



Étude des précurseurs gazeux de couches minces en carbone déposées à partir de phases gazeuses activées thermiquement et par plasma

Olivier Aubry

► To cite this version:

Olivier Aubry. Étude des précurseurs gazeux de couches minces en carbone déposées à partir de phases gazeuses activées thermiquement et par plasma. Autre. Université d'Orléans, 2002. Français. NNT : . tel-00011968

HAL Id: tel-00011968

<https://theses.hal.science/tel-00011968v1>

Submitted on 17 Mar 2006

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.



Thèse
présentée à l'Université d'Orléans
pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS
Discipline : Chimie - Physique
Spécialité : Cinétique chimique
par
Olivier Aubry

**Étude des précurseurs gazeux de couches minces en carbone
déposées à partir de phases gazeuses activées
thermiquement et par plasma**

Soutenue le 20 décembre 2002, devant le jury composé de :

C. Bernard	Directeur de Recherche, CNRS Saint-Martin d'Hères	Rapporteur
J.M. Cormier	Professeur, Université d'Orléans	
F. Lamouroux	Ingénieur de recherche, SNECMA - Le Haillan	
J.F. Pauwels	Professeur, Université de Lille 1	Rapporteur
L. Vandenbulcke	Directeur de Recherche, CNRS Orléans	Président du Jury
C. Vovelle	Directeur de Recherche, CNRS Orléans	Directeur de thèse

À mon père et à ma mère.

« C'est au pied du mur que l'on voit le mieux... le mur »

J.M. Bigard

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs du CNRS d'Orléans d'octobre 1999 à décembre 2002 avec le soutien de SNECMA Propulsions Solides.

Je tiens à remercier Monsieur Michel Cathonnet, Directeur du LCSR, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je remercie chaleureusement Monsieur Christian Vovelle, Directeur de recherche au CNRS, pour avoir accepté de diriger cette thèse, pour ses conseils scientifiques, son implication à ce travail et à l'acquisition des données. Je me souviendrai également d'avoir été son premier thésard à lui avoir marqué un but en entraînement et au cours d'un match (!).

J'adresse mes profonds remerciements à Monsieur Claude Bernard, Directeur de recherche au CNRS, et Monsieur Jean-François Pauwels, Professeur de l'Université Lille 1, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail ainsi que Messieurs Jean-Marie Cormier, Professeur de l'Université d'Orléans, et Franck Lamouroux, Ingénieur de recherche à SNECMA, de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail en ayant accepté de participer au jury.

Je remercie vivement Monsieur Lionel Vandebulcke, Directeur de recherche au CNRS, d'avoir présidé ce jury mais également pour l'ensemble des discussions que nous avons eu au cours de ce travail et qui m'a permis, entre autres, de mieux appréhender la problématique des dépôts chimiques.

Un très grand merci à Monsieur Jean-Louis Delfau, Chargé de recherche au CNRS, avec qui j'ai beaucoup travaillé au cours de ces trois dernières années et lors de mon DEA. Sans lui, peu de choses présentées ici auraient été réalisées. Je n'oublierai pas son aide technique, ses connaissances scientifiques et nos discussions d'après-midi un coca à la main. Je voudrais simplement lui adresser un message personnel : merci de ne pas couper le chauffage au pauvre thésard faisant sa biblio dans ton bureau, il n'y fait pas si chaud, assis à lire !!!

Merci également à Monsieur Alain Quilgars, souffleur de verre du laboratoire, pour la réalisation des parties en quartz des différents dispositifs expérimentaux.

Mes remerciements vont également à Christophe, Joffrey, Alain, Françoise, Valérie, Amélie, Simon, Abdou, Franck mon partenaire de ski, aux moniteurs de l'amicale confrérie (le Tsar Nicolas 1^{er}, le président des vices Jocelyn, l'amiral Jean-François avec un B comme ... et son amirale Véronique, Xavier dit 15 et enfin Nadine ma Comtesse), aux membres du laboratoire, à ma famille et à toutes les personnes qui m'ont témoigné de leur sympathie au cours de ces années.

