10^{11} \times T^{-0.7}.exp(-52530/T)$	[Cohen-1983]
11	$H_2 + H \rightarrow 3\ H$	$2.7 \times 10^{10} \times T^{-0.1}.exp(-52530/T)$	[Cohen-1983]
12	$e^- + H_2 \rightarrow e^- + H(n=2) + H$	σ	[Janev-1987]
13	$e^- + H_2 \rightarrow e^- + H(n=3) + H$	σ	[Janev-1987]
14	$e^- + H \rightarrow e^- + H(n=2)$	σ	[Janev-1987]
15	$e^- + H \rightarrow e^- + H(n=3)$	σ	[Janev-1987]
16	$H(n=2) + H_2 \rightarrow H_3^+ + e^-$	$1.68 \times 10^7 \times T^{0.5}$	[Bittner-1988, Prepernau-1995]
17	$H(n=3) + H_2 \rightarrow H_3^+ + e^-$	$1.68 \times 10^7 \times T^{0.5}$	Estimé d'après (16)
18	$H(n=3) \rightarrow H(n=2) + h\nu$	Coefficient d'Einstein $6.58 \times 10^{-7}\ s^{-1}$	
19	$e^- + H(n=2) \rightarrow H + e^-$	σ	[Janev-1987]
20	$e^- + H(n=3) \rightarrow H + e^-$	σ	[Janev-1987]
103	$e^- + H^+ \rightarrow H(n=2) + h\nu$	σ	[Janev-1987]
104	$e^- + H^+ \rightarrow H(n=3) + h\nu$	σ	[Janev-1987]

Annexe III- 1 : Réactions prises en compte dans les modèles hydrogène pur

Annexe III-2 : Réactions prises en compte pour les hydrocarbures neutres

N°	Réactions ($k = A.T^n.exp(-E_a/k_BT)$)	A en $m^3.s^{-1}.mol^{-1}$ ou $m^6.s^{-1}.mol^{-1}$	n	E_a en J
47	$CH + H \leftrightarrow C + H_2$	4.00×10^8	0	11776
48	$C + CH \leftrightarrow C_2 + H$	2.00×10^8	0	0
49	$C + CH_2 \leftrightarrow C_2H + H$	5.00×10^7	0	0
50	$C + CH_3 \leftrightarrow C_2H_2 + H$	5.00×10^7	0	0
51	$C + CH_4 \leftrightarrow CH_3 + CH$	5.00×10^7	0	12077.9
52	$CH + M \leftrightarrow C + H + M$	1.90×10^8	0	33717.6
53	$2\ CH \leftrightarrow C_2H + H$	1.50×10^8	0	0
54	$CH + CH_2 \leftrightarrow C_2H_2 + H$	4.0×10^7	0	0
55	$CH + CH_3 \leftrightarrow C_2H_3 + H$	3.0×10^7	0	0
56	$CH + CH_4 \leftrightarrow C_2H_4 + H$	6.0×10^7	0	0
57	$CH + C_2H \leftrightarrow C_2H_2 + C$	10^8	0	0
58	$CH + C_2H_3 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_2$	5×10^7	0	0
59	$CH_2 + M \leftrightarrow CH + H + M$	4.0×10^9	0	41769.5
60	$CH_2 + M \leftrightarrow C + H_2 + M$	1.3×10^8	0	29641.0
61	$CH + H_2 \leftrightarrow CH_2 + H$	1.08×10^8	0	1555
62	$CH_2 + CH_2 \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$	1.6×10^9	0	5957
63	$CH_2 + CH_2 \leftrightarrow C_2H_2 + 2H$	2.0×10^8	0	5594.5
64	$CH_3 + CH_2 \leftrightarrow C_2H_4 + H$	4.0×10^7	0	0
65	$CH_4 + CH_2 \leftrightarrow 2\ CH_3$	2.46×10^0	2.0	4135.0
66	$CH_2 + C_2H_3 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_3$	3×10^7	0	0
67	$^1CH_2 + M \leftrightarrow CH_2 + M$	1.8×10^7	0	301.4
68	$^1CH_2 + H \leftrightarrow CH_2 + H$	2×10^8	0	0
69	$^1CH_2 + H \leftrightarrow CH + H_2$	3×10^7	0	0
70	$^1CH_2 + H_2 \leftrightarrow CH_3 + H$	7×10^7	0	0
71	$CH_2 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_4 + H$	1.2×10^7	0	285.0
72	$^1CH_2 + CH_4 \leftrightarrow 2\ CH_3$	1.6×10^7	0	285
73	$^1CH_2 + C_2H_6 \leftrightarrow CH_3 + C_2H_5$	4.0×10^7	0	275.0
74	$CH_2 + H + M \leftrightarrow CH_3 + M$	$k_0 = 1.04 \times 10^{14}$	-2.76	800
		$k_{inf} = 6.0 \times 10^8$	0	0
		Troe: a=0, b=0.562, c=91, d=5836, e=8552		

		$k_0 = 4.83x10^{13}$	-2.8	295
75	$CH + H_2 + M \leftrightarrow CH_3 + M$	$k_{inf} = 1.98x10^{6}$	0.43	185
		Troe : a=0, b=0.578, c=122, d=2535, e=9365		
76	$CH_2 + H_2 \leftrightarrow CH_3 + H$	5.0×10^{-1}	2.0	3615.0
		$k_0 = 2.62 \times 10^{21}$	-4.76	1220
77	$CH_3 + H + M \leftrightarrow CH_4 + M$	$k_{inf} = 1.393 \times 10^{10}$	-0.63	268.0
		Troe : a=0.0, b=0.783, c=74, d=2941, e=6964		
78	$CH_3 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	1.0×10^{10}	0	15999.2
		$k_0 = 3.4 \times 10^{29}$	-7.03	1381.5
79	$2\ CH_3 + M \leftrightarrow C_2H_6 + M$	$k_{inf} = 6.77 \times 10^{10}$	-1.18	327.0
		Troe: a=0.0, b=0.619, c=73.2, d=1180 et e=9999		
80	$CH_3 + CH_4 \leftrightarrow C_2H_5 + H_2$	1.0×10^{7}	0	11574.7
81	$C_2H_3 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_4$	7.90×10^{5}	0	0
82	$C_2H_4 + CH_3 \leftrightarrow CH_4 + C_2H_3$	2.27 x 10-1	2.0	4600
83	$C_2H_5 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_4 + CH_4$	7.2×10^{5}	0	0
84	$C_2H_6 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_5 + CH_4$	6.14	1.74	5253.91
85	$CH_4 + H \leftrightarrow CH_3 + H_2$	6.6×10^{2}	1.62	5420
86	$C_2 + M \leftrightarrow 2\ C + M$	3.72×10^{5}	0	72276.5
87	$C_2 + H_2 + M \leftrightarrow C_2H_2 + M$	1.81×10^{-2}	0	0
88	$C_2H + M \leftrightarrow C_2 + H + M$	3.61×10^{9}	0	72412.3
89	$C_2H + H \leftrightarrow C_2 + H_2$	6.03×10^{7}	0	14647.5
90	$C_2H + H_2 \leftrightarrow C_2H_2 + H$	5.68×10^{4}	0.9	997.5
91	$C_2H + C_2H_3 \leftrightarrow 2\ C_2H_2$	3×10^{7}	0	0
		$k_0 = 3.75 \times 10^{21}$	-4.8	950.0
92	$C_2H + H + M \leftrightarrow C_2H_2 + M$	$k_{inf} = 10^{11}$	0	0
		Troe: a=0, b=0.646, c=132, d=1315 et e=5566		
		$k_0 = 3.8 \times 10^{28}$	-7.27	3610.0
93	$C_2H_2 + H + M \leftrightarrow C_2H_3 + M$	$k_{inf} = 5.6 \times 10^{6}$	0	1200.0
		Troe : a=0, b=0.751, c=98.5, d=1302 et e=4167		
94	$C_2H_3 + H \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$	3.0×10^{7}	0	0
		$k_0 = 1.58 \times 10^{39}$	-9.3	48900
95	$C_2H_4 + M \leftrightarrow C_2H_2 + H_2 + M$	$k_{inf} = 8 \times 10^{6}$	0.44	44385
		Troe : a=0.0, b=0.735, c=180, d=1035 et e=5417		
		$k_0 = 1.4 \times 10^{18}$	-3.86	1660.0
96	$C_2H_3 + H + M \leftrightarrow C_2H_4 + M$	$k_{inf} = 6.08 \times 10^{6}$	0.27	140.0

		Troe : a=0, b=0.782, c=207.5, d=2663 et e=6095.		
97	$C_2H_4 + H \leftrightarrow C_2H_3 + H_2$	1.32	2.53	6120
		$k_0 = 5.40 \times 10^5$	0.45	910.0
98	$C_2H_4 + H + M \leftrightarrow C_2H_5 + M$	$k_{inf} = 6.0 \times 10^{29}$	-7.62	3485.0
		Troe : a=0, b=0.975, c=210.0, d=984.0 et e=4374.0		
99	$2\ CH_3 \leftrightarrow C_2H_5 + H$	6.84×10^6	0.1	5300.0
100	$C_2H_6 + H \leftrightarrow C_2H_5 + H_2$	1.15×10^2	1.9	3765.0
101	$C_2H_5 + H + M \leftrightarrow C_2H_6 + M$	1.99×10^{29}	-7.08	3342.5
		5.21×10^{11}	-0.99	-790
102	$H + C_2H_5 \leftrightarrow H_2 + C_2H_4$	2.0×10^6	0	0

Annexe III- 2 : Réactions prises en compte pour les hydrocarbures neutres [Smith, Girshick-1993, Yu-1994, Hassouni-1998]

Pour certaines réactions à trois corps, un centrage de pression dit de Troe a été utilisé, d'après les relations suivantes [Smith] :

$$k = \frac{k_0.M.k_{\inf}.F}{k_0.M + k_{\inf}} \text{ avec :}$$

$$F_C = a + (1-b).\exp(-T/c) + b.\exp(-T/d) + \exp(-e/T)$$

$$N = 0.75 - 1.27.\log(F_c)$$

$$\log(F) = \log(F_c)/\left(1 + (\log(M/M_c)/N)^2\right)$$

$$M = \sum_i C_i.\Phi_i \text{ et } M_c = k_{\inf}/k_0$$

ϕ_i et C_i sont respectivement les facteurs d'efficacité et les concentrations des espèces *i*.

Annexe III-3 : Réactions prises en compte pour les ions hydrocarbures

N°	Réactions	Références pour les sections efficaces
21	$e^- + CH_4 \rightarrow e^- + CH_3 + H$	[Tawara-1990b]
22	$e^- + CH_4 \rightarrow e^- + CH_2 + H_2$	[Tawara-1990b]
23	$e^- + CH_4 \rightarrow 2\ e^- + CH_4^+$	[Tawara-1990b]
24	$e^- + C_2H_2 \rightarrow e^- + C_2H + H$	[Tawara-1990b]
25	$e^- + C_2H_2 \rightarrow 2\ e^- + C_2H_2^+$	[Tawara-1990b]
26	$e^- + C_2H_4 \rightarrow 2\ e^- + C_2H_4^+$	[Tawara-1990b]
27	$e^- + C_2H_6 \rightarrow e^- + C_2H_4 + H_2$	[Tawara-1990b]
28	$e^- + C_2H_6 \rightarrow 2\ e^- + C_2H_6^+$	[Tawara-1990b]
29	$e^- + C_2H_6 \rightarrow 2\ e^- + C_2H_5^+ + H$	[Tawara-1990b]
30	$e^- + C_2H_6 \rightarrow 2\ e^- + C_2H_4^+ + H_2$	[Tawara-1990b]
31	$e^- + C_2H_4 \rightarrow e^- + C_2H_2 + H_2$	[Tawara-1990b]
32	$e^- + CH_5^+ \rightarrow CH_4 + H$	[Lehfaoui-1997]
33	$e^- + CH_4^+ \rightarrow CH_3 + H$	Hypothèse : même constante que la réaction 32
34	$e^- + C_2H_6^+ \rightarrow C_2H_5 + H$	Hypothèse : même constante que la réaction 35
35	$e^- + C_2H_5^+ \rightarrow C_2H_4 + H$	[Lehfaoui-1997]
36	$e^- + C_2H_4^+ \rightarrow C_2H_3 + H$	Hypothèse : même constante que la réaction 35
37	$e^- + C_2H_3^+ \rightarrow C_2H_2 + H$	Hypothèse : même constante que la réaction 35
38	$e^- + C_2H_2^+ \rightarrow C_2H + H$	Hypothèse : même constante que la réaction 35
39	$CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3$	[Tahara-1995]
40	$H_3^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + H_2$	[Tahara-1995]
41	$H_3^+ + C_2H_2 \rightarrow C_2H_3^+ + H_2$	[Tahara-1995]
42	$H_3^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2$	[Tahara-1995]
43	$CH_5^+ + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2 + CH_4$	[Tahara-1995]
44	$CH_4^+ + H_2 \rightarrow CH_5^+ + H$	[Tahara-1995]
45	$C_2H_3^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^+ + C_2H_2$	[Tahara-1995]
46	$C_2H_2^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_3^+ + CH_3$	[Tahara-1995]

Annexe III- 3 : Réactions prises en compte pour les ions hydrocarbures

Annexe III-4 : Réactions de recombinaisons catalytiques prises en compte dans les modèles H_2 et H_2/CH_4

N°	Réactions (H_2)	N°	Réactions (H_2/CH_4)
105	$H_2 \rightarrow H_2$	112	$CH_4 \rightarrow CH_4$
106	$H \rightarrow 0.5\ H_2$	113	$CH_3 \rightarrow 0.5\ C_2H_6$
107	$H(n=2) \rightarrow H$	114	$H_{surface} + CH_2 \rightarrow CH_3$
108	$H(n=3) \rightarrow H$	115	$^1CH_2 \rightarrow CH_2$
109	$H^+ \rightarrow H$	116	$H_{surface} + CH \rightarrow CH_2$
110	$H_2^+ \rightarrow 2\ H$	117	$C \rightarrow C$
111	$H_3^+ \rightarrow H + H_2$	118	$C_2H_6 \rightarrow C_2H_6$
		119	$H_{surface} + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6$
		120	$C_2H_4 \rightarrow C_2H_4$
		121	$H_{surface} + C_2H_3 \rightarrow C_2H_4$
		122	$C_2H_2 \rightarrow C_2H_2$
		123	$H_{surface} + C_2H \rightarrow C_2H_2$
		124	$C_2 \rightarrow C_2$
		125	$CH_5^+ \rightarrow CH_4 + H - e^-$
		126	$CH_4^+ \rightarrow CH_3 + H - e^-$
		127	$C_2H_6^+ \rightarrow C_2H_5 + H - e^-$
		128	$C_2H_5^+ \rightarrow C_2H_4 + H - e^-$
		129	$C_2H_4^+ \rightarrow C_2H_3 + H - e^-$
		130	$C_2H_3^+ \rightarrow C_2H_2 + H - e^-$
		131	$C_2H_2^+ \rightarrow C_2H + H - e^-$

Annexe III- 4 : Réactions de recombinaisons catalytiques prises en compte dans les modèles H_2 et H_2/CH_4

ANNEXES DU CHAPITRE IV

Annexe IV- 1 : Bilan réactionnel majoritaire pour **CH_4** – Code axial ..... k

Annexe IV- 2 : Bilan réactionnel majoritaire pour **CH_2** – Code axial l

Annexe IV- 3 : Bilan réactionnel majoritaire pour **$^1CH_2$** – Code axial ..... m

Annexe IV- 4 : Bilan réactionnel majoritaire pour **CH** – Code axial ..... n

Annexe IV- 5 : Bilan réactionnel majoritaire pour **C** – Code axial ..... o

Annexe IV- 6 : Bilan réactionnel majoritaire pour **C_2** – Code axial ..... p

Annexe IV- 7 : Bilan réactionnel majoritaire pour **C_2H** – Code axial ..... q

Annexe IV- 8 : Bilan réactionnel majoritaire pour **C_2H_3** – Code axial ..... r

Annexe IV- 9 : Bilan réactionnel majoritaire pour **C_2H_4** – Code axial ..... s

Annexe IV- 10 : Bilan réactionnel majoritaire pour **C_2H_5** – Code axial ..... t

Annexe IV- 11 : Bilan réactionnel majoritaire pour **C_2H_6** – Code axial ..... u

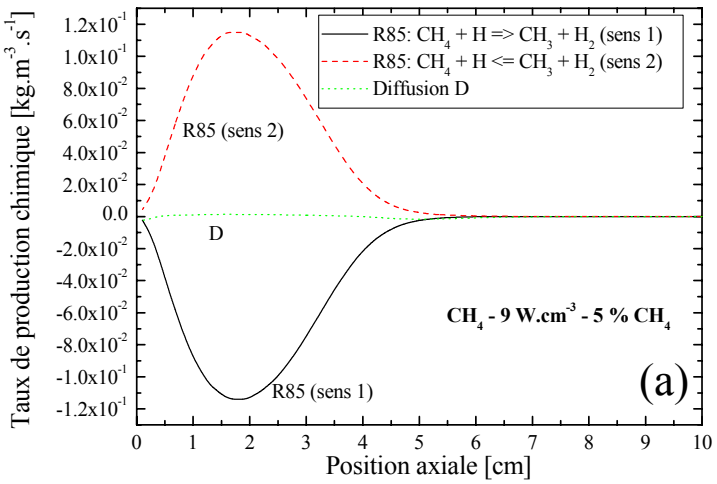
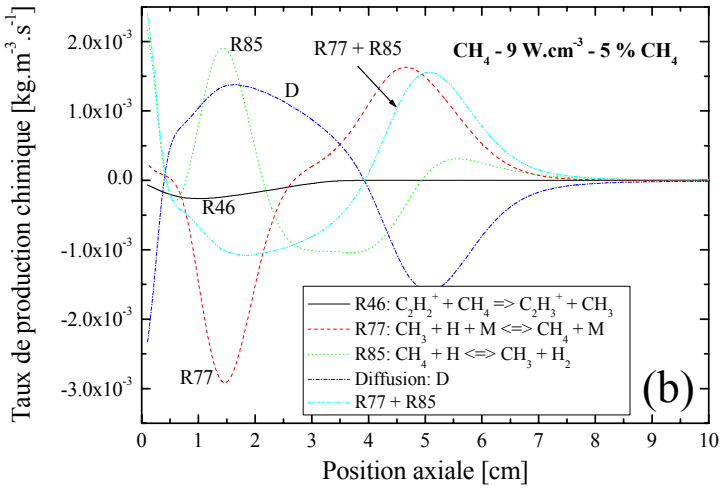
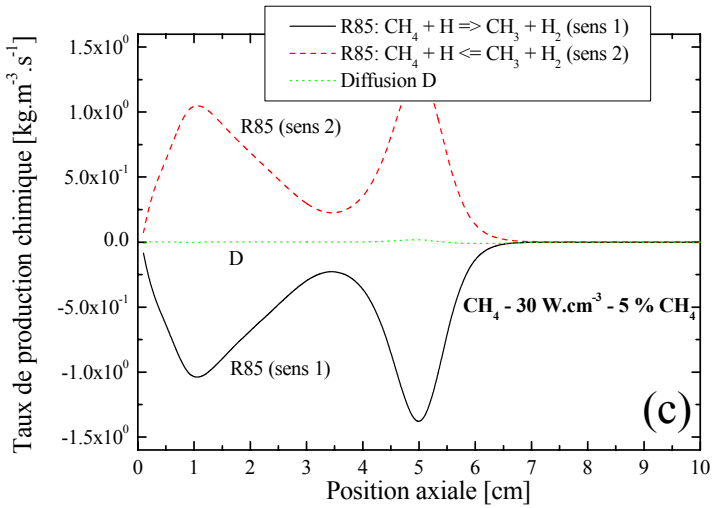
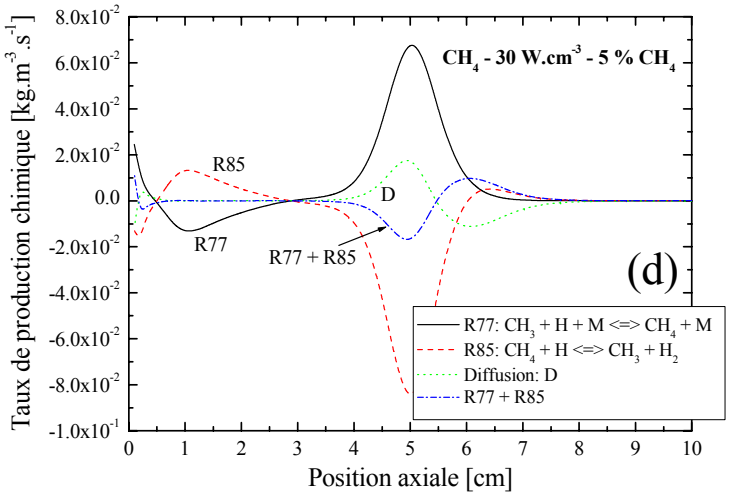
Annexe IV- 12 : Bilan réactionnel majoritaire pour les **électrons** – Code axial v

Annexe IV- 13 : Bilan réactionnel majoritaire pour **H_3^+** - Code axial ..... w

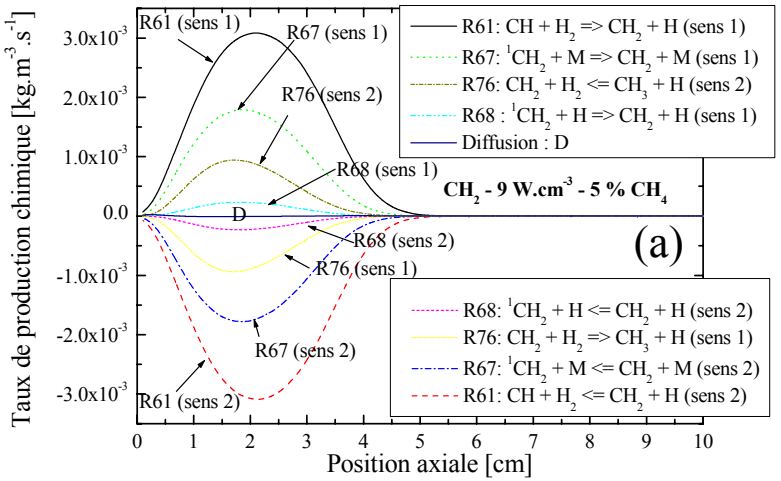
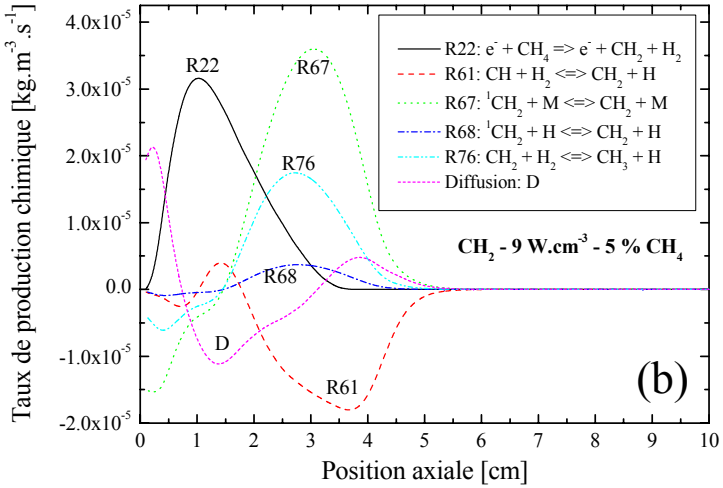
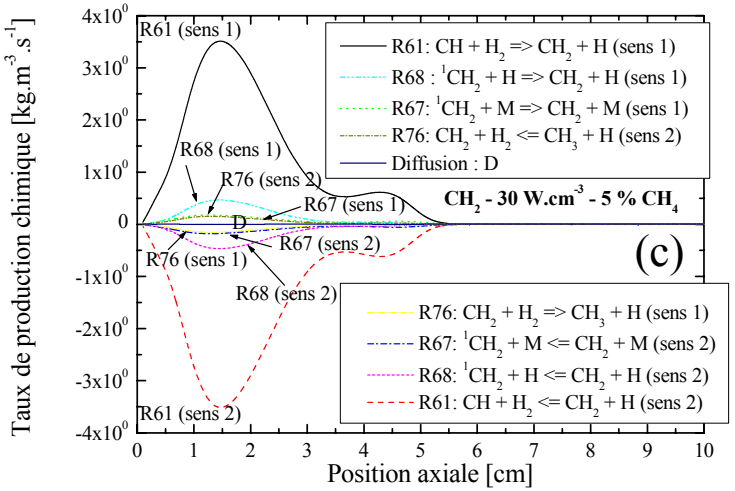
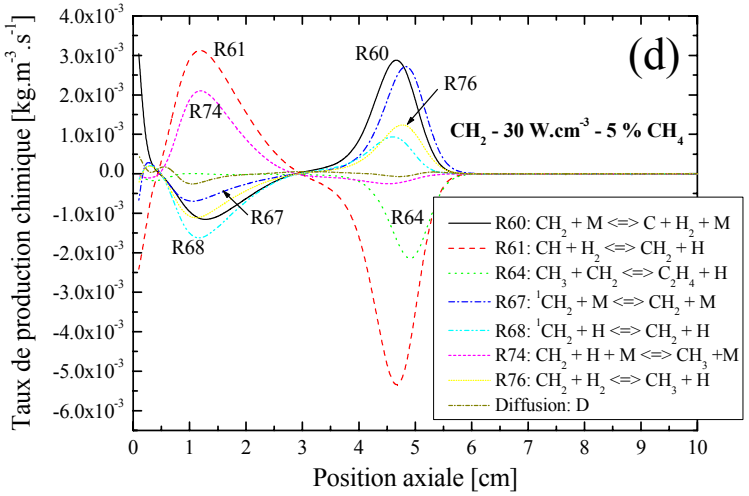
Annexe IV- 14 : Bilan réactionnel majoritaire pour **$C_2H_2^+$** - Code axial x

Annexe IV- 15 : Bilan réactionnel majoritaire pour **$C_2H_3^+$** - Code axial ..... y

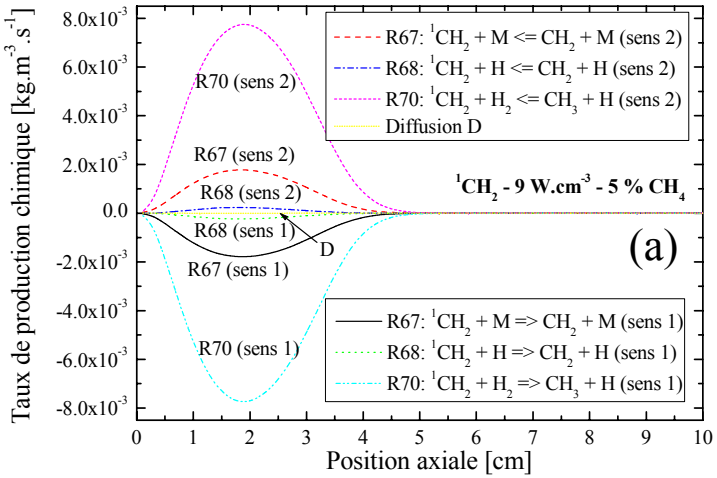
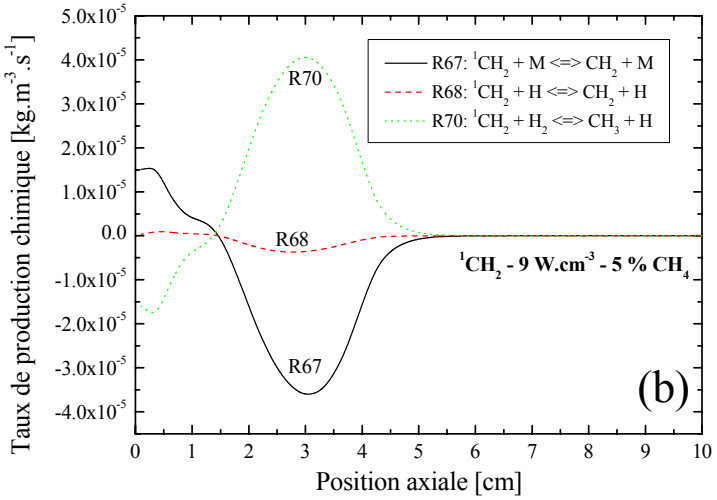
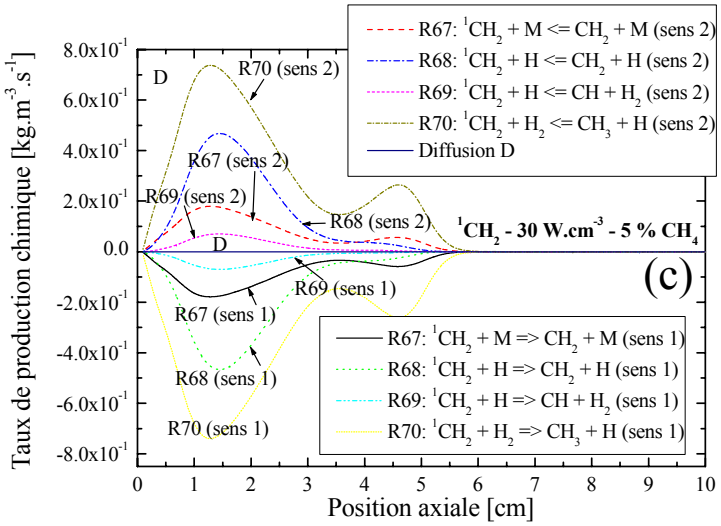
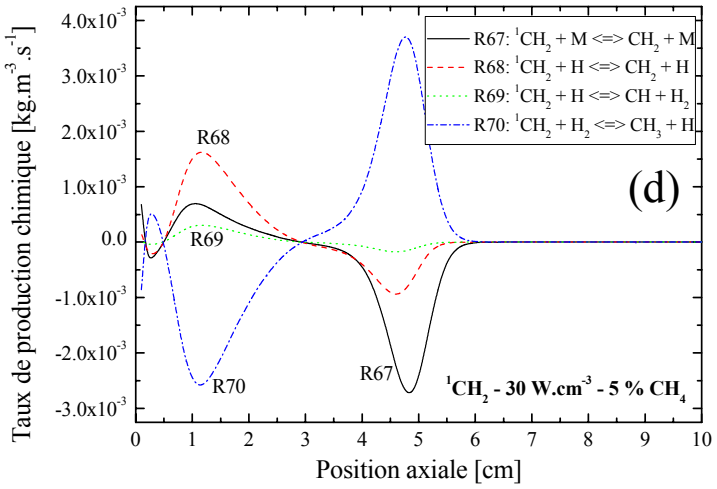
Annexe IV- 16: Bilan réactionnel majoritaire pour **$C_2H_5^+$** - Code axial ..... z

	Taux de production/consommation	Bilan net
9 W.cm^{-3}		
30 W.cm^{-3}		

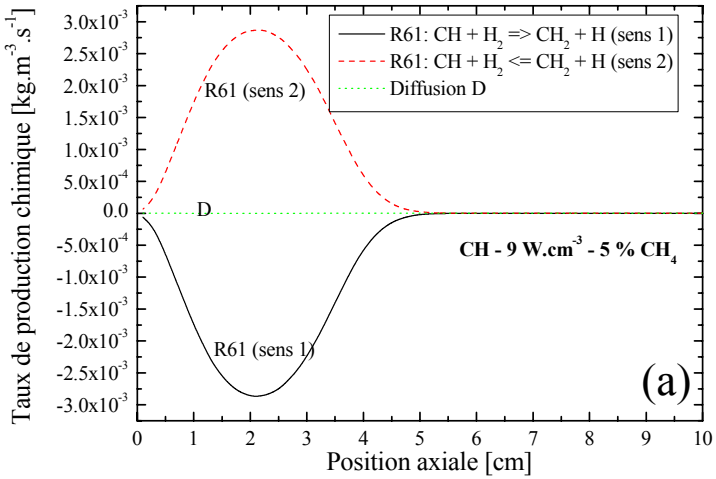
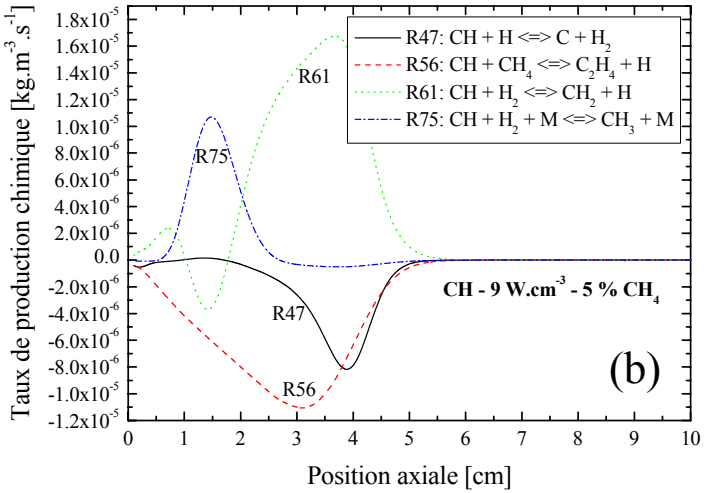
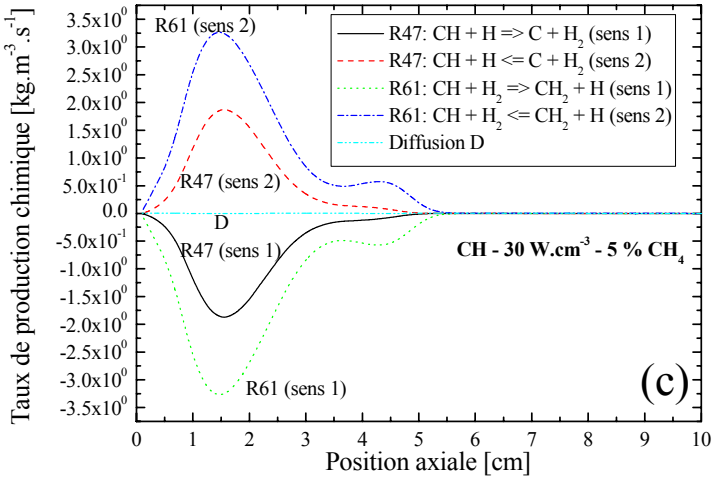
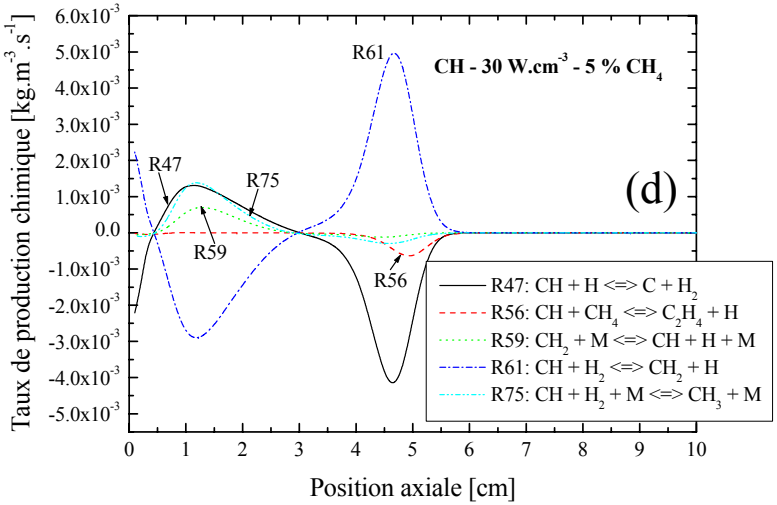
Annexe IV- 1 : Bilan réactionnel majoritaire pour **CH_4** – Code axial
Bilan des réactions individuelles : [(a) : 9 W.cm^{-3} ; (c) : 30 W.cm^{-3}]
Bilan prenant en compte les réactions réversibles : [(b) : 9 W.cm^{-3} ; (d) : 30 W.cm^{-3}]

	Taux de production/consommation	Bilan net
9 W.cm^{-3}		
30 W.cm^{-3}		

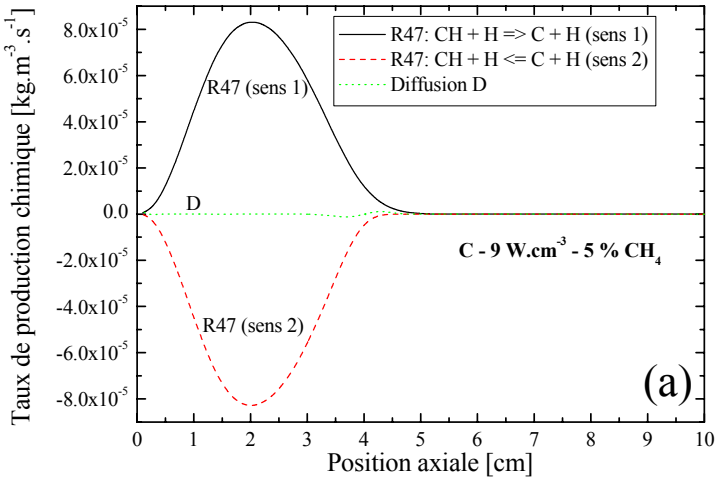
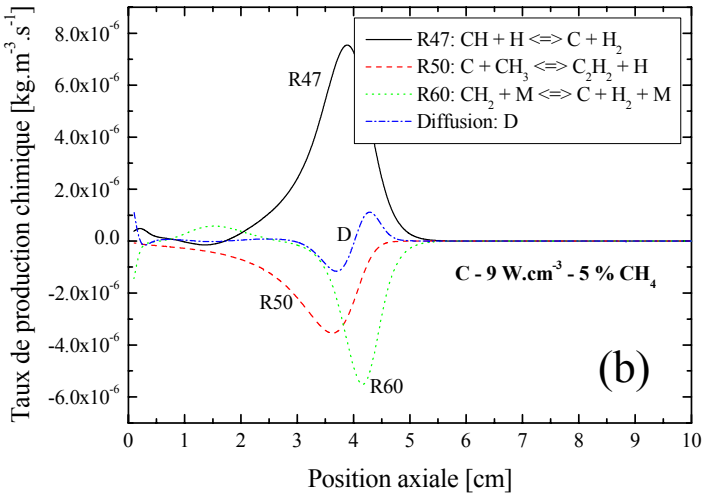
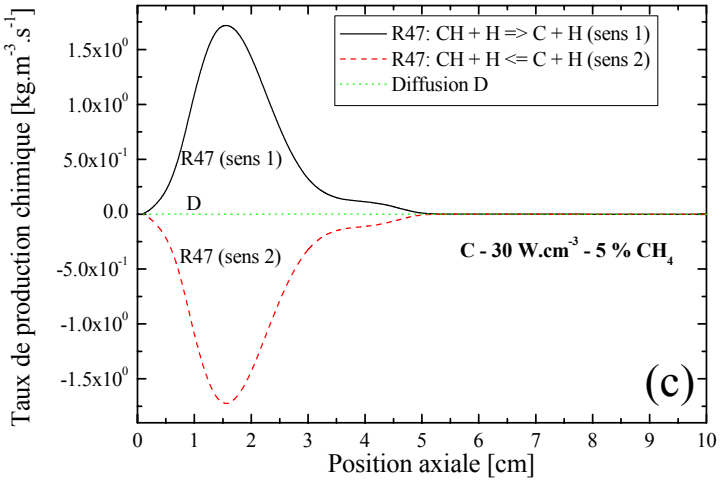
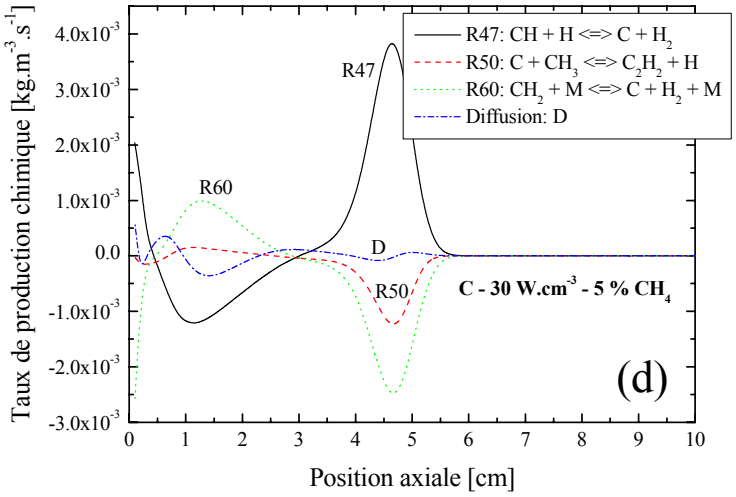
Annexe IV- 2 : Bilan réactionnel majoritaire pour **CH_2** – Code axial
Bilan des réactions individuelles : [(a) : 9 W.cm^{-3} ; (c) : 30 W.cm^{-3}]
Bilan prenant en compte les réactions réversibles : [(b) : 9 W.cm^{-3} ; (d) : 30 W.cm^{-3}]