Sommaire

Sommaire

Introduction	1
Chapitre 1 - Généralités	5
1. Présentation du carbone.....	5
2. Le diamant	8
3. Le pyrocarbone	18
4. Les techniques de synthèse de films minces en carbone par voies gazeuses	31
5. Techniques d'analyse de la phase gazeuse	41
6. Conclusion.....	47
Chapitre 2 – Techniques et méthodes expérimentales	49
1. Prélèvement par faisceau moléculaire	49
2. Technique d'analyse : le spectromètre de masse.....	58
3. Dispositifs expérimentaux	69
4. Calcul des fractions molaires.....	84
Chapitre 3 – Etude des précurseurs des films de diamant en PACVD	105
1. Etude du mélange $\text{CH}_4\text{-CO}_2$	105
2. Autres mélanges	181
3. Conclusion.....	187
Chapitre 4. Etude des précurseurs des pyrocarbones	191
1. Etude des microtextures	191
2. Etude des précurseurs des dépôts pyrocarbones.....	194
3. Conclusion.....	247
Conclusion.....	251
Références bibliographiques	257
Annexe – Conditions d'analyse des espèces	267

Introduction

Introduction

L'intérêt d'élaborer des couches minces en carbone est multiple et dépend de la nature du dépôt (diamant, pyrocarbone, ...). Les films diamant obtenus par « Chemical Vapor Deposition » (CVD) sont particulièrement étudiés pour leurs différentes applications dans de nombreux domaines : électronique (dissipateur de chaleur, détecteur de radiation, ...), optique (fenêtre optique), mécanique (outils de coupe, usinage à sec, protection de pièces de frottement, ...). La diversité de ces applications est due aux multiples propriétés remarquables dont bénéficie ce matériau telles que : conductivités électrique et thermique, coefficient de dilatation, transparence au rayonnement électromagnétique, dureté. L'obtention des pyrocarbones par infiltration chimique en phase vapeur (« Chemical Vapor Infiltration », CVI) intéresse particulièrement les industriels. Les pyrocarbones entrent dans la composition des composites carbone/carbone (C/C) qui sont des matériaux utilisés dans des domaines de haute technologie comme le spatial et l'aéronautique (cols de tuyères de propulseurs, déviateurs de jets, systèmes de freinage, ...). Les pyrocarbones graphitisés présentent des structures proches de celle du graphite et possèdent donc des propriétés voisines de celles de ce matériau : réfractaire doté, dans la direction parallèle aux plans, d'une dureté et d'un module de cisaillement élevés.

Les recherches sur l'étude des procédés CVD/CVI concernent aussi bien les processus de dépôt, la mise au point et l'utilisation de techniques d'analyse de la surface et de la phase gazeuse, les modélisations cinétiques et celles plus complexes des réacteurs. Les principaux objectifs sont de mieux contrôler les dépôts (homogénéité des films, vitesse de croissance, conditions expérimentales, ...) mais aussi de développer leurs applications. Les nombreuses publications relatives à ces travaux démontrent l'intensité des efforts de recherche au niveau international comme le prouvent les conférences internationales consacrées à ce domaine de recherche telles que l'« EUROCVI » et l'« International Conference CVD » où le nombre de papiers publiés ne cesse de croître depuis la fin des années 60 (57 articles en 1970 (Blocher et Withers) contre 241 en 1997 (Allendorf et Bernard)).