	Taux de production/consommation	Bilan net
9 W.cm^{-3}		
30 W.cm^{-3}		

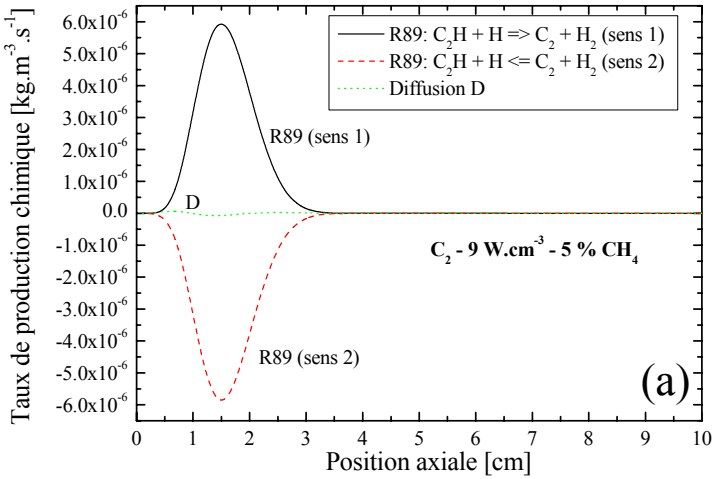
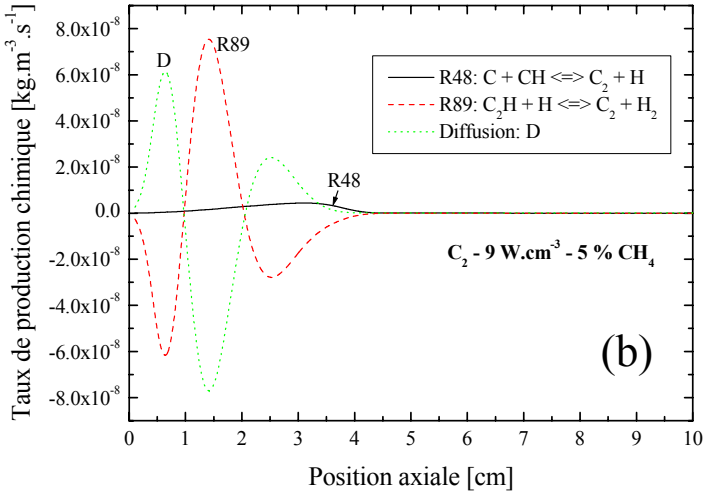
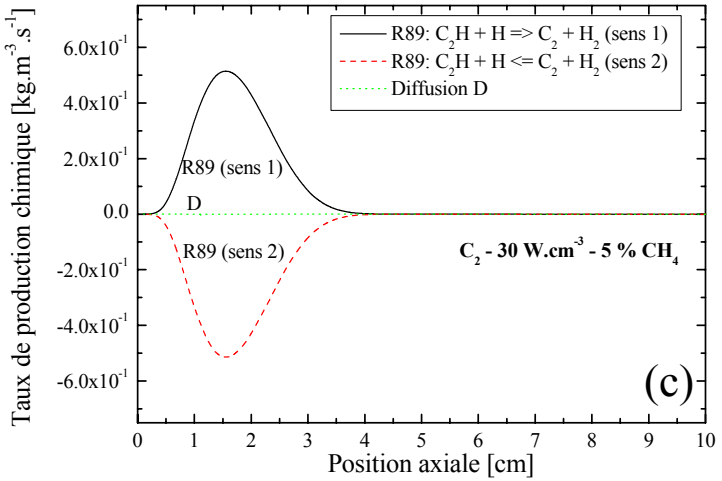
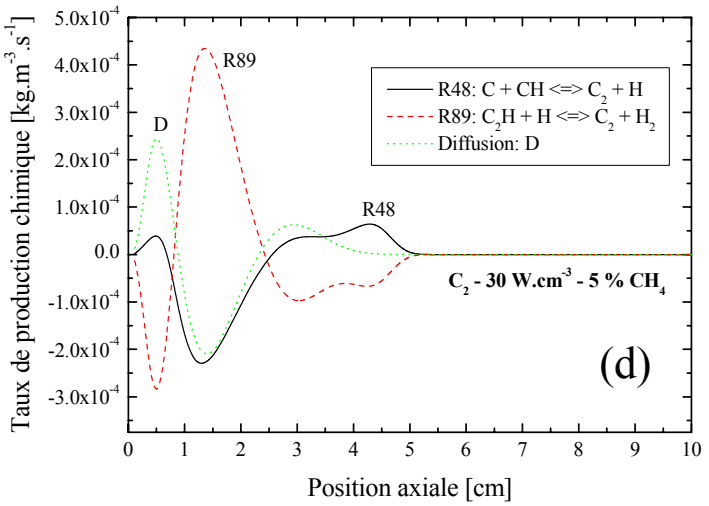
Annexe IV- 3 : Bilan réactionnel majoritaire pour $^1CH_2$ – Code axial
Bilan des réactions individuelles : [(a) : 9 W.cm^{-3} ; (c) : 30 W.cm^{-3}]
Bilan prenant en compte les réactions réversibles : [(b) : 9 W.cm^{-3} ; (d) : 30 W.cm^{-3}]

	Taux de production/consommation	Bilan net
9 W.cm^{-3}		
30 W.cm^{-3}		

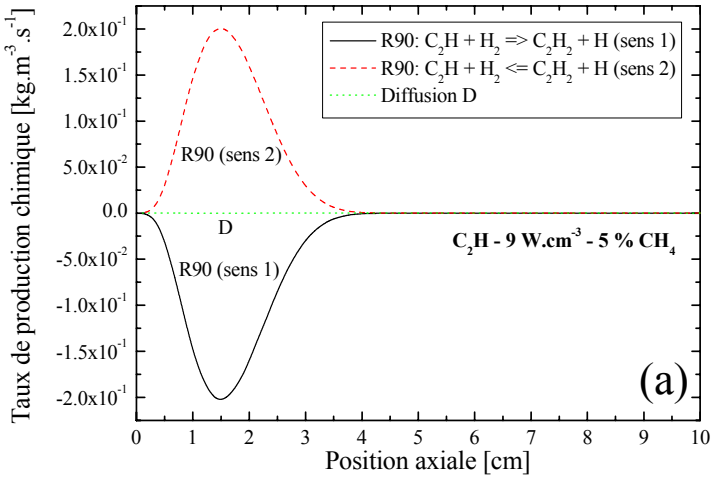
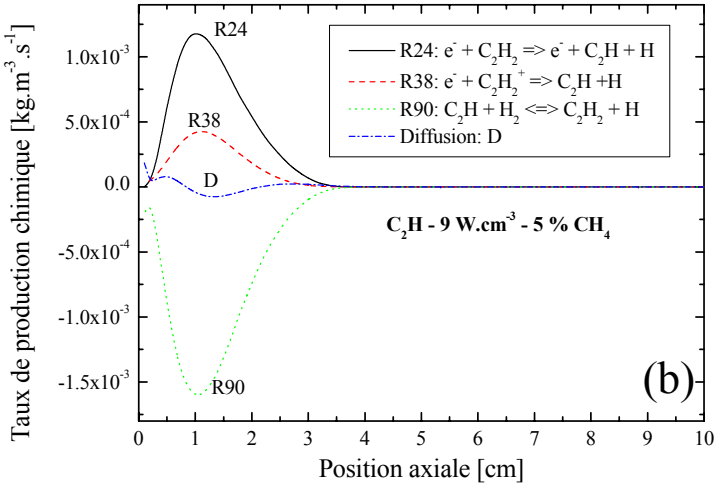
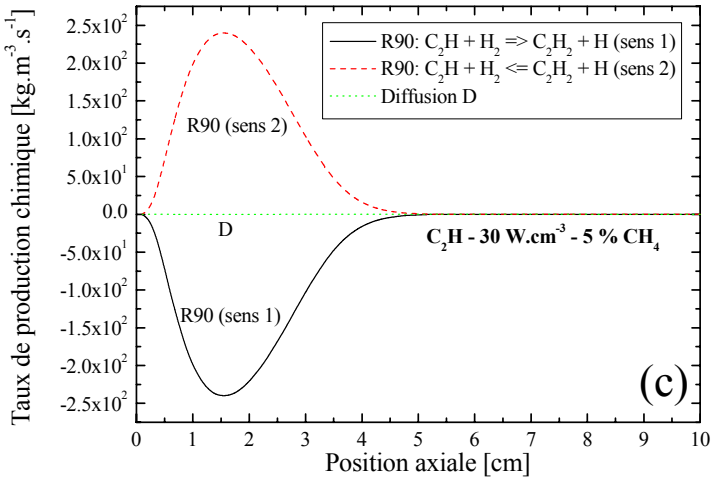
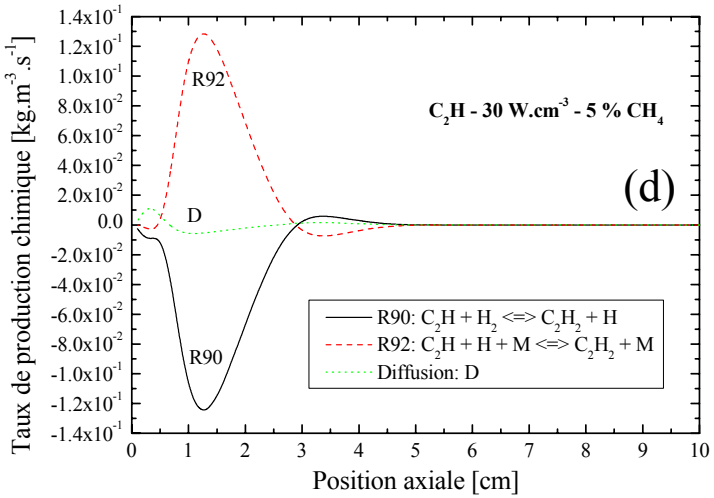
Annexe IV- 4 : Bilan réactionnel majoritaire pour **CH** – Code axial
Bilan des réactions individuelles : [(a) : 9 W.cm^{-3} ; (c) : 30 W.cm^{-3}]
Bilan prenant en compte les réactions réversibles : [(b) : 9 W.cm^{-3} ; (d) : 30 W.cm^{-3}]

	Taux de production/consommation	Bilan net
9 W.cm^{-3}		
30 W.cm^{-3}		

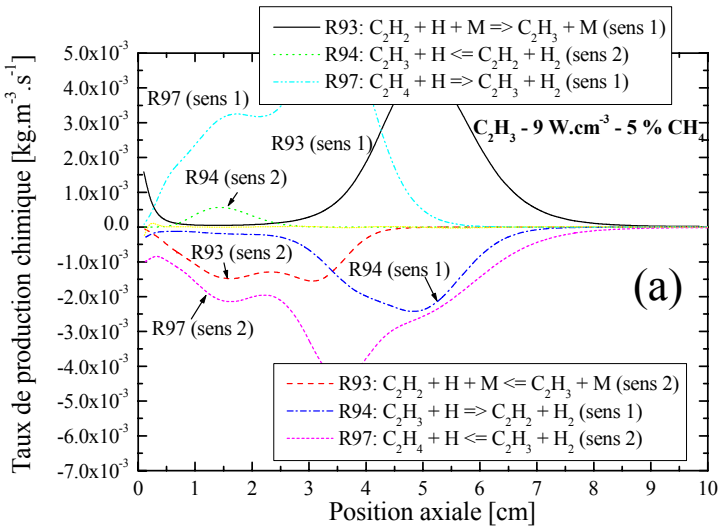
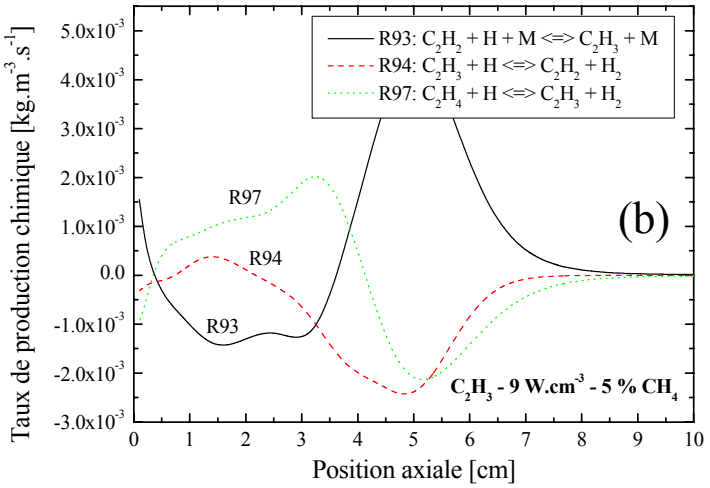
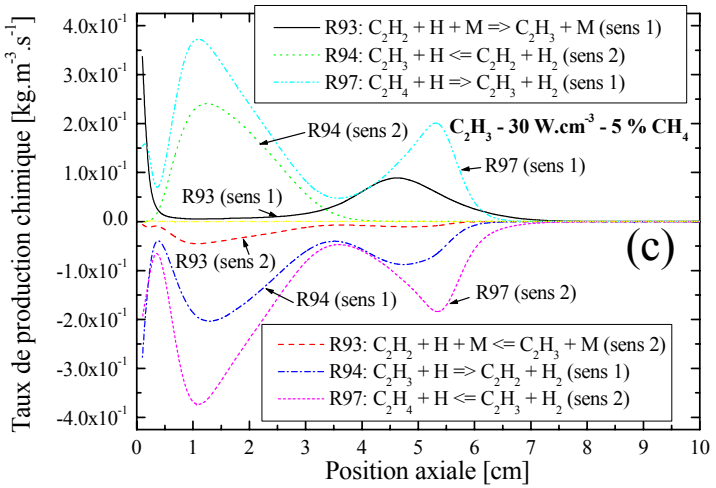
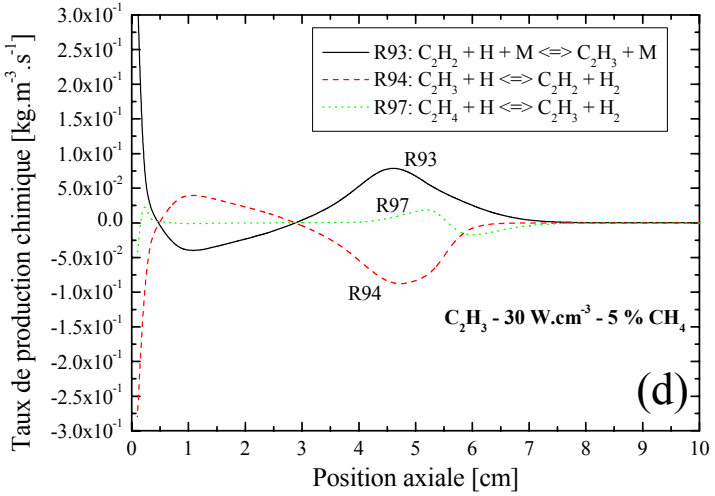
Annexe IV- 5 : Bilan réactionnel majoritaire pour **C** – Code axial
Bilan des réactions individuelles : [(a) : 9 W.cm^{-3} ; (c) : 30 W.cm^{-3}]
Bilan prenant en compte les réactions réversibles : [(b) : 9 W.cm^{-3} ; (d) : 30 W.cm^{-3}]

	Taux de production/consommation	Bilan net
9 W.cm^{-3}		
30 W.cm^{-3}		

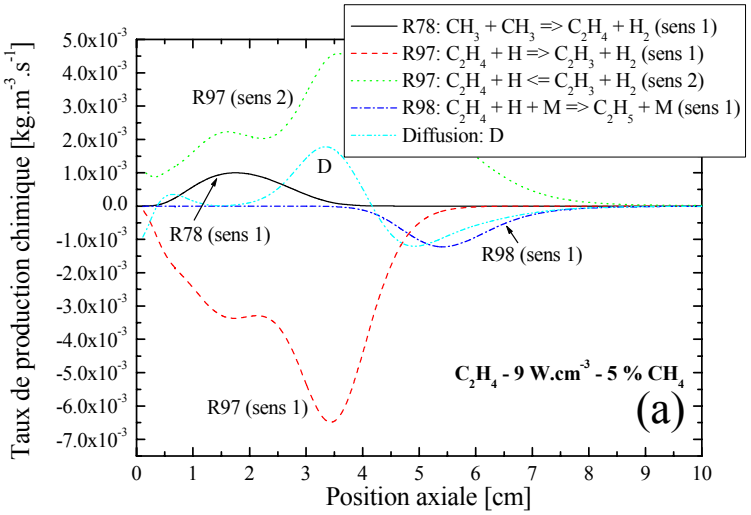
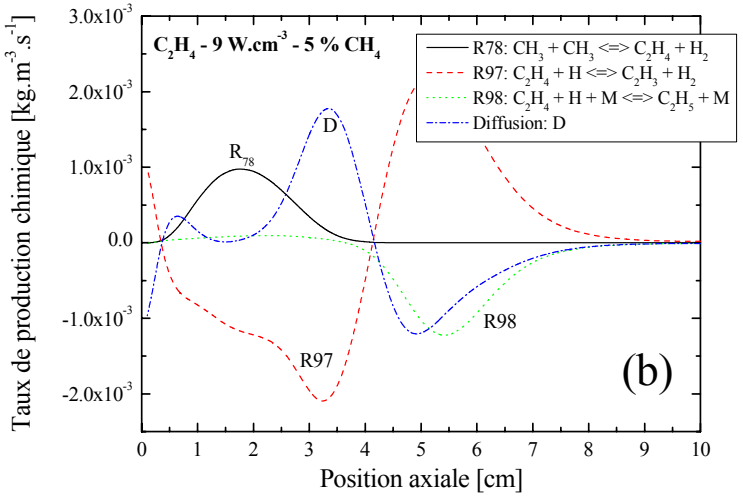
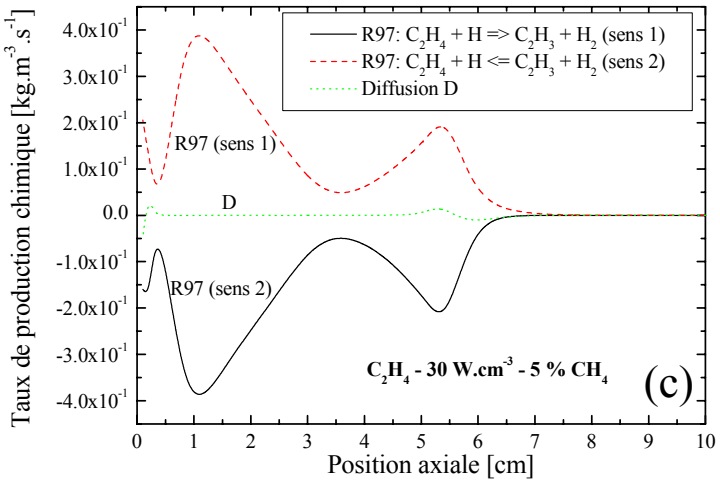
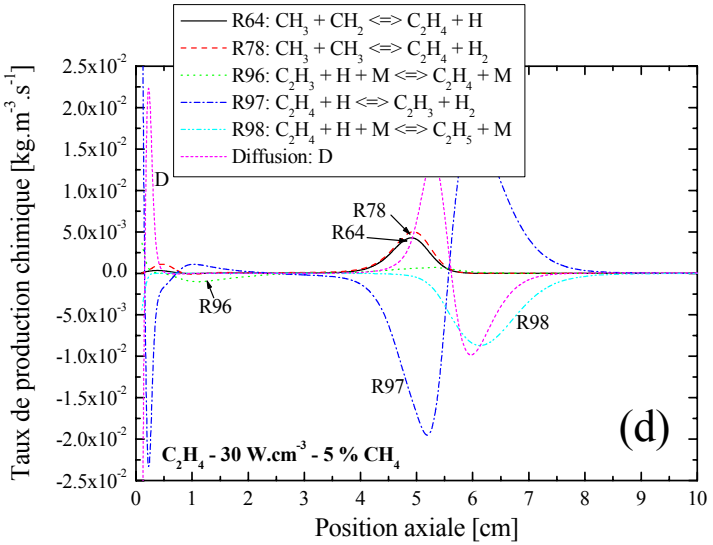
Annexe IV- 6 : Bilan réactionnel majoritaire pour **C_2** – Code axial
Bilan des réactions individuelles : [(a) : 9 W.cm^{-3} ; (c) : 30 W.cm^{-3}]
Bilan prenant en compte les réactions réversibles : [(b) : 9 W.cm^{-3} ; (d) : 30 W.cm^{-3}]