Les dépôts diamant sont étudiés au LCSR depuis 1987 dans le cadre de thèses successives. Les résultats de Bou (1991) ont mis en évidence, par des calculs à l'équilibre thermodynamique et cinétiques, l'influence des paramètres expérimentaux sur la composition du plasma, la nature des dépôts et leurs vitesses de croissance. Les travaux de Rats (1995) ont abouti à la mise au point d'un procédé de dépôt en deux étapes à partir de mélanges CO-H₂ permettant d'abaisser la température du substrat et d'obtenir des couches de diamant polycristallins sur des supports d'intérêt métallurgique. De Barros (2000) a utilisé ce procédé avec des mélanges gazeux CH₄-CO₂ et a pu obtenir des films peu rugueux, nanocristallins, de bonne qualité diamant. L'abaissement de la température du substrat permet, dans ce cas, d'utiliser un plus grand nombre d'alliages d'intérêt mécanique comme substrats. De Barros (2000) a également montré l'influence des paramètres (composition initiale, débit gazeux) sur le type de dépôt diamant obtenu avec le mélange CH₄-CO₂ et les caractéristiques physico-chimiques des films obtenus.

Une des préoccupations importantes des industriels qui réalisent des matériaux composites C/C par CVI est de diminuer les durées de densification. La maîtrise des conditions de dépôt est aussi un objectif primordial. De nombreux paramètres doivent être pris en compte pour optimiser les conditions de la densification : la nature des gaz précurseurs, la température, la pression, le débit gazeux total, le type d'infiltration,... Les variations des paramètres initiaux modifient également le type de pyrocarbone obtenu et donc ses propriétés et applications. Le pyrocarbone préférentiellement recherché est le carbone dit Laminaire Rugueux (LR) car il présente la meilleure possibilité de graphitisation, ce qui lui permet d'acquérir ainsi des propriétés proches de celles du graphite. SNECMA travaille en collaboration avec des laboratoires à l'optimisation des procédés de dépôts chimiques par infiltration (CVI). Cela passe par une meilleure connaissance de la phase gazeuse et des espèces chimiques. Des études récentes ont ainsi été réalisées au LCTS de Bordeaux sur l'étude qualitative de la composition de la phase gazeuse en corrélation avec la nature des pyrocarbones obtenus (Féron, 1998 ; Lavenac, 2000). Ces études comprennent également des travaux de modélisations (Descamps, 2001 ; Reuge, 2002).

Une connaissance précise de la nature et de la concentration des espèces présentes dans la phase gazeuse mise en jeu dans les procédés de dépôt est nécessaire pour une meilleure compréhension des mécanismes impliqués et une optimisation de ces procédés (vitesse de croissance du solide déposé, qualité, propriétés, applications, ...). L'obtention de

données quantitatives permet d'apporter, de plus, des informations pour les codes de calcul afin d'effectuer des modélisations. Le grand nombre d'espèces mises en jeu dans ces processus (atomes, radicaux, molécules stables, ...) et la dynamique importante des concentrations nécessitent des techniques d'analyse non spécifiques et sensibles. La spectrométrie de masse couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire répond à ces deux critères. Cette technique était utilisée jusqu'à présent au LCSR pour l'identification et l'analyse des espèces formées dans des flammes. Cette thèse a permis d'étendre l'exploitation de cette méthode d'analyse au domaine des dépôts chimiques à partir de la phase gazeuse, dans le cadre d'une collaboration entre deux équipes du laboratoire.

Mon travail de thèse s'inscrit dans ce contexte et a consisté essentiellement à adapter la technique d'analyse aux conditions opératoires spécifiques de la CVD et CVI afin d'obtenir des données quantitatives fiables sur les espèces présentes dans ces deux types de systèmes réactifs.

L'étude de la phase gazeuse dans les conditions des dépôts de diamant par CVD assistée par plasma (PACVD) a porté essentiellement sur le mélange $\text{CH}_4\text{-CO}_2$. L'influence des paramètres suivants a été considérée : la puissance micro-onde injectée, la composition du mélange réactif, le débit total et l'influence d'une surface.

Le propane a été retenu comme réactif lors de l'étude des précurseurs des pyrocarbones. La pyrolyse de cet hydrocarbure a été étudiée à 950 et 1000 °C dans un domaine de temps de séjour compris entre 0,08 et 2,6 s. Une partie importante de ce travail a aussi consisté à étudier les variations de concentrations des espèces gazeuses provoquées par la présence de substrats solides ou poreux.