	Taux de production/consommation	Bilan net
9 W.cm^{-3}		
30 W.cm^{-3}		

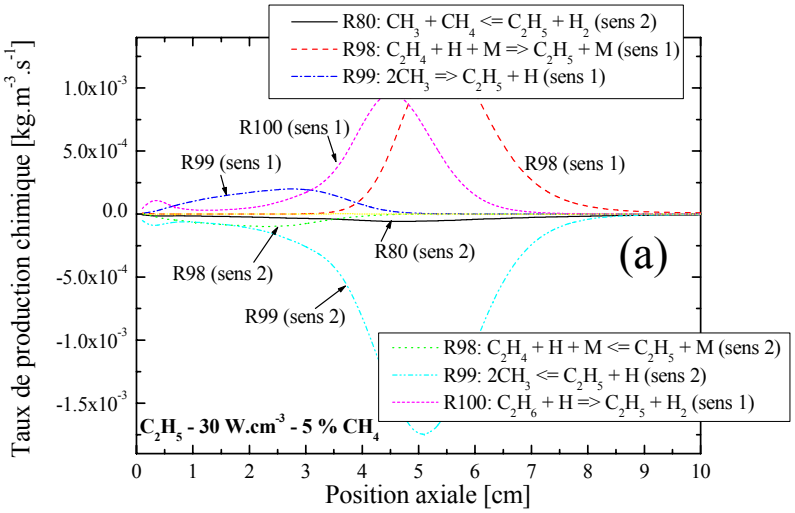
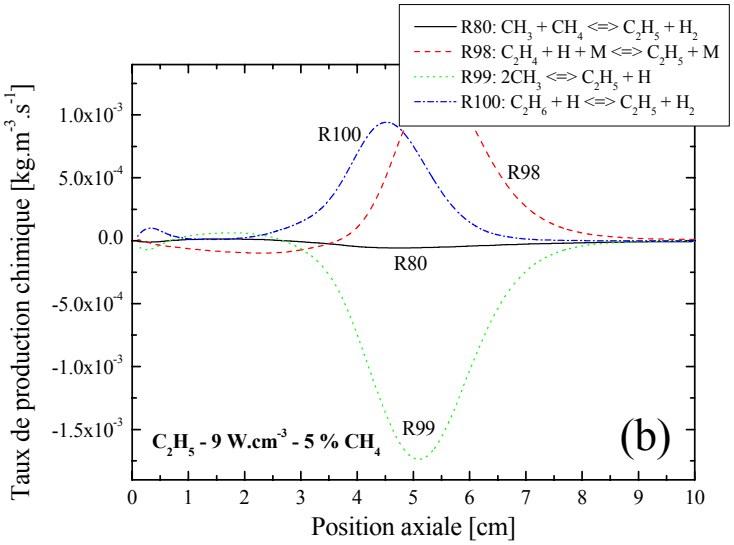
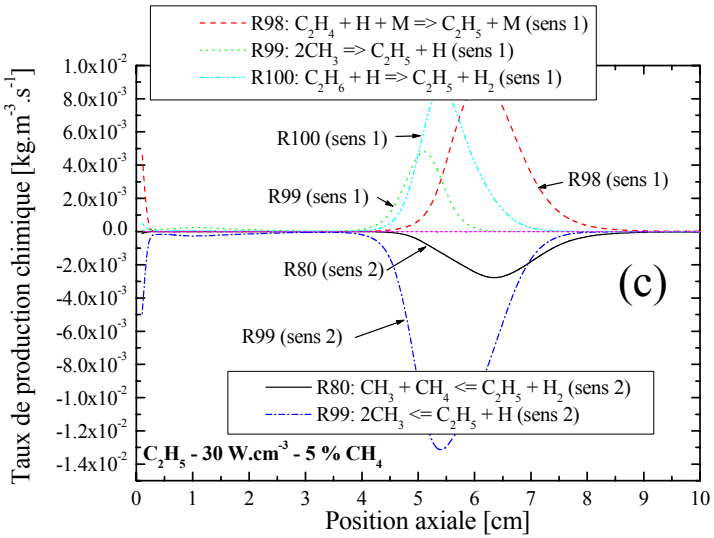
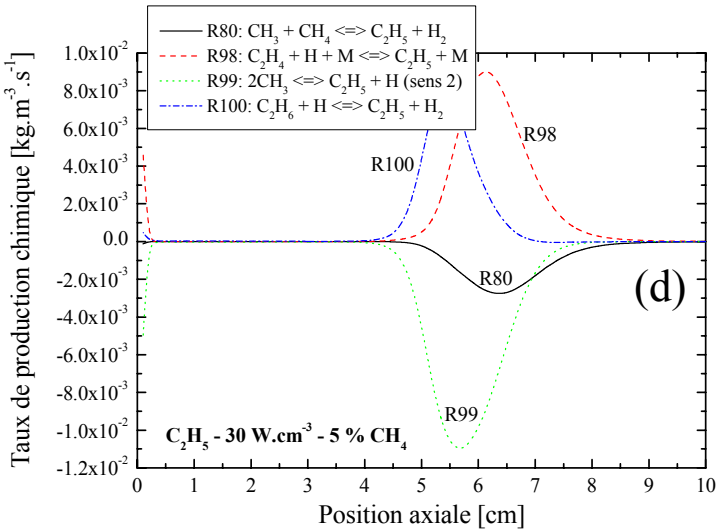
Annexe IV- 7 : Bilan réactionnel majoritaire pour **C_2H** – Code axial
Bilan des réactions individuelles : [(a) : 9 W.cm^{-3} ; (c) : 30 W.cm^{-3}]
Bilan prenant en compte les réactions réversibles : [(b) : 9 W.cm^{-3} ; (d) : 30 W.cm^{-3}]

	Taux de production/consommation	Bilan net
9 W.cm^{-3}		
30 W.cm^{-3}		

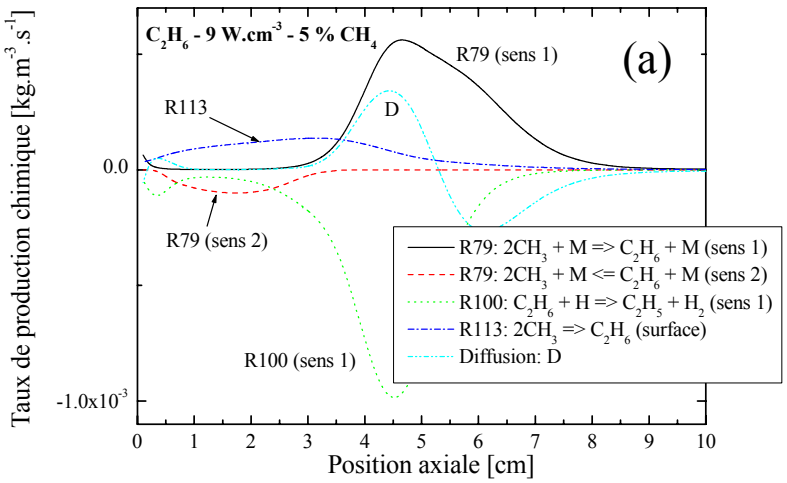
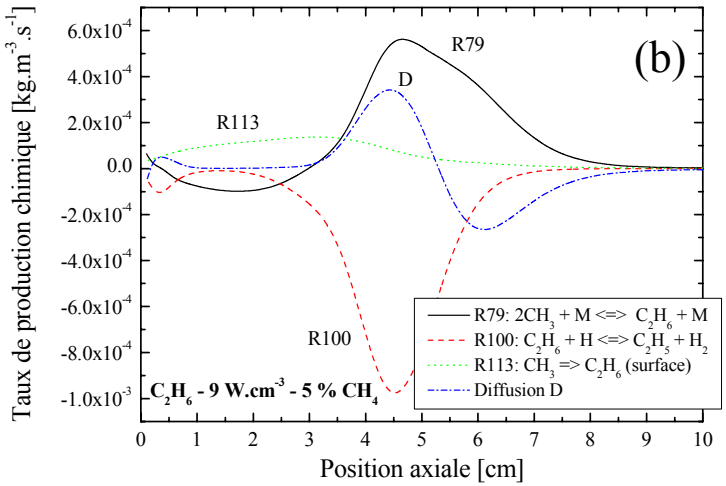
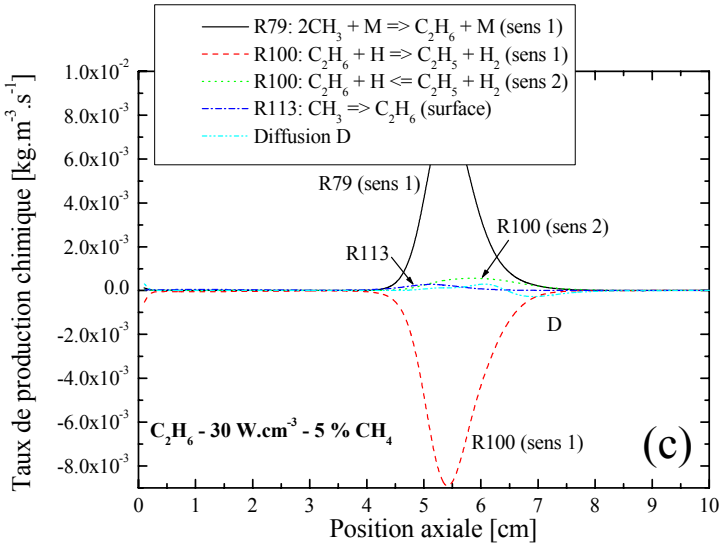
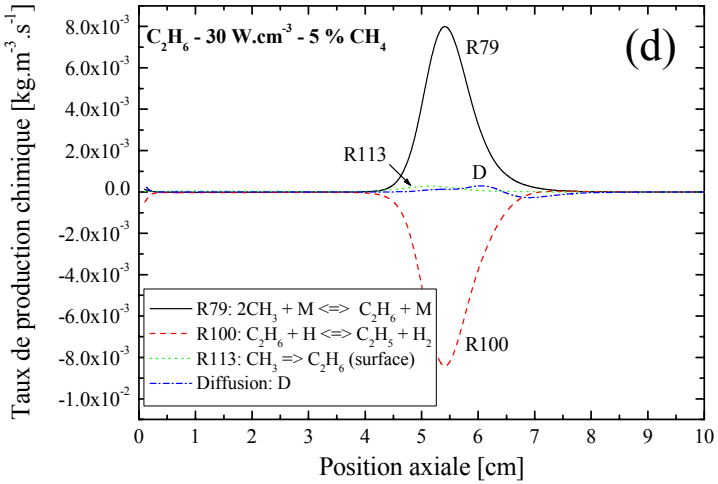
Annexe IV- 8 : Bilan réactionnel majoritaire pour **C_2H_3** – Code axial
Bilan des réactions individuelles : [(a) : 9 W.cm^{-3} ; (c) : 30 W.cm^{-3}]
Bilan prenant en compte les réactions réversibles : [(b) : 9 W.cm^{-3} ; (d) : 30 W.cm^{-3}]

	Taux de production/consommation	Bilan net
9 W.cm^{-3}		
30 W.cm^{-3}		

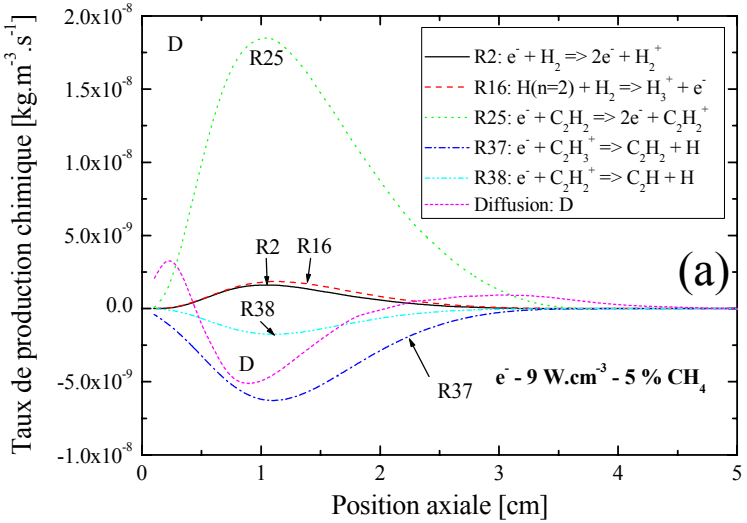
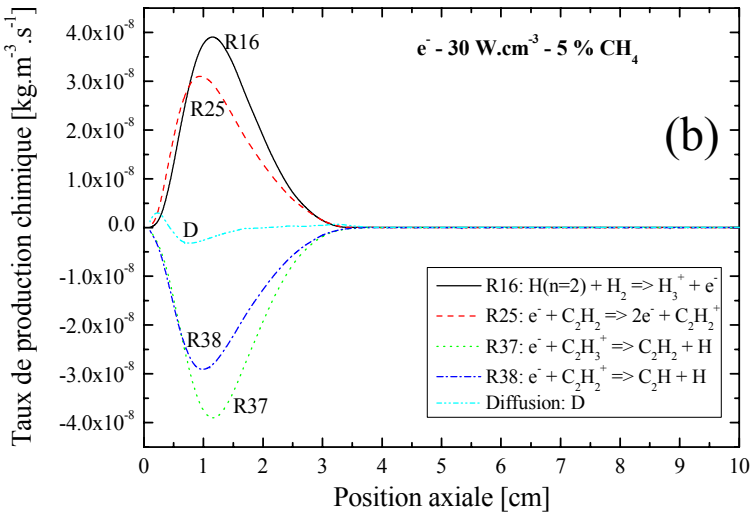
Annexe IV- 9 : Bilan réactionnel majoritaire pour **C_2H_4** – Code axial
Bilan des réactions individuelles : [(a) : 9 W.cm^{-3} ; (c) : 30 W.cm^{-3}]
Bilan prenant en compte les réactions réversibles : [(b) : 9 W.cm^{-3} ; (d) : 30 W.cm^{-3}]

	Taux de production/consommation	Bilan net
9 W.cm^{-3}		
30 W.cm^{-3}		

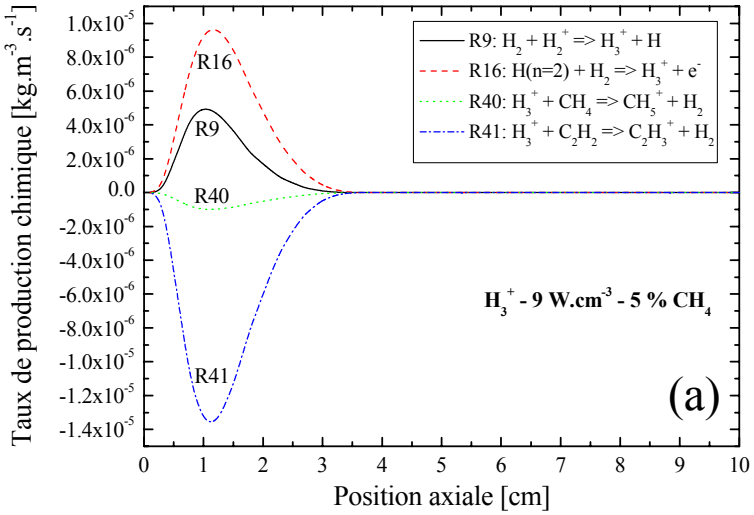
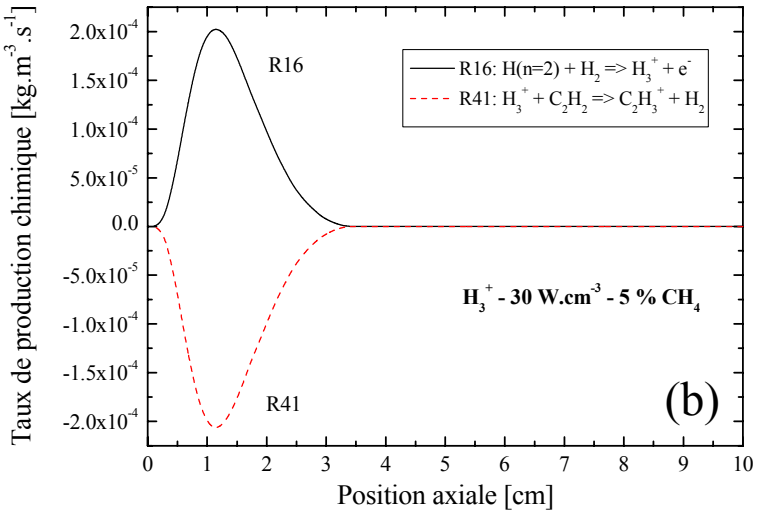
Annexe IV- 10 : Bilan réactionnel majoritaire pour **C_2H_5** – Code axial
Bilan des réactions individuelles : [(a) : 9 W.cm^{-3} ; (c) : 30 W.cm^{-3}]
Bilan prenant en compte les réactions réversibles : [(b) : 9 W.cm^{-3} ; (d) : 30 W.cm^{-3}]

	Taux de production/consommation	Bilan net
9 W.cm^{-3}		
30 W.cm^{-3}		

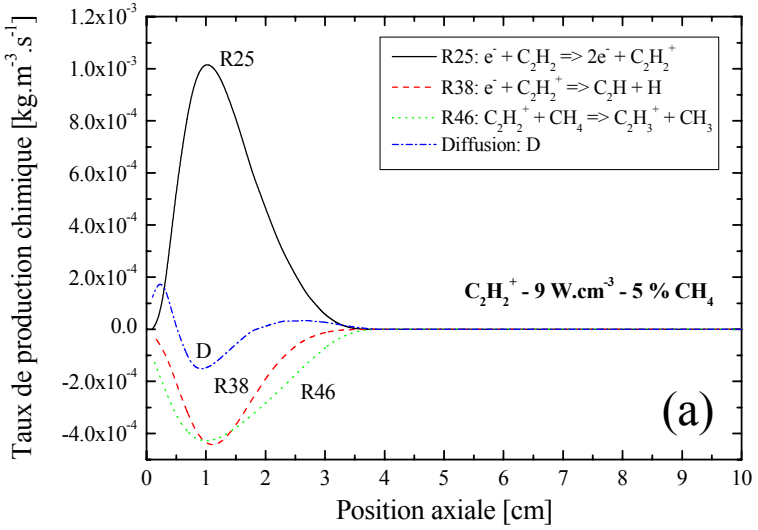
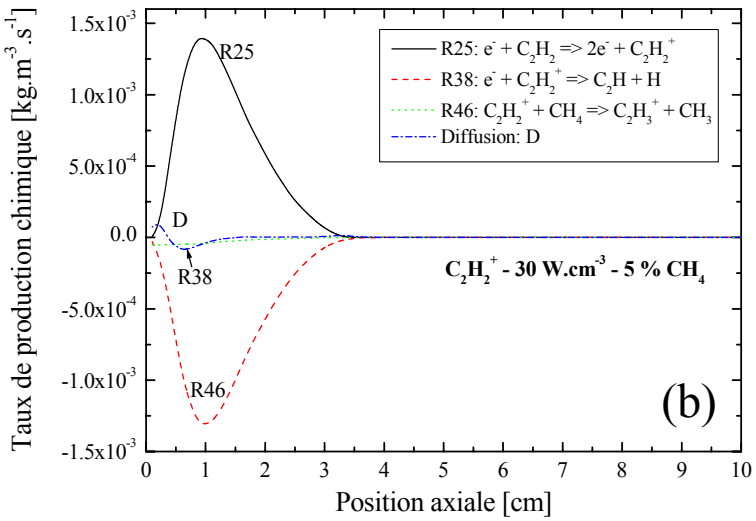
Annexe IV- 11 : Bilan réactionnel majoritaire pour **C_2H_6** – Code axial
Bilan des réactions individuelles : [(a) : 9 W.cm^{-3} ; (c) : 30 W.cm^{-3}]
Bilan prenant en compte les réactions réversibles : [(b) : 9 W.cm^{-3} ; (d) : 30 W.cm^{-3}]

9 W.cm^{-3}	30 W.cm^{-3}
	

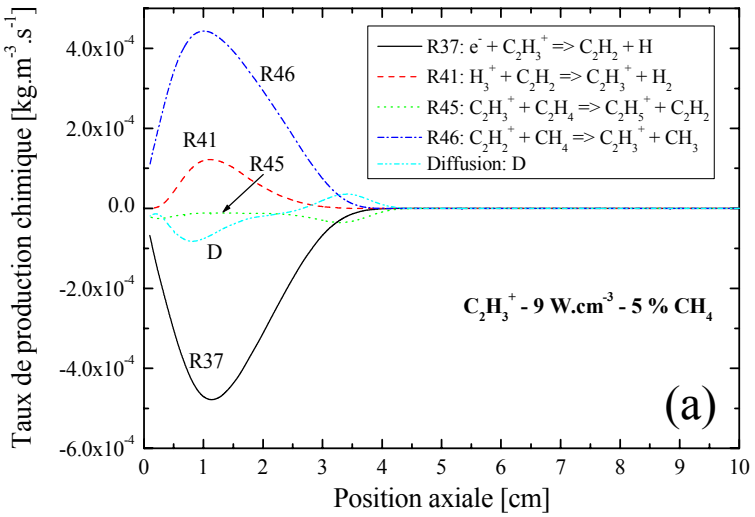
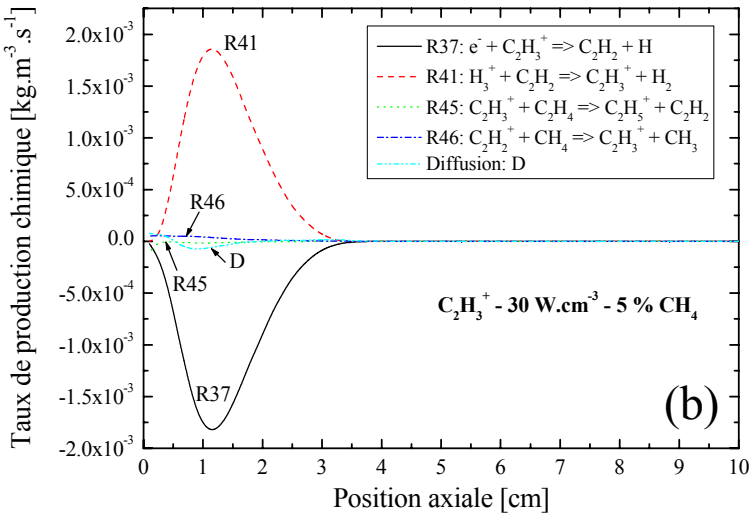
Annexe IV- 12 : Bilan réactionnel majoritaire pour les **électrons** – Code axial
[(a) : 9 W.cm^{-3} ; (b) : 30 W.cm^{-3}]

9 W.cm^{-3}	**30 W.cm^{-3}**
	

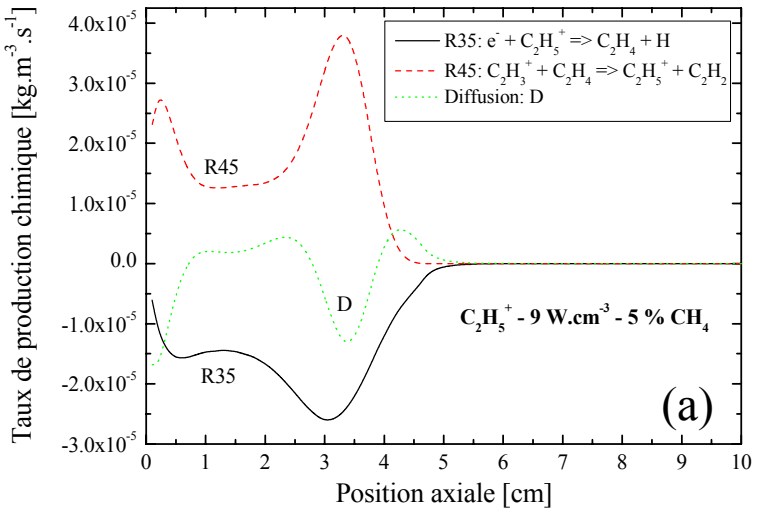
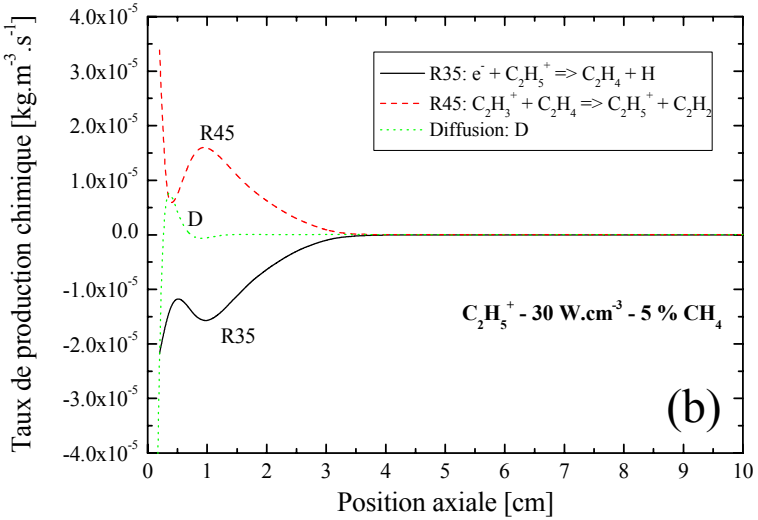
Annexe IV- 13 : Bilan réactionnel majoritaire pour H_3^+ - Code axial
[(a) : 9 W.cm^{-3} ; (b) : 30 W.cm^{-3}]

9 W.cm^{-3}	30 W.cm^{-3}
	

Annexe IV- 14 : Bilan réactionnel majoritaire pour $C_2H_2^+$ - Code axial
[(a) : 9 W.cm^{-3} ; (b) : 30 W.cm^{-3}]

9 W.cm^{-3}	**30 W.cm^{-3}**
	

Annexe IV- 15 : Bilan réactionnel majoritaire pour **$C_2H_3^+$** - Code axial
[(a) : 9 W.cm^{-3} ; (b) : 30 W.cm^{-3}]

9 W.cm^{-3}	**30 W.cm^{-3}**
	

Annexe IV- 16: Bilan réactionnel majoritaire pour $\mathbf{C_2H_5^+}$ - Code axial
[(a) : 9 W.cm^{-3} ; (b) : 30 W.cm^{-3}]

ANNEXES DU CHAPITRE V

Annexe V- 1 : Valeurs des origines de bande pour les transitions $\Delta v = 0$ du système de Mulliken de C_2 ($D^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$) [Blunt-1995].....aa

Annexe V- 2 : Valeurs des constantes rotationnelles du niveau $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ [Douay-1988] .....aa

Annexe V- 3 : Valeurs des constantes rotationnelles du niveau $C_2(D^1\Sigma_u^+)$ [Sorkhabi-1998].. bb

Annexe V- 4 : Valeurs des coefficients d'Einstein pour les transitions $\Delta v = 0$ du système de Mulliken de C_2 ($X^1\Sigma_g^+ - D^1\Sigma_u^+$) [Chabalowski-1983]..... bb

Annexe V- 5 : Energie des niveaux électroniques de la molécule C_2 [Martin-1992] cc

Annexe V- 6 : Constantes utiles pour le calcul de la densité de l'état $C_2(a^3\Pi_u)$ du système de Swan à l'aide du signal de transmittance de la raie P($J = 31$)..... dd

Annexes du chapitre V

Annexe V-1 : Valeurs des origines de bande pour les transitions $\Delta v = 0$ du système de Mulliken de C_2 ($D^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$)

Bande vibrationnelle	ν_0 [cm^{-1}]
(0-0)	43227.33
(1-1)	43201.39
(2-2)	43175.77
(3-3)	43151.14
(4-4)	43121.92

Annexe V- 1 : Valeurs des origines de bande pour les transitions $\Delta v = 0$ du système de Mulliken de C_2 ($D^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$) [Blunt-1995]

Annexe V-2 : Valeurs des constantes rotationnelles du niveau $C_2(X^1\Sigma_g^+)$

v	B_v'' [cm^{-1}]	D_v'' [cm^{-1}]
0	1.8110717	7.00315×10^{-6}
1	1.7928789	7.05398×10^{-6}
2	1.7743392	7.0944×10^{-6}
3	1.7553998	7.2066×10^{-6}
4	1.7358967	7.2941×10^{-6}

Annexe V- 2 : Valeurs des constantes rotationnelles du niveau $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ [Douay-1988]

Annexe V-3 : Valeurs des constantes rotationnelles du niveau $C_2(D^1\Sigma_u^+)$

v	B_v' [cm^{-1}]	D_v' [cm^{-1}]
0	1.8228	$7.324x10^{-6}$
1	1.8033	$7.288x10^{-6}$
2	1.7836	$7.205x10^{-6}$
3	1.7645	$7.341x10^{-6}$
4	1.7472	$7.6x10^{-6}$

Annexe V- 3 : Valeurs des constantes rotationnelles du niveau $C_2(D^1\Sigma_u^+)$ [Sorkhabi-1998]

Annexe V-4 : Valeurs des coefficients d'Einstein pour les transitions $\Delta v = 0$ du système de Mulliken de C_2 ($D^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$)

Bande vibrationnelle	$A_{e''v''}^{e'v'}$ [s^{-1}]
(0-0)	$6.98x10^7$
(1-1)	$6.51x10^7$
(2-2)	$6.18x10^7$
(3-3)	$5.92x10^7$
(4-4)	$5.70x10^7$

Annexe V- 4 : Valeurs des coefficients d'Einstein pour les transitions $\Delta v = 0$ du système de Mulliken de C_2 ($X^1\Sigma_g^+ - D^1\Sigma_u^+$) [Chabalowski-1983]

Annexe V-5 : Energie des niveaux électroniques de la molécule C_2

Etats électroniques	T_{exc} [cm^{-1}]
$X^1\Sigma_g^+$	0
$a^3\Pi_u$	718.32
$b^3\Sigma_g^-$	6435.87
$A^1\Pi_u$	8391.405
$c^3\Sigma_u^+$	9124.212
$B^1\Delta_g$	12082.336
$B'^1\Sigma_g^+$	15409.139
$d^3\Pi_g$	20022.5
$1^5\Pi_g$	31052.332
$C^1\Pi_g$	34261.3
$C'^1\Pi_g$	39368.19
$e^3\Pi_g$	40796.65
$D^1\Sigma_u^+$	43239.44
$3^3\Sigma_u^+$	48635.214
$1^3\Phi_g$	50006.352
$3^3\Pi_g$	52184.05
$E^1\Sigma_g^+$	55034.7
$1^1\Delta_u$	57719
$1^1\Phi_g$	57829.93
$2^1\Sigma_u^-$	63879.09
$f^3\Sigma_g^-$	71045.8
$g^3\Delta_g$	73183.6
$F^1\Pi_u$	75456.9

Annexe V- 5 : Energie des niveaux électroniques de la molécule C_2 [Martin-1992]

Annexe V-6 : Constantes utiles pour le calcul de la densité de l'état $C_2(a^3\Pi_u)$ du système de Swan à l'aide du signal de transmittance de la raie P($J = 31$)

Constantes	**[cm^{-1}] sauf *C* en [cm^{-3}]**
B_v [$C_2(a^3\Pi_u)$]	1.6237
D_v [$C_2(a^3\Pi_u)$]	6.4×10^{-6}
ω_e [$C_2(a^3\Pi_u)$]	1641.3414
$\Delta\nu$ à 19391 cm^{-1} ou 515.7 nm [P($J = 31$)]	0.45
C [$C_2(a^3\Pi_u)$, $J = 31$]	7.32×10^{12}

Annexe V- 6 : Constantes utiles pour le calcul de la densité de l'état $C_2(a^3\Pi_u)$ du système de Swan à l'aide du signal de transmittance de la raie P($J = 31$)
[Bleekrode-1967, Herberg-1989a, Martin-1992]

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Aikawa-1994] Y. Aikawa, K. Baba et S. Nobuaki., Advances in New Diamond Science and Technology, Kobe, 679 (1994).

[Ando-1998] S. Ando, M. Shinohara et K. Takayama, "*Detection of CH_3 radicals in an RF CH_4/H_2 plasma by photoionization mass spectrometry*", Vacuum **49**, 113 (1998).

[Anger-1994] E. Anger, "*Elaboration de couches minces de diamant par dépôt chimique en phase gazeuse assisté par plasma micro-onde - Applications à la réalisation de membranes*", Thèse de doctorat, Université Paris XIII, Villetaneuse, France (1994).

[Angus-1968] J. C. Angus, H. A. Will et W. S. Stanko, "*Growth of diamond seed crystal by vapor deposition*", J. Appl. Phys. **39(6)**, 2915-2922 (1968).

[Angus-1988] J. C. Angus et C. C. Hayman, "*Low pressure, metastable growth of diamond and "diamond like" phases*", Science **241**, 913 (1988).

[Atkins-1997] P. W. Atkins et R. S. Friedman, Molecular Quantum Mechanics. Oxford University Press, Oxford (1997).

[Atkins-2002] P. W. Atkins et J. Paula, Physical chemistry. Oxford University Press, Oxford (2002).

[Baldwin-1994] S. K. Baldwin, T. G. Owano et C. H. Kruger, "*Growth rate studies of CVD diamond in an RF plasma torch*", Plasma Chem. Plasma Process. **14**, 169 (1994).

[Balik-1959] E. A. Ballik et D. A. Ramsay, "*Ground state of the C_2 molecule*", J. Chem. Phys. **31**, 1128 (1959).

[Battaile-1998] C. C. Battaile, D. J. Srolovitz, J.E. Butler, "*Atomic-scale simulations of chemical vapor deposition on flat and vicinal diamond substrates*", J. Crystal Growth, **194**, 353 (1998).

[Behringer-2002] K. Behringer, U. Fantz , "*The influence of opacity on hydrogen excited-state population and applications to low-temperature plasmas*", New J. Phys., **2**, 23 (2002).

[Bénédic-2003] F. Bénédic, M. B. Assouar, F. Mohasseb, O. Elmazria, P. Alnot et A. Gicquel, "*Surface Acoustic Wave devices based on nanocrystalline diamond and aluminium nitride*", accepté pour publication dans Diamond Relat. Mater., (2003).

[Beulens-1992] J. J. Beulens, "*Surface modification using a cascade arc plasma source*", PhD Thesis, Université technique d'Eindhoven, Eindhoven, Pays-Bas (1992).

[Bittner-1988] J. Bittner, K. Kohse-Höinghaus and U. Meier, "*Quenching of two-photon-excited H(3s,3d) and $O(3p^3\ P_{2,1,0})$ atoms by rare gases and small molecules*", Chem. Phys. Lett. **143**, 571 (1988).

[Bird-2002] R. B. Bird, W. E. Stewart et E. N. Lightfoot, Transport phenomena. Wiley, New York (2002).

[Bleekrode-1965] R. Bleekrode et W. C. Nieuwpoort, "*Absorption and emission measurements of C_2 and CH electronic bands in low-pressure oxyacetylene flames*", J. Chem. Phys. **43(10)**, 3680 (1965).

[Bleekrode-1967] R. Bleekrode. "*Absorption and emission spectroscopy of C_2, CH and OH in low-pressure oxyacetylene flames*", Philips Research Report supplements, 7 (1967).

[Blunt-1995] V. M. Blunt, H. Lin, O. Sorkhabi et W. M. Jackson, "*Revised Molecular Constants for the $D^1\Sigma_u^+$ State of C_2*", J. Mol. Spectrosc. **174**, 1995 (1995).

[Bontemps-Faure-1997] G. Bontemps-Faure, "*Spectroscopie moléculaire : calcul de spectres, mesures des températures de rotation et de vibration dans les plasmas thermiques*", Thèse de doctorat, Université Blaise-Pascal, Clermont-Ferrand, France (1997).

[Boubert-1999] P. Boubert, "*Méthodes spectroscopiques appliquées aux plasmas et aux milieux à haute enthalpie*", Thèse de doctorat, Faculté des sciences de Rouen, Rouen, France (1999).

[Bretagne-1994] J. Bretagne, G. Gousset et T. Simko, "*Ion transport simulation in a low-pressure hydrogen gas at high electric fields by a convective-scheme method*", J. Phys. D: Appl. Phys. **27**, 1866 (1994).

[Breton-1997] Y. Breton, "*Optimisation et contrôle d'un réacteur de dépôt de couches minces de diamant par plasma assisté par micro-ondes, à l'aide de la spectroscopie d'émission*", Thèse de doctorat, Université Paris XIII, Villetaneuse, France (1997).

[Bristol] "*Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition of Diamond*", http://www.chm.bris.ac.uk/pt/diamond/mwpecvd1.htm

[Bundy-1955] F. P. Bundy, H. T. Hal, H. M. Strong et R. H. Wentorf, "*Man-made diamonds*", Nature **4471**, 51 (1955).