La description des techniques et méthodes expérimentales, la présentation et la discussion des résultats obtenus sont présentées dans les quatre chapitres de ce mémoire.

Le premier résume les propriétés et les applications du diamant et du pyrocarbone. Une part important de ce chapitre est consacrée à une étude bibliographique sur la nature des précurseurs gazeux et sur les différentes techniques de dépôt CVD et CVI utilisées avec leurs avantages et inconvénients. Le chapitre se termine par une comparaison des différentes méthodes d'analyse de la phase gazeuse applicables aux conditions de CVD et CVI.

Le second chapitre porte essentiellement sur la description de la technique d'analyse utilisée au cours de ce travail : la spectrométrie de masse avec prélèvement par faisceau moléculaire. Les précautions à prendre pour l'analyse quantitative des atomes, radicaux et molécules présents dans les conditions de dépôt de diamant et de pyrocarbone font l'objet d'une étude détaillée. Une dernière partie de ce chapitre concerne les deux réacteurs spécialement mis au point pour cette étude.

Le troisième chapitre regroupe les résultats expérimentaux relatifs à l'étude du diamant en PACVD et à l'interprétation que nous en avons proposée. Les principales voies réactionnelles mises en jeu sont discutées. Nous avons aussi tenté de corréler nos résultats avec la nature des dépôts obtenus dans les mêmes conditions expérimentales : vitesse de croissance, qualité diamant des films. Les résultats d'analyse ont aussi été comparés à ceux obtenus avec d'autres mélanges réactifs utilisés en complément des mélanges $\text{CH}_4\text{-CO}_2$.

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats obtenus lors de l'étude des précurseurs des pyrocarbones. La première partie concerne l'influence du temps de séjour sur la composition de la phase gazeuse à deux températures : 950°C et 1000°C. Une seconde partie considère le rôle exercé par la présence de surfaces graphite solides (CVD), poreuses (CVI) ou par l'infiltration d'une préforme fibreuse. L'interprétation de ces résultats propose une corrélation entre les variations observées dans la phase gazeuse et les microtextures des pyrocarbones obtenus dans les mêmes conditions expérimentales.

Chapitre 1

Généralités

Chapitre 1

Généralités

1. Présentation générale du carbone	5
2. Le diamant	8
2.1. Propriétés et applications.....	8
2.2. Historique de la synthèse du diamant.....	11
2.3. Mécanismes de formation de films diamant en CVD basse pression	13
3. Le pyrocarbone.....	18
3.1. Présentation générale.....	18
3.2. La graphitisation.....	20
3.3. Propriétés et applications du graphite.....	21
3.4. La formation des pyrocarbones	23
4. Les techniques de synthèse de films minces en carbone par voies gazeuses.....	31
4.1. Généralités.....	31
4.2. La CVD diamant.....	33
4.3. La CVI du pyrocarbone	38
5. Techniques d'analyse de la phase gazeuse.....	41
5.1. Les analyses non intrusives	42
5.2. Les analyses intrusives	45
6. Conclusion.....	47

Chapitre 1 - Généralités

1. Présentation générale du carbone

Le carbone est un élément pouvant avoir plusieurs formes allotropiques : cristallisées et amorphes (Field, 1979 ; Spear, 1989). Les propriétés physico-chimiques du carbone sont intimement liées aux différents arrangements atomiques ainsi qu'aux degrés d'organisation régnant dans les matériaux. Le carbone présente différents états d'hybridations et d'arrangements :

- ✓ hybridation tétraédrique, sp^3 , avec un angle de liaison carbone-carbone de $109,5^\circ$. Les liaisons C-C, nommées σ sont toutes identiques ;
- ✓ hybridation trigonale, sp^2 , avec un angle de liaison de 120° ;
- ✓ hybridation linéaire, sp , avec un angle de liaison de 180° .