[Buuron-1993] A. J. M. Buuron, "*Plasma deposition of carbon materials*", PhD Thesis, Université technique d'Eindhoven, Pays-Bas, 1993.

[Callear-1976] A. B. Callear et M. P. Metcalfe, "*Oscillator strength of the bands of the $B^2A'_1$-$X^2A''_2$ system of CD_3 and a spectroscopic measurement of the recombination rate. Comparison with CH_3*", Chem. Phys. **14**, 275 (1976).

[Campargne-1993] A. Campargne, M. Chenevier, L. Fayette, B. Marcus et M. Mermoux, "*Fourier transform diagnostics of gaseous species during microwave assisted diamond deposition*", Appl. Phys. Lett. **62(2)**, 134 (1993).

[Capitelli-1990] M. Capitelli et C. Gorse, Non-equilibrium process in partially ionized gases. Plenum Press, New York (1990).

[Capitelli-1996] M. Capitelli, G. Colonna, K. Hassouni et A. Gicquel, "*Electron Energy Distribution Function and Transport coefficients in H_2/CH_4 System Used for Diamond Deposition*", Plasma Chem. Plasma Process. **16(2)**, 153 (1996).

[Capitelli-2002] M. Capitelli, R. Celiberto, F. Esposito, A. Laricchiuta, K. Hassouni et S. Longo, "*Elementary processes and kinetics of H_2 plasmas for different technological applications*", Plasma Sources Sci. Technol. **11**, A7 (2002).

[Cappelli-2000] M. A. Cappelli, T. G. Owano, A. Gicquel et X. Duten, "*Methyl Concentration Measurements During Microwave Plasma-Assisted Diamond Deposition*", Plasma Chem. Plasma Process. **20**, 15 (2000).

[Celii-1988] F. G. Celii, P. E. Pehrsson, H.-t. Wang et J. E. Butler, "*Infrared detection of gaseous species during the filament-assisted growth of diamond*", Appl. Phys. Lett. **52(24)**, 2043 (1988).

[Celii-1992] F. G. Celii et J. E. Butler, "*Direct monitoring of CH_3 in a filament-assisted diamond chemical vapor deposition reactor*", J. Appl. Phys **71**, 2877 (1992).

[Chatei-1997] H. Chatei, J. Bougdira, M. Remy, P. Alnot, C. Bruch et J.K. Krüger, "*Combined effect of nitrogen and pulsed microwave plasma on diamond*", Diamond Relat. Mater. **6**, 505 (1997).

[Chabalowsky-1983] C. F. Chabalowsky, S. D. Peyerimhoff et R. J. Buenker, "*The Ballik-Ramsay, Mulliken, Deslandre-D'Alambuja and Phillips System in C_2: a theorical study of their electronic transition moments*", Chem. Phys. **81**, 57 (1983).

[Chen-1999] C.-K. Chen, T-C. Wei, L. R. Collins et J. Phillips, "*Modelling the discharge region of a*

microwave generated hydrogen plasma", J. Phys. D: Appl. Phys. **32**, 688 (1999).

[Childs-1992] M. A. Childs, K. L. Menningen, P. Chevako, N. W. Spellmeyer, L. W. Anderson et J. E. Lawler, "*Detection of CH_3 during CVD growth of diamond by optical absorption*", Phys. Lett. A **171**, 87 (1992).

[Childs-1995] M. A. Childs, K. L. Menningen, L. W. Anderson et J. E. Lawler, "*Oscillator strengths of CH_3 in the vaccum ultraviolet*", Chem. Phys. Lett. **246**, 567 (1995).

[Chung-1999] H.-K. Chung, K. Kirby et J. F. Babb, "*Theoretical study of the absorption spectra of the lithium dimer*", Phys. Rev. A **60**, 2002 (1999).

[Cohen-1983] N. Cohen et K. R. Westburg, "*Chemical kinetics data sheets for high temperature chemical reactions*", J. Phys. Chem. Ref. Data **2(3)**, 531 (1983).

[Cooper-1979] D. M. Cooper et J. J. Jones, "*An experimental determination of the cross section of the Swings band system of C_3*", J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **22**, 201 (1979).

[Davidson-1993] D. F. Davidson, A. Y. Chang, M. D. D. Rosa et R. K. Hanson, "*A cw laser absorption diagnostic for methyl radicals*", J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **49**, 559 (1993).

[Davidson-1995] D. F. Davidson, M. D. D. Rosa, E. J. Chang et R. K. Hanson, "*An improved determination of the 216.615 nm absorption coefficient for methyl radicals*", J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **53**, 581 (1995).

[Delcroix-1994] J. L. Delcroix et A. Beers, Physique des plasmas. CNRS Edition, Paris (1994).

[Douay-1988] M. Douay, R. Nietmann et P. F. Bernath, "*New observation of the $A^1\Pi_u$-$X^1\Sigma_g^+$ Transition (Phillips System) of C_2*", J. Mol. Spectrosc. **131**, 250 (1988).

[Duan-1999] X. R. Duan, N. Lang, H. Lange et J. Röpcke., 9th Int. Symp. on Laser-aided Plasma Diagnostics, Lake Tahoe, CA, 217 (1999).

[Duten-1999] X. Duten, A. Rousseau, A. Gicquel et P. Leprine, "*Rotational temperature measurements of excited and ground states of $C_2(d^3\Pi_g$-$a^3\Pi_u)$ transition in a H_2/CH_4 915 MHz microwave pulsed plasma*", J. Appl. Phys. **86(9)**, 5299 (1999).

[Duten-2000] X. Duten, "*Etude spectroscopique et modélisation de réacteurs de dépôt de films de diamant par plasma micro-onde, fonctionnant en régime continu et pulsé*", Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay, France (2000).

[Duten-2002] X. Duten, A. Rousseau, A. Gicquel, K. Hassouni et P. Leprince, "*Time-resolved measurements of the gas temperature in a H_2/CH_4 medium pressure microwave 915 Mhz pulsed plasma*", J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 1939 (2002).

[Eucken-1913] A. Eucken, "*Uber das Warmeleitverm ogen, die spezifische Warme und die innere Reibung der Gase*", Physik. Z. **14**, 324 (1913).

[Eversole-1958] W. G. Eversole. U.S. Patents, 3 030 187, 3 030 188 (1958).

[Fan-1997] W. Y. Fan, "*Plasma Diagnostics and Spectroscopy Using Tunable IR Diode Lasers*", PhD Thesis, University of Cambridge, Cambridge, United Kingdom (1997).

[Findeling-1997] C. Findeling, "*De la mosaïque au monocristal centimétrique de diamant: étude d'un procédé de croissance homoépitaxiale par plasma micro-onde*", Thèse de doctorat, Université Paris XIII, Villetaneuse, France (1997).

[Foley-1941] H. M. Foley et H. M. Randall, "*Fine structure in the far infrared spectrum of NH_3*", Phys. Rev. **59**, 171 (1941).

[Foulon-1998] F. Foulon, P. Bergonzo, C. Borel, R. D. Marshall, C. Jany, L. Besombes, A. Brambilla, D. Rieel, L. Museur, M. C. Castex et A. Gicquel, "*Solar blind chemically vapor deposited diamond detectors for vacuum ultraviolet pulsed light-source characterization*", J. Appl. Phys. **84**, 5331 (1998).

[Frenklach-1988] M. Frenklach, K. E. Spear, "*Growth mechanism of vapor-deposited diamond*", J. Mat. Res. **3(1)**, 133 (1989).

[Frenklach-1989] M. Frenklach, "*The role of hydrogen in vapor deposition of diamond*", J. Appl. Phys. **65**, 5143 (1989).

[Füner-1999] M. Füner, C. Wild et P. Koidl, "*Simulation and development of optimized microwave plasma reactors for diamond deposition*", Surf. Coat. Technol. **116-119**, 853 (1999).

[Gaydon-1960] A. G. Gaydon, F. R. S. G. N. Spokes et J. V. Suchetelen, "*Absorption spectra of low-pressure flames*", Proc. Roy. Soc. A **256**, 323 (1960).

[Gear-1967] C. W. Gear, "*The numerical integration of Ordinary Differential Equations*", Math. Comput. **21**, 145 (1967).

[Gicquel-1994] A. Gicquel, K. Hassouni, S. Farhat, Y. Breton, C. D. Scott et M. Lefebvre, "*Spectrocopic analysis and chemical kinetics modeling of a diamond deposition plasma reactor*", Diamond Relat. Mater. **3**, 581 (1994).

[Gicquel-1996a] A. Gicquel, M. Chenevier, Y. Breton, M. Petiau, J. P. Booth et K. Hassouni, "*Ground state and excired state H-atom temperatures in a microwave plasma diamond deposition reactor*", J. Phys. III France **6**, 1167 (1996).

[Gicquel-1996b] A. Gicquel, K. Hassouni, Y. Breton, M. Chenevier et J. C. Cubertafon, "*Gas temperature measurements by laser spectroscopic techniques and by optical emission spectroscopy*", Diamond Relat. Mater. **5**, 336 (1996).

[Gicquel-1996c] A. Gicquel. "*Le diamant métastable: matériau stratégique ? - Partie I - Procédés de production, Applications optiques et oto-électroniques*", Institut d'expertise et de prospective de l'Ecole Normale Supérieure, (1996).

[Gicquel-1997] A. Gicquel et P. Bradu, "*Du diamant naturel au diamant de synthèse*", Revue du palais de la découverte **25(245)**, 17 (1997).

[Gicquel-1998] A. Gicquel, M. Chenevier, K. Hassouni, A. Tserepi et M. Dubus, "*Validation of actinometry for estimating relative hydrogen atom densities and electron energy evolution in plasma assisted diamond deposition reactors*", J. Appl. Phys. **83**, 7504 (1998).

[Gicquel-2000] A. Gicquel, F. Silva et K. Hassouni, "*Diamond Growth Mechanims in Various Environments*", J. Electrochem. Soc. **147(6)**, 2218 (2000).

[Gicquel-2001] A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva et J. Achard, "*CVD diamond films: from growth to applications*", Current Appl. Phys. **1**, 479 (2001).

[Gicquel-2003a] A. Gicquel, K. Hassouni, G. Lombardi, X. Duten, A. Rousseau, "*New driving parameters for diamond deposition reactors: pulsed mode versus continuous mode*", Materials Research **1(6)**, 25 (2003).

[Gicquel-2003b] A. Gicquel, F. Silva, X. Duten, K. Hassouni, G. Lombardi, A. Rousseau: "*Croissance de films de diamant par plasma pulsé*", Brevet N° FR0300254, déposé le 10/01/2003

[Gicquel-2003c] Communication personnelle

[Gielisse-1996] P. J. Gielisse., Third International Symposium on Diamond Films, St Petersburg, 281

(1996).

[Girshick-1993] S. L. Girshick, C. Li, B. W. Yu et H. Han, "*Fluid boundary layer effects in atmospheric-pressure plasma diamond film deposition*", Plasma Chem. Plasma Process. **13**, 169 (1993).

[Glänzer-1976] K. Glänzer, M. Quack et J. Troe, "*A spectroscopic determination of the methyl radical recombination rate constant in shock waves*", Chem. Phys. Lett. **39(2)**, 304 (1976).

[Glänzer-1977] K. Glänzer, M. Quack et J. Troe. "*High temperature UV absorption and recombination of methyl radical in shock waves*", 16th Int. Symp. on Combustion, Pittsburgh, 949 (1977).

[Goodwin-1990] D. G. Goodwin et G. G. Gavillet, "*Numerical modeling of the filament assisted diamond growth environment*", J. Appl. Phys. **68(12)**, 6393 (1990).

[Goodwin-1991] D. G. Goodwin, "*Simulations of high-rate diamond synthesis : methyl as growth species*", Appl. Phys. Lett. **59**, 277 (1991).

[Goodwin-1993a] D. G. Goodwin, "*Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry*", J. Appl. Phys. **74(11)**, 6888 (1993).

[Goodwin-1993b] D. G. Goodwin, "*Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. II. Atomic hydrogen transport*", J. Appl. Phys. **74(11)**, 6895 (1993).

[Gorbachev-2001] A. M. Gorbachev, V. A. Koldanov et A. L. Vikharev, "*Numerical modeling of a microwave plasma CVD reactor*", Diamond Relat. Mater. **10**, 342 (2001).

[Gordillo-Vazquez-2001] F. J. Gordillo-Vazquez, C. Gomez-Aleixandre et J. M. Albella, "*Influence of the excitation frequency on $CH_4/H/H_2$ plasmas for diamond films deposition: electron energy distribution function and atomic hydrogen concentration*", Plasma Sources Sci. Technol. **10**, 99 (2001).

[Gordon-2001] M. H. Gordon, X. Duten, K. Hassouni et A. Gicquel, "*Energy coupling efficiency of a hydrogen microwave plasma reactor*", J. Appl. Phys. **89(3)**, 1544 (2001).

[Goyette-1998a] A. N. Goyette, J. E. Lawler, L. W. Anderson, D. M. Gruen, T. G. McCauley, D. Zhou et A. R. Krauss, "*Spectroscopic determination of carbon dimer densities in Ar-H_2-CH_4 and Ar-H_2-C_{60} plasmas*", J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 1975 (1998).

[Goyette-1998b] A. N. Goyette, J. E. Lawler, L. W. Anderson, D. M. Gruen, T. G. McCauley, D. Zhou et A. R. Krauss, "*C_2 Swan band emisson intensity as a function of C_2 density*", Plasma Sources Sci. Technology **7**, 149-153 (1998).

[Goyette-1998c] A. N. Goyette, T. Matsuda, L. W. Anderson et J. E. Lawler, "*C_2 column densities in $H_2/Ar/CH_4$ microwave plasmas*", J. Vac. Sci. Technol. A **16(1)**, 337-340 (1998).

[Goyette-1999] A. N. Goyette, L. W. Anderson, J. R. Peck et J. E. Lawler, "*Measurement of C_6H_6 densities in a diamond deposition system*", J. Chem. Phys. **110(9)**, 4647 (1999).

[Grotjohn-2000] T. A. Grotjohn, J. Asmussen, J. Sivagnaname, D. Story, A. L. Vikharev, A. M. Gorbachev et A. Kolysko, "*Electron density in moderate pressure diamond deposition discharges*", Diamond Relat. Mater. **9(3-6)**, 322-327 (2000).

[Gruen-1994] D. M. Gruen, X. Pan, A. R. Krauss, S. Liu, J. Luo et C. M. Foster, "*Deposition and characterization of nanocrystalline diamond films*", J. Vac. Sci Technol. A **12(4)**, 1491 (1994).

[Gruen-1995] D. M. Gruen, C. D. Zuiker, A. R. Krauss et X. Pan, "*Carbon dimer, C_2, as a growth species for diamond films from methane/hydrogen/argon microwave plasmas*", J. Vac. Sci Technol. A **13(3)**, 1628 (1995).

[Gruen-1999a] D. M. Gruen, "*Nanocrystalline diamond films*", Annu. Rev. Mater. Sci. **29**, 211 (1999).

[Gruen-1999b] D. M. Gruen, P. C. Redfern, D. A. Horner, P. Zapol et L. A. Curtiss, "*Theoretical Studies on Nanocrystalline Diamond : Nucleation by Dicarbon and Electronic Structure of Planar Defects*", J. Phys. Chem. B **103(26)**, 5459 (1999).

[Guelachvili-1986] G. Guelachvili et K. N. Rao, Handbook of Infrared Standards. Academic Press, Orlando (1986).

[Harris-1988] S. J. Harris, A. M. Weiner et T. A. Perry, "*Measurements of stable species present during filament-assisted diamond growth*", Appl. Phys. Lett. **53(17)**, 1605 (1988).

[Harris-1989] S. J. Harris, "*Gas-phase kinetics during diamond growth : CH_4 as-growth species*", J. Appl. Phys. **65**, 3044 (1989).

[Harris-1990a] S. J. Harris, "*Mechanism for diamond growth from methyl radicals*", Appl. Phys. Lett. **56**, 2298 (1990).

[Harris-1990b] S. J. Harris et L. R. Martin, "*Methyl versus acetylene as diamond growth species*", J. Mater. Res. **5(11)**, 2313 (1990).

[Harris-1990c] S. J. Harris et A. M. Weiner, "*Methyl radical and H-atom concentrations during diamond growth*", J. Appl. Phys. **67(10)**, 6520 (1990).

[Harris-1993] S. J. Harris et A. M. Weiner, "*Reaction kinetics on diamond : Measurement of H-atom destruction rate*", J. Appl. Phys. **74**, 1022 (1993).

[Hassouni-1996] K. Hassouni, S. Farhat, C. D. Scott et A. Gicquel, "*Modeling of species and energy transport in moderate pressure H_2 plasmas obtained under diamond deposition discharge conditions*", J. Phys. III France **6**, 1229 (1996).

[Hassouni-1997a] K. Hassouni, C. D. Scott, S. Farhat, "*Flow modeling for a plasma assisted diamond deposition reactor*", in Hanbook of industrial diamonds and diamonds films, M. A. Prelas, G. Popovici, L. K. Bigelow, New York, Marcell Dekker ed., 653 (1997).

[Hassouni-1997b] K. Hassouni, C. D. Scott, S. Farhat, A. Gicquel et M. Capitelli, "*Non-maxwellian effect on species and energy transport in moderate pressure H_2 plasmas*", Surf. Coat. Technol. **97(1)**, 391 (1997).

[Hassouni-1998] K. Hassouni, O. Leroy, S. Farhat et A. Gicquel, "*Modeling of H_2 and H_2/CH_4 moderate-pressure microwave plasma used for diamond deposition*", Plasma Chem. Plasma Process. **18(3)**, 325 (1998).

[Hassouni-1999a] K. Hassouni, A. Gicquel, M. Capitelli et J. Loureiro, "*Chemical kinetics and energy transfer in moderate pressure H_2 plasmas used in diamond MPACVD processes*", Plasma Sources Sci. Technol. **8**, 495 (1999).

[Hassouni-1999b] K. Hassouni, T. A. Grotjohn et A. Gicquel, "*Self-consistent microwave field and plasma discharge simulations for a moderate pressure hydrogen discharge reactor*", J. Appl. Phys. **86(1)**, 134 (1999).

[Hassouni-2001] K. Hassouni, X. Duten, A. Rousseau et A. Gicquel, "*Investigation of chemical kinetics and energy transfer in a pulsed microwave H_2/CH_4 plasma*", Plasma Sources Sci. Technol. **10(1)**, 61 (2001).

[Heintze-2002a] M. Heintze et M. Magureanu, "*Methane conversion into acetylene in a microwave plasma: Optimization of the operating parameters*", J. Appl. Phys. **92(5)**, 2276 (2002).

[Heintze-2002b] M. Heintze, M. Magureanu et M. Kettlitz, "*Mechanism of C_2 hydrocarbon formation*

from methane in a pulsed microwave plasma", J. Appl. Phys. **92(12)**, 7022 (2002).

[Hemerik-2001] M. M. Hemerik et G. M. W. Kroesen. "*The final frontiers of cavity ring down spectroscopy: the mid-infrared*", Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics IV, p.83, Rolduc, (2001).

[Hempel-2003] F. Hempel, "*Absorption spectroscopy studies in low pressure non equilibrium molecular plasmas using tunable infrared diode lasers*", PhD Thesis, Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald, Germany (2003).

[Herlin-1991] N. Herlin, M. Péalat, M. Lefebvre et P. Alnot, "*Rotational energy transfer on a hot surface in a low-pressure flow studied by CARS*", Surf. Sci. **258**, 381 (1991).

[Herzberg-1956] G. Herzberg et J. Shoosmith, "*Absorption spectrum of free CH_3 and CD_3 radicals*", Can. J. Phys. **34**, 523 (1956).