Les deux grandes formes cristallisées du carbone dans la nature sont le diamant et le graphite dont les propriétés sont très différentes. Le diamant est une phase métastable alors que le graphite est la phase stable dans les conditions standard de pression et de température.

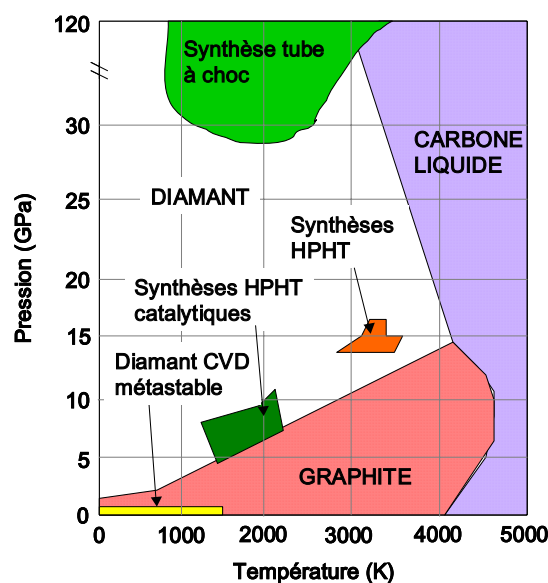
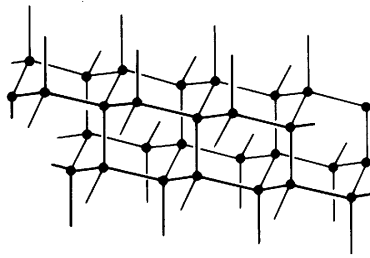
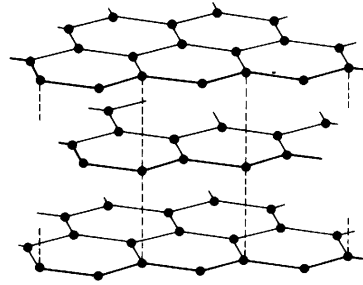


Figure 1-1. Diagramme de phases du carbone.

Le diamant est composé d'atomes de carbone hybridés sp^3 organisés dans une structure formée de deux mailles cubiques faces centrées imbriquées ou dans une structure entièrement formée de carbone sp^3 , dit carbone hexagonal ou lonsdaléite (Hanneman *et al.*, 1967). Le graphite est composé d'atomes de carbone hybridés sp^2 conduisant à la formation de plans d'atomes de carbone reliés entre eux par des liaisons π . Les plans sont empilés suivant une séquence ABAB.



Diamant



Graphite

Figure 1-2. Représentations du diamant et d'une structure graphite.

A ces formes naturelles, les recherches récentes ont ajouté des structures complexes : les fullerènes (C_{60} , C_{70} , ...) découverts par Kroto *et al.* (1985). Ces structures ont été la source de la recherche qui a abouti à la synthèse des nanotubes de carbone (Iijima, 1991). Ces nanotubes existent sous la forme de monofeuillets et de multifeuillets constitués de plusieurs feuillets de graphite.