[Herzberg-1961] G. Herzberg, "*The spectra and structures of free methyl and free methylene*", Proc. Roy. Soc. A **262**, 291 (1961).

[Herzberg-1989a] G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure volume I - Spectra of diatomic molecules. Reprint ed. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1989).

[Herzberg-1989b] G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure volume II - Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. Reprint ed. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1989).

[Herzberg-1989c] G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure volume III - Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules. Reprint ed. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1989).

[Hiramatsu-2003] M. Hiramatsu, K. Kato, C. H. Lau, J. S. Foord et M. Hori, "*Measurement of C_2 radical density in microwave methane/hydrogen plasma used for nanocrystalline diamond film formation*", Diamond Relat. Mater. **12**, 365 (2003).

[Hirschfelder-1967] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis et R. B. Bird, The molecular theory of gases and liquids. Eds J. Wiley and Sons, New York (1967).

[Hollas-1998] M. Hollas, High resolution spectroscopy. John Wiley and Sons, New York (1998).

[Hopf-1999] C. Hopf, K. Letourneur, W. Jacob, T. Schwarz-Selinger et A. v. Keudell, "*Surface loss probabilities of the dominant neutral precursors for film growth in methane and acetylene discharges*", Appl. Phys. Lett. **74(25)**, 3800 (1999).

[Hopf-2000] C. Hopf, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob et A. v. Keudell, "*Surface loss probabilities of hydrocarbon radicals on amorphous hydrogenated carbon film surfaces*", J. Appl. Phys. **87(6)**, 2719 (2000).

[Hsu-1992] W. L. Hsu, "*Gas-phase kinetics during microwave plasma-assisted diamond deposition: Is the hydrocarbon product distribution dictated by neutral-neutral interactions ?*", J. Appl. Phys. **72(7)**, 3102 (1992).

[Huang-2000] W. S. Huang, T. A. Grotjohn et J. Asmussen. "*Plasma diagnostic measurements of argon-hydrogen-methane discharges used for ultra-nanocrystalline diamond deposition in a microwave CVD system*", 27th-IEEE-International-Conference-on-Plasma-Science, Piscataway, NJ, USA, 180 (2000).

[Hwang-1993] S. M. Hwang, M. J. Rabinowitz et W. C. Gardiner, "*Recombination of methyl radicals at high temperatures*", Chem. Phys. Lett. **205**, 157 (1993).

[Jackson-1974] W. M. Jackson, "*Laser measurements of the radiative lifetime of the $B^2\Sigma^+$ state of CN*",

J. Chem. Phys. **61(10)**, 4177 (1974).

[Jacox-1998] M. E. Jacox, "*Electronic Energy Levels of Small Polyatomic Transient Molecules*", J. Phys. Chem. Ref. Data **27(2)**, 214 (1998).

[Jain-1993] A. Jain, "*Low energy (0.01-20 eV) electron scattering from acetylene*", J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **26**, 4833 (1993).

[Janev-1987] R. K. Janev, W. D. Langer, J. K. Evans et D. E. Prost, Elementary Processes in Hydrogen-Helium Plasmas. Springer-Verlag, Berlin - Hiedelberg - New York (1987).

[Jany-1998] C. Jany, "*Etude et réalisation de détecteurs de rayonnements à base de films de diamant polycristallin élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde*", Thèse de doctorat, Université Paris XIII, Villetaneuse, France (1998).

[Jiao-1998] S. Jiao, A. Sumant, M. A. Kirk, D. M. Gruen, A. R. Krauss et O. Auciello, "*Microstructure of ultrananocrystalline diamond films grown by microwave Ar-CH_4 plasma chemical vapor deposition with or without added H_2*", J. Appl. Phys. **90(1)**, 118 (1998).

[Kae-Nune-1995] P. Kae-Nune, J. Perrin, J. Guillon et J. Jolly, "*Mass spectrometry detection of radicals in SiH_4-CH_4-H_2 glow discharge plasmas*", Plasma Sources Sci. Technol. **4**, 250 (1995).

[Kamo-1983] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto et N. Setaka, "*Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma*", J. Cryst. Growth **62**, 642 (1983).

[Karpas-1979] Z. Karpas, V. Anicich et W. T. J. Huntress, "*An ion cyclotron resonance study of ions with hydrogen atoms*", J. Chem. Phys. **70(6)**, 2877 (1979).

[Kee-1986] R. J. Kee, G. D. Lewis, J. Warnatz, M. E. Coltrin et J. A. Miller. "*A Fortran Computer Package for the Evaluation of Gas-Phase, Multicomponent Transport Properties*", Sandia National Laboratories Report, SAND86-8246 (1986).

[Kee-1996] R. J. Kee, F. M. Rupley et J. A. Miller. "*CHEMKIN-III: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of multi-fluid gas-phase chemical kinetics*", Sandia National Laboratories Report, SAND96-8216 (1996).

[Kelkar-1997] U. M. Kelkar et M. H. Gordon, "*The Importance of Electron-Molecule Interactions in Free-Free Continuum Emission for Microwave Discharge CVD*", Plasma Chem. Plasma Process. **17(3)**, 315 (1997).

[Kelkar-1999] U. M. Kelkar, M. H. Gordon, L. A. Roe et Y. Li, "*Diagnostics and modeling in pure argon plasma: Energy balance study*", J. Vac. Sci Technol. A **17(1)**, 125 (1999).

[Keudell-1999] A. v. Keudell, C. Hopf, T. Schwarz-Sellinger et W. Jacob, "*Surface loss probabilities of hydrocarbon radicals on amorphous hydrogenated carbon film surfaces : Consequences for the formation of re-deposited layers in fusion experiments*", Nuclear fusion **39(10)**, 1451 (1999).

[Khakoo-1993] M. A. Khakoo, T. Jayaweera, S. Wang et S. Trajmar, "*Differential electron scattering from acetylene-elastic scattering and vibrational excitation*", J. Phys. B: At. Mol. Opt . Phys. **26**, 4845 (1993).

[Kim-1991] Y. C. Kim et M. Boudart, "*Recombination of O,N, and H atoms on silica: kinetics and mechanism*", Langmuir **7**, 2999 (1991).

[Kochem-1985] K. H. Kochem, W. Sohn, K. Jung, H. Ehrhardt et E. S. Chang, "*Direct and resonat vibrational excitation of C_2H_2 by electron impact from 0 to 3.6 eV*", J. Phys. B: At Mol. Phys. **18**, 1253 (1985).

[Koemtzopoulos-1993] C. R. Koemtzopoulos, D. J. Economou et R. Pollard, "*Hydrogen dissociation in a microwave discharge for diamond deposition*", Diamond Relat. Mater. **2**, 25 (1993).

[Koidl-1992] P. Koidl et C. P. Klages, "*Optical applications of polycrystalline diamond*", Diamond Relat. Mater. **1**, 1065 (1992).

[Kortshagen-1995] U. Kortshagen, "*Electron and ion distribution functions in RF and microwave plasmas*", Plasma Sources Sci. Technol. **4(2)**, 172 (1995).

[Kovacs-1969] I. Kovacs, Rotational structure in the spectra of diatomic molecules. Adam Hilger Ltd, London (1969).

[Krasnoperov-1993] L. N. Krasnoperov, I. J. Kalinovski, H. N. Chu et D. Gutmann, "*Heterogenous reactions of H atoms and CH_3 radicals with diamond surface in the 300-1133 K temperature range*", J. Phys. Chem. **97**, 11787 (1993).

[Ladenburg-1913] R. Ladenburg et F. Reike, Ann. Phys. **42**, 181 (1913).

[Laimer-1994a] J. Laimer et S. Matsumoto, "*Atomic hydrogen concentrations in pulsed microwave discharges used for diamond synthesis*", Plasma Chem. Plasma Process. 1**4(2)**, 117 (1994).

[Laimer-1994b] J. Laimer, M. Shimokawa et S. Matsumoto, T. Lang, J. Laimer et H. Störi, "*Growth of diamond in a pulsed microwave discharge*", Diamond Relat. Mater. **3**, 231 (1994).

[Laguna-1982] G. A. Laguna et S. L. Baughcum, "*Real-time detection of methyl radicals by diode laser absorption at 608 cm^{-1}*", Chem. Phys. Lett. **88**, 568 (1982).

[Landsverk-1939] O. G. Landsverk, Phys. Rev. **56**, 769 (1939).

[Lang-1994] T. Lang, J. Laimer et H. Störi, "*Quasi-equilibria of gaseous species in the C-H system*", Diamond Relat. Mater. **3**, 470 (1994).

[Lang-2001] N. Lang, B. P. Lavrov et J. Röpcke. "*Spectroscopic determination of the dissociation degree in pulsed plasmas containing hydrogen*", Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics IV, 201 (2001).

[Langmuir-1928] I. Langmuir, U.S. Proc. Nat. Acad. Sci. **14**, 627 (1928).

[Le-1985] Q. N. Le et M. Vanpee, "*Free radical concentration measurements in nitric oxide-acetylene flames*", Combust. Flame **62**, 193 (1985).

[Lede-1976] L. Lede et J. Vilermaux, "*Measurement of atom diffusivity by a method independent of the wall effects*", Chem. Phys. Lett. **43(2)**, 283 (1976).

[Lee-1984] J.H. Lee, "*Basic governing equations for the flight regimes of aeroassisted orbital transfer vehicles*", AIAA paper N° 84-1729 (1984).

[Lehfaoui-1997] L. Lehfaoui, C. Rebion-Rowe, S. Laubé, J. B. A. Mitchell et B. R. Rowe, "*The dissociative recombination of hydrocarbon ions. I. Light alkanes*", J. Chem. Phys. **106**, 1 (1997).

[Leroy-1997] O. Leroy, J. Perrin, J. Jolly, M. Péalat et M. Lefebvre, "*Thermal accomodation of a gas on surface and heat transfer in CVD and PECVD experiments*", J. Phys. D: Appl. Phys. **30**, 499 (1997).

[Levine-1975] I. N. Levine, Molecular spectroscopy. Wiley, New York (1975).

[Lide-2000] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics (2000).

[Lieberman-1994] M. A. Lieberman et A. J. Lichtenberg, Principles of plasma discharges and materials processing. John Wiley & Sons, New York (1994).

[Lloyd-1999] G. M. Lloyd et P. Ewart, "*High resolution spectroscopy and spectral simulation of C_2 using degenerate four-wave mixing*", J. Chem. Phys. **110**, 385 (1999).

[Loh-1997] M. H. Loh et M. A. Cappelli, "*CH_3 detection in a low-density supersonic arcjet plasma during diamond synthesis*", Appl. Phys. Lett. **78(8)**, 1997 (1997).

[Lombardi-2003a] G. Lombardi, X. Duten, K. Hassouni, A. Rousseau et A. Gicquel, "*Effects of pulsed microwave plasmas on diamond deposition*", J. Electrochem. Soc. **150(5)**, C311 (2003).

[Lombardi-2003b] G. Lombardi, F. Bénédic, F. Mohasseb, K. Hassouni, A. Gicquel, "*Determination of gas temperature and C_2 absolute density in $Ar/H_2/CH_4$ microwave discharges used for nanocrystalline diamond deposition from C_2 Mulliken system*", soumis dans Plasma Sources Sci. Technol.

[Lombardi-2004] G. Lombardi, G.D. Stancu, F. Hempel, A. Gicquel, J. Röpcke, "*The quantitative detection of methyl radicals in non-equilibrium plasmas : a comparative study*", Plasma Sources Sci. Technol. **13**, 27 (2004).

[Loureiro-1989] J. Loureiro et C. M. Ferreira, "*Electron and Vibrational Kinetics in the Hydrogen Positive column*", J. Phys. D: Appl. Phys. **22**, 1680 (1989).

[Luque] J. Luque et D. R. Crosley. "*LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.6)*" : http://www.sri.com/cem/lifbase

[Luque-1997] J. Luque, W. Juchmann et J. B. Jeffries, "*Spatial distributions of C_2, C_3 and CH radicals by laser-induced fluorescence in a diamond depoisiting dc-arcjet*", J. Appl. Phys. **82(5)**, 2072 (1997).

[Maki-1991] A. G. Maki et J. S. Wells. "*Wavenumber Calibration Tables From Heterodyne Frequency Measurements*", NIST Special Publication 821 (1991).

[Mankelevich-1996] Y.A. Mankelevich, A.T. Rakhimov, N.V. Suetin et S.V. Kostyuk, "*Diamond growth enhancement in D.C. dicharge CVD reactors. Effects of noble gas addition and pulsed mode*", Diamond Relat. Mater. **5**, 964 (1996).

[Martin-1992] M. Martin, "*C_2 spectroscopy and kinetics*", J. Photochem. Photobiol. A: Chem **66**, 263 (1992).

[Massey-1969] H. S. W. Massey, Electronic and Ionic Impact Phenomena. Oxford, England (1969).

[Matsumoto-1982] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo et N. Setaka, "*Vapor deposition of diamond particles from methane*", Jpn. J. Appl. Phys. **21(4)**, L182 (1982).

[McCauley-1998] T. G. McCauley, D. M. Gruen et A. R. Krauss, "*Temperature dependance of the growth rate for nanocrystalline diamond films deposited from an Ar/CH_4 microwave plasma*", Appl. Phys. Lett. **73(12)**, 1646 (1998).

[McManus-2003] J. B. McManus, D. Nelson, M. Zahniser, L. Mechold, M. Osiac, J. Röpcke et A. Rousseau, "*TOBI: A two-laser beam infrared system for time-resolved plasma diagnostics of infrared active compounds*", Rev. Sci. Instrum. **74(5)**, 2709 (2003).

[McMaster-1995] M. C. McMaster, W. L. Hsu, M. E. Coltrin, D. S. Dandy et C. Fox, "*Dependance of the gas composition in a microwave plasma-assisted diamond chemical vapor deposition reactor on the inlet carbon source: CH_4 versus C_2H_2*", Diamond Relat. Mater. **4**, 1000 (1995).

[Measures-1984] R. M. Measures, Laser Remote Sensing: Fundamentals and Applications. Wiley, New

York (1984).

[Mechold-2000] L. Mechold, "*Diagnostic Studies of Microwave Plasmas Containing Hydrocarbons Using Tunable Diode Lasers*", PhD Thesis, Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald, Germany (2000).

[Mechold-2001] L. Mechold, J. Röpcke, X. Duten et A. Rousseau, "*On the hydrocarbon chemistry in a H_2 surface wave discharge containing methane*", Plasma Sources Sci. Technol. **10**, 52 (2001).

[Meier-2002] M. Meier et A. v. Keudell, "*Temperature dependence of the sticking coefficient of methyl radicals at hydrocarbon film surfaces*", J. Chem. Phys. **116(12)**, 5125 (2002).

[Menningen-1993] K. L. Menningen, M. A. Childs, P. Chevako, H. Toyoda, L. W. Anderson et J. Lawler, "*Methyl radical production in a hot filament CVD system*", Chem. Phys. Lett. **204**, 573 (1993).

[Menningen-1995] K. L. Menningen, M. A. Childs, H. Toyoda, Y. Ueda, L. W. Anderson et J. E. Lawler, "*CH_3 and CH densities in a diamond growth DC discharge*", Contrib. Plasma Phys. **35(4-5)**, 359 (1995).

[Mitomo-1991] T. Mitomo, T. Ohta, E. Kondoh et K. Ohtsuka, "*An investigation of product distributions in microwave plasma for diamond growth*", J. Appl. Phys. **70**, 4532 (1991).

[Mohasseb-2003a] F. Mohasseb, K. Hassouni, G. Lombardi, F. Bénédic, A. Gicquel: "*Investigation of PAHs and soot formation through homogeneous chemistry in moderate pressure $Ar/H_2/CH_4$ microwave plasmas used for nanocrystalline diamond growth*", 16th International Symposium on Plasma Chemistry, Juin 2003, Taormina, Italie.

[Mohasseb-2003b] F. Mohasseb, G. Lombardi, K. Hassouni, F. Bénédic, J. Röpcke et A. Gicquel, à soumettre dans J. Appl. Phys.

[Mulliken-1930] R. S. Mulliken, Z. Electrochem. **36**, 603 (1930).

[Nathan-1962] M.I. Nathan, W.P. Dumke, G. Burns, F.D. Hil Jr. et G. J. Lasher, "*Stimulated emission from GaAs p-n junctions*", Appl. Phys. Lett. **1**, 62 (1962).

[Nelson-2002] D. D. Nelson, J. H. Shorter, J. B. McManus et M. S. Zahniser, "*Sub-part-per-billion detection of nitric oxide in air using a thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade laser spectrometer*", Appl. Phys. B **B75(2-3)**, 343 (2002).

[Netto-1998] A. Netto, M. Frenklach (1998). "*Kinetic Monte Carlo simulation of diamond film growth with the inclusion of surface migration*" *in* Diffusion-Mechanisms-in-Crystalline-Materials. Y. Mishin, G. Vogl, N. Cowern, R. Catlow et D. Farkas, Mater. Res. Soc, Warrendale, PA, USA: 383.

[Neufeld-1972] P. D. Neufeld, A. R. Jansen et R. A. Aziz, "*Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals $\Omega^{(l,s)*}$ for the Lennard-Jones (12-6) potential*", J. Chem. Phys. **57**, 1100 (1972).

[Ohl-1993] A. Ohl (1993). "*Large area planar microwave plasmas*", *in* Microwave discharges: fundamentals and applications. C. M. Ferreira and M. Moisan. New York, Plenum Press**:** 205.

[Okada-2002] A. Okada et K. Kijima, "*Measurement of C_2 rotational temperature in Ar-SiH_4-CH_4 inductively coupled plasma flame with Abel inversion*", J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 2126 (2002).

[Pang-1997] L. Y. S. Pang, S. S. M. Chan, R. B. Jackman, C. Johnston et P. R. Chalker, "*High temperature polycrystalline diamond metal-insulator-semiconductor field-effect-*

transistor", Diamond Relat. Mater. **6**, 333 (1997).

[Pasternack-1981] L. Pasternack, W. M. Pitts et J. R. McDonald, "*Temperature dependence of reactions and intersystem crossing of $C_2(a^3P_u)$ with hydrogen and small hydrocarbons from 300-600K*", Chem. Phys. **57**, 19 (1981).

[Pearse-1976] R. W. B. Pearse et A. G. Gaydon, The identification of Molecular Spectra. Chapman and Hall, London (1976).

[Pellerin-1996] S. Pellerin, K. Musiol, O. Motret, B. Pokrzywka et J. Chapelle, "*Application of the (0,0) Swan band spectrum for temperature measurement*", J. Phys. D: Appl. Phys. **29(11)**, 2850 (1996).

[Perrin-1998] J. Perrin, M. Shiratani, P. Kae-Nune, H. Videlot, J. Jolly and J. Guillon, "*Surface reaction probabilities and kinetics of H, SiH_3, Si_2H_5, CH_3 and C_2H_5 during deposition of a-Si :H and a-C :H from H_2, SiH_4 and CH_4 discharges*, J. Vac. Sci. Technol.A **16**, 278 (1998).

[Petherbridge-2001] J.M. Petherbridge, P.W.May, M.N.R. Ashfold, "*Modeling of the gas-phase chemistry in C–H–O gas mixtures for diamond chemical vapor deposition : An investigation of product distributions in microwave plasma for diamond growth*", J. Appl. Phys. **89(9)**, 5219 (2001).

[Phelps-1990] A. V. Phelps, "*Cross sections and swarm coefficient for H^+, H_2^+, H_3^+, H, H_2 and H^- in H_2 for energies from 0.1 eV to 10 keV*", J. Phys. Chem. Ref. Data. **19(3)**, 653 (1990).