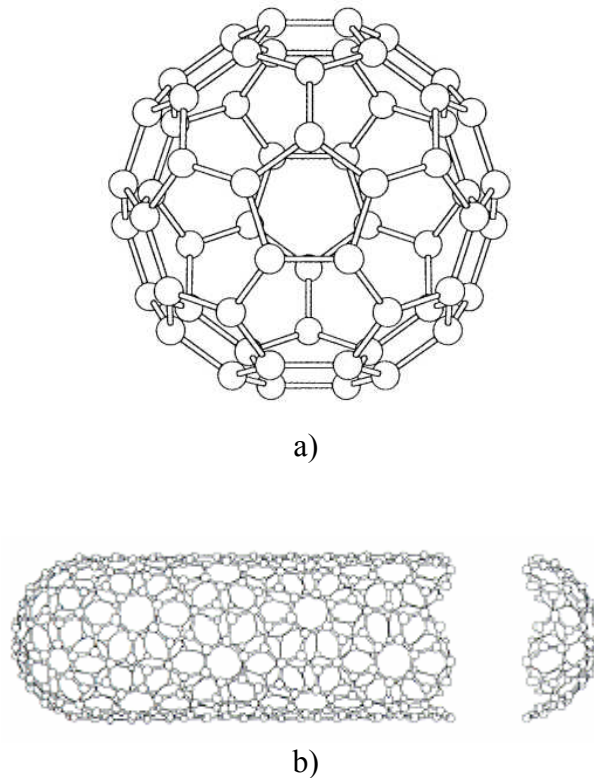


Figure 1-3. Représentations de : a) carbone C₆₀ fullerène et b) d'un nanotube de carbone.

D'autres formes amorphes du carbone ont été également synthétisées tels que les DLC (Diamond-Like Carbon). Ces carbones comportent des ensembles d'atomes liés par des liaisons de type sp^2 ou sp^3 (Weismantel et *al.*, 1980). Les DLC sont généralement classés en deux familles en fonction du taux d'hydrogène présent dans la structure :

- la famille contenant une grande proportion d'hydrogène (jusqu'à 50%) notée a-C :H. L'hybridation des atomes de carbone peut être de type sp^2 ou sp^3 avec un rapport sp^3/sp^2 qui varie avec la quantité d'hydrogène.
- la famille avec une faible quantité d'hydrogène : a-C. Des rapports variables sp^3/sp^2 peuvent être obtenus, entre 0,3 et 0,8.

Les types de carbone a-C et a-C :H sont généralement obtenus par les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) et en PACVD respectivement. Les propriétés de ces carbones amorphes se rapprochent de celles du diamant lorsque le taux d'hydrogène présent dans la structure est faible et que le rapport sp^3/sp^2 est élevé.

2. Le diamant

2.1. Propriétés et applications

Le diamant naturel possède un paramètre de maille de 3,5597 Å dans un système cubique et une masse volumique élevée de 3,51 g.cm⁻³. L'hybridation d'une telle structure est de type sp³ où chaque atome de carbone est au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes voisins unis par des liaisons covalentes fortes ($E_{C-C}=360 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Selon le type d'empilement des atomes de carbone en sites tétraédriques, il existe deux formes de carbone diamant : le diamant d'origine volcanique présentant une configuration cubique face centrée (cfc) et le diamant hexagonal, également appelé lonsdaléite présentant une configuration de type bateau avec deux paramètres de maille ($a=2,52 \text{ Å}$ et $c=4,12 \text{ Å}$). Les défauts d'empilements rencontrés lors de la croissance de films diamant à partir de la phase vapeur sont dus à la présence simultanée de ces deux configurations.