[Plamann-1994] K. Plamann, D. Fournier, E. Anger et A. Gicquel, "*Photothermal examination of the heat diffusion inhomogeneity in diamond films of sub-micron thickness*", Diamond Relat. Mater. **3**, 752 (1994).

[Poucques-2001] L. de Poucques, J. Bougdira, R. Hugon, G. Henrion, et P. Alnot, "*Time-resolved plasma diagnostics for a better understanding of the improvement of pulsed MWPACVD of diamond*", J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 896 (2001).

[Prasad-1994] C. V. V. Prasad et P. F. Bernath, "*Fourier Transform Spectroscopy of the Swan ($d^3\Pi_g$-$a^3\Pi_u$) system of the jet-cooled C_2 molecule*", Astrophys. J. **426**, 812 (1994).

[Preppernau-1995] B.L. Preppernau, K. Pearce, A. Tserepi, E. Wurzberg et T.A. Miller, "*Angular momentum state mixing and quenching of n=3 atomic hydrogen fluorescence*", Chem. Phys. **196**, 371 (1995)

[Hall-1962] R.N. Hall, G.E. Fenner, J.D. Kingsley, T.S. Soltys et E. O. Carlson, "*Coherent light emission from AsGa junction*", Phys. Rev. Lett. **9**, 366 (1962).

[Radhakrishan-1993] K. Radhakrishan et A. C. Hindmarsh. "*Description and use of LSODE, the Livermore Solver for Ordinary Differential Equations*", NASA, UCRL-ID-113855 (1993).

[Reid-1987] R. C. Reid, J. M. Prausnitz et B. E. Poling, The Properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill, 4th edition, New York (1987).

[Ring-1995] Z. Ring, T.D. Mantei, S. Tlali and H.E. Jackson, "*Low-temperature diamond growth in a pulsed microwave plasma*", J. Vac. Sci. Tecnol. A **13(3)**, 1617 (1995).

[Robinson-1996] G. N. Robinson, M. S. Zahniser, A. Freedman et D. D. N. Jr., "*Pressure-Broadened Linewidth Measurements in the n_2 Band of the CH_3 radical*", J. Mol. Spectrosc. **176**, 337 (1996).

[Rockwood-1973] S. D. Rockwood, "*Elastic and inelastic cross sections for electron-Hg scattering from Hg transport data*", Phys. Rev. A **8(5)**, 2348 (1973).

[Röpcke-1998] J. Röpcke, M. Käning et B. P. Lavrov, "*Spectroscopical diagnostics of molecular microwave plasmas*", J. Phys. IV France **8(7)**, 207 (1998).

[Röpcke-1999] J. Röpcke, L. Mechold, M. Käning, W. Y. Fan et P. B. Davies, "*Tunable diode laser diagnostic studies of H_2-Ar-O_2 microwave plasmas containing methane or methanol*", Plasma Chem. Plasma Process. **19(3)**, 395 (1999).

[Röpcke-2000] J. Röpcke, L. Mechold, M. Käning, J. Anders, F. G. Wienhold, D. Nelson et M. Zahniser, "*IRMA: A tunable infrared multicomponent acquisition system for plasma diagnostics*", Rev. Sci. Instrum. **71(10)**, 3706 (2000).

[Röpcke-2001] J. Röpcke, L. Mechold, X. Duten et A. Rousseau, "*A time-resolved laser study of hydrocarbon chemistry in H_2-CH_4 surface wave plasmas*", J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 2336 (2001).

[Röpcke-2003] Communication personnelle

[Rothman-1992] L. S. Rothman, R. R. Gamache, R. H. Tipping, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, D. C. Benner, V. M. Devi, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Perrin, A. Goldman, S. T. Massie, L. R. Brown et R. A. Toth, "*The HITRAN molecular database: editions of 1991 and 1992*", J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **48**, 469 (1992).

[Rothman-1998] L. S. Rothman, C. P. Rinsland, A. Goldman, S. T. Massie, D. P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R. R. Gamache, R. B. Wattson, K. Yoshino, K. V. Chance, K. W. Jucks, L. R. Brown, V. Nemtchinov et P. Varanasi, "*The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 edition*", J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **60**, 665 (1998).

[Rothman-2003] L.S. Rothman, A. Barbe,D. Chris Benner, L.R. Brown, C. Camy-Peyret, M.R. Carleer, K. Chance, C. Clerbaux, V. Dana, V.M. Devi, A. Fayt, J.M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, K.W. Jucks, W.J. Laerty, J.Y. Mandin, S.T. Massie, V. Nemtchinov, D.A. Newnham, A. Perrin, C.P. Rinsland, J. Schroeder, K.M. Smith, M.A.H. Smith, K. Tang, R.A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi et K. Yoshino, "*The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001*", J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **82**, 5 (2003).

[Sandia] Sandia National Laboratory : http://www.sandia.gov/

[Schmidt-1998] M. Schmidt, R. Foest et R. Basner, "*Mass spectrometry in plasma physics*", J. Phys. IV France **8**, 231 (1998).

[Schwärzler-1996] C. G. Schwärzler, O. Schnabl, J. Laimer et H. Störi, "*On the plasma chemistry of the C/H system relevant to diamond deposition processes*", Plasma Chem. Plasma Process. **16(2)**, 173 (1996).

[Scott-1996] C. D. Scott, S. Farhat, A. Gicquel, K. Hassouni et M. Lefebvre, "*Determining electron temperature and temperature and density in a hydrogen microwave plasma*", J. Thermophys. Heat Trans. **10**, 426 (1996).

[Shiomi-2001] T. Shiomi, H. Nagai, K. Kato, M. Hiramatsu et M. Nawata, "*Detection of C_2 radicals in low-pressure inductively coupled plasma source for diamond chemical vapor deposition*", Diamond Relat. Mater. **10**, 388 (2001).

[Shiranati-1997] M. Shiratani, H. Videlot, J. Jolly et J. Perrin, "*Surface reaction kinetics of CH_3 in CH_4 RF discharges studied by time-resolved mass spectrometry*", Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 4752 (1997).

[Shitaka-1994] S. Shitaka, H. Nakahata, K. Higaki, S. Fujii, A. Hachigo, N. Kobashi et M. Yoshikawa., Advances in New Diamond Science and Technology, Kobe, 697 (1994).

[Silva-1996] F. Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Clédat et T. Chauveau, "*Control of a MPACVD reactor for polycrystalline textured diamond films synthesis : role of the microwave power density*", Diamond Relat. Mater. **5**, 338 (1996).

[Silva-1998] F. Silva, "*Maîtrise de la croissance et de la texture de films de diamant polycristallins, réalisés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde*", Thèse de doctorat, Université Paris XIII, Villetaneuse, France (1998).

[Smith] G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, J. W.C. Gardiner, V. V. Lissianski et Z. Qin. "*GRI-Mech 3.0*". http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

[Smith-1968] W. H. Smith, "*Transition probabilities for the Swan and Mulliken C_2 Bands*", Astrophys. J. **156**, 791 (1968).

[Smith-2000] J. A. Smith, M. A. Cook, S. R. Langford, S. A. Redman et M. N. R. Ashfold, "*Resonance enhanced multiphoton ionisation probing of H atoms and CH_3 radicals in a hot filament chemical vapour deposition reactor*", Thin Solid Films **368**, 169 (2000).

[Sorkhabi-1998] O. Sorkhabi, D. D. Xu, V. M. Blunt, H. Lin, R. Price, J. D. Wrobel et W. M. Jackson, "*Frank-condon factors and analysis of several Electronic system of C_2*", J. Mol. Spectrosc. **188**, 200 (1998).

[Spitsyn-1981] B. V. Spitsyn, L. L. Bouillov et B. V. Deryaguin, "*Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces*", J. Cryst. Growth **52**, 219 (1981).

[Stoykov-2001] S. Stoykov, C. Eggs et U. Kortshagen, "*Plasma chemistry and growth of nanosizes particles in a C_2H_2 RF discharge*", J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 2160 (2001).

[Sueoka-1989] O. Sueoka et S. Mori, "*Total cross section measurements for 1-400 eV positrons and electrons in C_2H_2*", J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **22**, 963 (1989).

[Sugai-1990] H. Sugai, H. Kojima, A. Ishida et H. T. H, "*Spatial distribution of CH_3 and CH_2 radicals in a methane RF discharge*", Appl. Phys. Lett. **56**, 2616 (1990).

[Sugai-1992] H. Sugai et H. Toyoda, "*Appearance mass spectrometry of neutral radicals in radio frequency plasmas*", J. Vac. Sci Technol. A **10(4)**, 1193 (1992).

[Svanberg-2001] S. Svanberg, Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic Aspects and Practical Applications. Springer, Berlin (2001).

[Quist-1962] T.M. Quist, R.H. Rediker, R.J. Keyes, W.E. Krag, B. Lax, A.L. McWhorter et H. J. Zeiger, "*Semiconductor maser of GaAs*", Appl. Phys. Lett. **1**, 91 (1962).

[Tachibana-1984] K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima et Y. Urano, "*Diagnostics and modelling of a methane plasma used in the chemical vapour deposition of amorphous carbon films*", J. Phys. D: Appl. Phys. **17**, 1727 (1984).

[Tahara-1995] H. Tahara, K. Minami, A. Murai, T. Yasui et T. Yoshikawa, "*Diagnostic experiment and kinetic model analysis of microwave CH_4/H_2 plasmas for deposition of diamondlike carbon films*", Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 1972 (1995).

[Tan-1972] L. Y. Tan, A. M. Winer et G. C. Pimentel, "*Infrared spectrum of gaseous methyl radical by rapid scan spectroscopy*", J. Chem. Phys **57**, 4028 (1972).

[Tawara-1990a] H. Tawara, Y. Itakawa, H. Nishimura, H. Tanaka et Y. Nakamura. "*Collision data Involving Hydrocarbon Molecules*", NIFS-DATA Res. Rep. 6 (1990).

[Tawara-1990b] H. Tawara, Y. Itikawa, H. Nishimura et M. Yoshino, "*Cross sections and related data for*

electron collisions with hydrogen molecules and molecular ions", J. Phys. Chem. Ref. Data **19(3)**, 617 (1990).

[Thorne-1999] A. Thorne, U. Litzen and S. Johansson, Spectrophysics. Springer, Berlin (1999).

[Tsang-1999] R. S. Tsang, P. W. May et M. N. R. Ashfold, "*Modelling of the gas phase chemistry during diamond CVD: the role of different hydrocarbon species*", Diamond Relat. Mater. **8**, 242 (1999).

[Tsendin-1995] L. D. Tsendin, "*Electron kinetics in non-uniform glow discharge plasmas*", Plasma Sources Sci. Technol. **4(2)**, 200 (1995).

[Van der Drift-1967] A. Van der Drift. "*Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers*", Philips Research Reports, R626 (1967).

[Vietzke-1991] E. Vietzke, V. Phillips, K. Flaskamp, J. Winter, S. Veprek et P. Koidl., ISPC 10, Bochum, Germany, 311 (1991).

[Wahl-1996] E. H. Wahl, T. G. Owano, C. H. Kruger, P. Zalicki, Y. Ma et R. N. Zare, "*Measurements of absolute CH_3 concentration in a hot-filament reactor using cavity ring-down spectroscopy*", Diamond Relat. Mater. **5**, 373 (1996).

[Wahl-1997] E. H. Wahl, T. G. Owano, C. H. Kruger, Y. Ma, P. Zalicki et R. N. Zare, "*Spatially resolved measurements of absolute CH_3 concentration in a hot-filament reactor*", Diamond Relat. Mater. **6**, 476 (1997).

[Weiner-1991] W. A. Weiner, F. M. Cerio et C. E. Johnson, "*Examination of the chemistry involved in microwave plasma assisted chemical vapor deposition of diamond*", J. Mater. Research **6(10)**, 2134 (1991).

[Wills-2002] J. B. Wills, J. A. Smith, W. E. Boxford, J. M. F. Elks, M. N. R. Ashfold et A. J. Orr-Ewing, "*Measurements of C_2 and CH concentrations and temperatures in a dc arc jet using cavity ring-down spectroscopy*", J. Appl. Phys. **92(8)**, 4213 (2002).

[Winkler-1993] R. Winkler (1993). "*Collision dominated electron kinetics in low and high frequency fields*" *in* Microwaves discharges: Fundamentals and application. C. M. Ferreira and M. Moisan. New York, Plenum Press**:** 313.

[Wormhoudt-1989] J. Wormhoudt et K. E. McCurdy, "*A measurement of the strength of the ν_2 band of CH_3*", Chem. Phys. Lett. **156**, 47 (1989).

[Wouters-1995] M. J. Wouters, "*The EEDF in a diamond depositing microwave discharge and the validity of assuming a Maxwellian EEDF*", Plasma Sources Sci. Technol. **4**, 482 (1995).

[Yamada-1981] C. Yamada, E. Hirota et K. Kawaguchi, "*Diode laser study of the ν_2 band of the methyl radical*", J. Chem. Phys. **75**, 5256 (1981).

[Yamada-1983] C. Yamada *et al.*; J. Chem. Phys. **78**, 669 (1983).

[Yos-1963] J. M. Yos. "*Transport properties of nitrogen, hydrogen, oxygen and air to 30000 K*", Avco Corp., Research and Advance Development Div., RAD-TM-63-7 (1963).

[Yu-1994] B. W. Yu et S. L. Girshick, "*Atomic carbon vapor as a diamond growth precursor in thermal plasmas*", J. Appl. Phys **75(8)**, 3914 (1994).

[Zahniser-2002] M. S. Zahniser, D. D. Nelson et C. E. Kolb, Applied combustion diagnostics. Tallor and Francis, New York (2002).

[Zalicki-1995a] P. Zalicki, Y. Ma, R. N. Zare, E. H. Wahl, J. R. Dadamio, T. G. Owano et C. H. Kruger, "*Methyl radical measurements by cavity ring-down spectroscopy*", Chem. Phys. Lett.

234, 269 (1995).

[Zalicki-1995b] P. Zalicki, Y. Ma, R. N. Zare, E. H. Wahl, J. R. Dadamio, T. G. Owano et C. H. Kruger, "*Measurement of the methyl radical concentration profile in a hot-filament reactor*", Appl. Phys. Lett. **67(1)**, 144 (1995).

[Zarrabian-1998] M. Zarrabian, C. Leteinturier et G. Turban, "*Mass spectrometric investigations on CH_4 plasmas obtained from a dual electron cyclotron resonance-radio frequency discharge*", Plasma Sources Sci. Technol. **7(4)**, 607 (1998).

[Zhao-2000] M. Zhao, "*Diamond film deposition with discharge enhanced nonequilibrium*", PhD Thesis, Stanford University, Stanford, CA, USA (2000).

[Zhao-2001] M. Zhao, T. G. Owano et C. H. Kruger, "*Optical diagnostics of an atmospheric pressure diamond-depositing DC plasma reactor*", Diamond Relat. Mater. **10**, 1565 (2001).

[Zhou-1998a] D. Zhou, D. M. Gruen, L. C. Qin, T. G. McCauley et A. R. Krauss, "*Control of diamond film microstructure by Ar additions to CH_4/H_2 microwave plasmas*", J. Appl. Phys. **84(4)**, 1981 (1998).

[Zhou-1998b] D. Zhou, T. G. McCauley, L. C. Qin, A. R. Krauss et D. M. Gruen, "*Synthesis of nanocrystalline diamond thin films from an Ar-CH_4 microwave plasma*", J. Appl. Phys. **83(1)**, 540 (1998).

Résumé :

Ce travail de thèse a porté sur le diagnostic spectroscopique des espèces carbonées et la modélisation de plasmas micro-ondes obtenus à l'aide d'un couplage en cavité résonante fonctionnant à une fréquence de 2.45 GHz et pression modérée (20-200 mbar) dans des mélanges H_2/CH_4 et $Ar/H_2/CH_4$. Ces plasmas sont utilisés pour le dépôt de diamant poly- et nano-cristallin.

Le radical méthyle (CH_3), précurseur supposé de la croissance de diamant poly-cristallin (plasma H_2/CH_4), a été quantifié par deux techniques de spectroscopie d'absorption : l'absorption large bande dans l'UV à 216 nm, et l'absorption de rayonnement IR de diodes lasers émettant vers 606-612 cm^{-1} (16.5 µm). Un bon accord a été trouvé entre les valeurs de densité de CH_3 mesurées par les deux techniques dans une gamme assez large de conditions expérimentales. Le système de diodes lasers IR accordables en longueurs d'onde a par ailleurs été utilisé pour la quantification d'espèces carbonées stables, telles que CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6.

L'interprétation des mesures d'absorption, intégrées sur le chemin optique, a nécessité le développement d'un modèle de transport dans des conditions de non-équilibre thermochimique des espèces chimiques et des modes d'énergie du plasma. Dans ce modèle la chimie a été décrite par un modèle cinétique mettant en œuvre 28 espèces et 131 réactions. Le déséquilibre thermique a été pris en compte en distinguant les modes cinétiques des électrons et l'énergie totale des lourds.

Un deuxième modèle similaire au premier mais décrivant le transport du plasma sur l'axe du réacteur, perpendiculairement au substrat de dépôt, a permis d'améliorer notre connaissance des couplages existant entre la cinétique réactionnelle en volume et le transport d'espèces vers la surface.

Par ailleurs, les décharges $Ar/H_2/CH_4$ ont été diagnostiquées par spectroscopie d'absorption large bande UV et visible. Ces techniques ont été utilisées pour analyser les systèmes de Mulliken à 231 nm et de Swan à 516 nm du radical C_2, précurseur supposé de la croissance du diamant nano-cristallin. Les résultats obtenus ont mis en évidence une température de gaz d'environ 3500 K et une densité de C_2 comprise entre 5×10^{13} et 10^{14} cm^{-3}. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats d'un modèle thermo-chimique 0 D (homogène).

Abstract :

The work presented in the frame of this thesis dealt with spectroscopic diagnostic and modelling of 2.45 GHz-microwave plasmas obtained under moderate pressure using a cavity coupling system in H_2/CH_4 and $Ar/H_2/CH_4$ mixtures. These plasmas are suitable for the deposition of poly- and nano-crystalline diamond films, respectively.

The density of methyl radical (CH_3), which is assumed to be the main growing species for poly-crystalline diamond deposition (H_2/CH_4 plasmas), was determined using two absorption techniques : a UV Broadband Absorption Spectroscopy (BAS) at 216 nm and IR Tuneable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) around 606-612 cm^{-1} (16.5 µm). To our best knowledge, these two techniques were for the first time used simultaneously on the same system. The results obtained from the two diagnostics showed a good agreement in a relatively wide range of experimental conditions. The TDLAS setup was used to quantify hydrocarbon stables species in the discharge, such as CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6.

Since BAS and TDLAS are line of sight averaged techniques, the analysis of the experimental data required the use of a 1 D non-equilibrium transport model that provides species-density and gas temperature variations along the optical beam. This model describes the plasma in term of 28 species/131 reactions reactive flow. The thermal non-equilibrium is described by distinguishing a first energy mode for the electron and a second one for the heavy species.

A similar 1 D model was developed to describe the discharge along the axial direction of the reactor perpendicularly to the substrate surface. The use of this model allowed a better understanding of the coupling between plasma kinetics, energy transfer and species and energy transport toward the growing surface.

$Ar/H_2/CH_4$ discharges were investigated using UV and visible BAS that enabled us to investigate the Mulliken (231 nm) and Swan (516 nm) spectroscopic systems of the C_2. This radical is assumed to be the main precursor for nano-crystalline diamond formation. This investigation allowed determining the temperature and density of C_2. Results yield a gas temperature around 3500 K and C_2 density ranging between 5×10^{13} and 10^{14} cm^{-3}, which is in fairly good agreement with the results obtained from a 0 D *quasi*-homogenous thermo-chemical model.