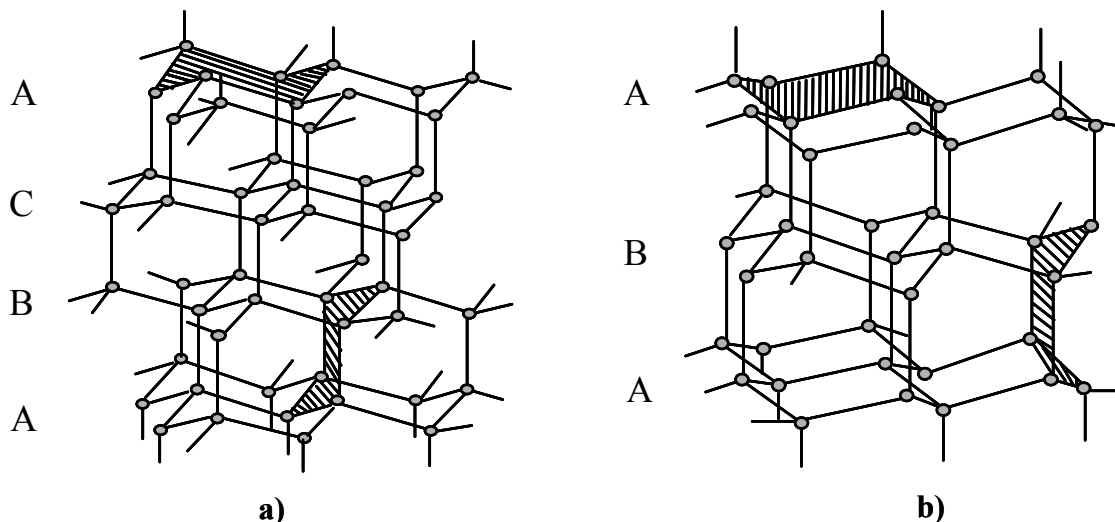


Figure 1-4. Schéma des arrangements cristallins : a) structure cubique (cfc) du diamant et b) structure hexagonale de la lonsdaléite (d'après Spear, 1989).

Dans le diamant, toutes les liaisons sont identiques ce qui conduit à une parfaite isotropie de la structure et lui confère des propriétés exceptionnelles. Ses applications sont nombreuses dans des domaines très différents. Ses principales propriétés sont (Gicquel, 1989 ; Field, 1992 ; Bachmann, 1991 ; Spear, 1989) :

- ✓ extrême dureté ($H_v : 10\,000\text{ kg.mm}^{-2}$) ;
- ✓ extrême rigidité (module d'élasticité : 1050 GPa) ;
- ✓ coefficient de frottement (0,1 dans l'air), équivalent à celui du téflon ;
- ✓ très bon propagateur du son ($18,2\text{ km.s}^{-1}$) ;
- ✓ très grand isolant électrique ($>10^{13}\text{ }\Omega.\text{cm}^{-1}$) ;
- ✓ semi-conducteur de type p quand il est dopé au bore ;
- ✓ conductivité thermique élevée à l'ambiante ($20\text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$, cinq fois supérieure à celle du cuivre) ;
- ✓ inerte chimiquement en dessous de 500°C (sauf par attaque au nitrate de sodium dès 400°C) ;
- ✓ transparent dans de nombreux domaines de longueur d'onde : rayon X, proche UV, visible, infrarouge, micro-onde ;
- ✓ résistant aux chocs thermiques (faible coefficient de dilatation : $0,8\text{ }10^{-6}\text{ K}^{-1}$ à l'ambiante) ;
- ✓ biocompatible.

- Applications en électronique

En électronique les principales applications du diamant sont en relation avec la dissipation de la chaleur qui pose des problèmes pour les puces haute puissance. Le diamant est un des matériaux les plus adéquats pour l'évacuer (Graebner *et al.*, 1994) par sa conductivité thermique très élevée, son coefficient de dilatation thermique faible, ses résistivité et résistance mécanique très grandes. Cette application est actuellement l'un des principaux débouchés pour les films diamant CVD en électronique.

Le diamant CVD peut aussi être utilisé comme détecteur de radiation ou traiter des signaux en milieu radiatif grâce à la forte liaison covalente carbone-carbone qui nécessite trois fois plus d'énergie pour se rompre que les liaisons silicium-silicium. L'utilisation comme détecteur thermique peut être possible jusqu'à des températures de 700°C (Bade *et al.*, 1993). Des avancées ont été réalisées quant à l'utilisation du diamant comme détecteur de pression par utilisation de la piézoélectricité.

Ce matériau est aussi un candidat idéal pour l'électronique haute température de par sa large bande interdite permettant un contrôle des propriétés électriques jusqu'à de très hautes températures, supérieures à 1500°C, grâce à des dopants introduits et à sa forte conductivité thermique. Le dopage du diamant par le bore permet de lui faire acquérir des propriétés semi-conductrices pour des applications micro-ondes de transistors haute puissance ou pour des diodes Schottky (Gildenblat *et al.*, 1998).

D'autres applications dans le domaine électronique sont envisagées tels les écrans plats grâce au remplacement des micropointes des écrans à émission de champs (Deneuville, 1996 ; Bradu, 1996 ; Renoue, 1997 ; Gheeraert, 2002). De plus, le diamant est aussi envisagé dans le domaine de tubes hyperfréquences grâce à l'émission spontanée d'électrons dans le vide de sa bande de conduction.

- Applications en optique

L'utilisation du diamant dans ces applications fait principalement appel aux propriétés de transparence au rayonnement électromagnétique, à la haute conductivité thermique, au faible coefficient de dilatation, à la forte résistance thermique et à la grande dureté du diamant (Bergonzo et Jackman, 2002). La principale application dans ce domaine est la réalisation de fenêtres optiques nécessitant la réalisation de films diamant d'une grande pureté pour être entièrement transparentes aux rayons X et infrarouges.

- Applications en mécanique

Le diamant est utilisé en mécanique dans trois grands types d'applications : outils de coupe, usinage à sec et applications tribologiques. L'intérêt de la CVD basse pression est de permettre la réalisation de pièces de géométrie plus complexe que celles réalisées avec des méthodes haute température – haute pression.

Les outils de coupe revêtus de diamant servent pour la coupe de matériaux composites, d'alliages non ferreux, de bois mais aussi pour les forages. Ces outils présentent l'intérêt de réduire les phénomènes de collage et d'améliorer la résistance à l'abrasion (Hall,

2002 ; Shen, 1996). Deux grandes méthodes existent pour revêtir les outils de coupe : dépôt CVD direct (Inspektor *et al.*, 1994) ou brasage sur le substrat d'une couche épaisse obtenue par CVD basse pression (Murakawa et Takeuchi, 1991 ; Yashiki *et al.*, 1992).

L'usinage à sec a pour intérêt de remplacer les fluides utilisés lors de l'usinage de pièces mécaniques. Ces fluides sont la plupart du temps polluants et très coûteux. Le principal rôle de ces liquides est de permettre le refroidissement de la pièce usinée et d'éviter le collage de celle-ci avec l'outil de coupe (Shen, 1996 ; Durante *et al.*, 1997, Lahres et Jorgensen, 1997). Les films diamant constituent dès lors un très bon substitut.

Les applications tribologiques demeurent l'utilisation principale et la plus intéressante de films diamant pour la protection de pièces de frottement généralement en acier ou en alliage à base titane. Néanmoins, des problèmes liés aux propriétés mécaniques du substrat et de rugosité du revêtements subsistent. C'est pour cela qu'il est nécessaire d'optimiser les procédés dépôts afin de trouver les substrats adéquats à de telles utilisations (De Barros, 2000, Vandenbulcke et De Barros, 2001).

2.2. Historique de la synthèse du diamant

Le diamant a toujours fasciné l'Homme. Au début de notre ère, ce matériau était considéré comme indestructible et ne pouvant pas brûler. Cette croyance a persisté jusqu'en 1609 où de Boot soupçonna qu'elle était erronée. Boyle réussit au milieu du 18^{ième} siècle à le faire disparaître sous l'action d'une grande chaleur.

Ce n'est qu'à partir des travaux de Lavoisier (1772) puis de ceux de Tennant (1797), où la composition du diamant fut mise en évidence, que la synthèse de ce matériau devint un objectif pour de nombreux chercheurs. Ganai et Ganiard de la Tour, en 1828, affirmèrent avoir réalisé une première expérience de synthèse du diamant en partant de sulfure de carbone. Leur résultat fut de petits cristaux ressemblant, au microscope, à des octaèdres. D'autres chercheurs firent aussi des essais, notamment Lionet, Mc Tear, Marsden, Hannay (1880) et Moissan (1894). La forte densité du diamant indiquait que l'emploi de la pression faciliterait sa synthèse. C'est pourquoi Hannay chauffa sous pression des produits organiques

tels que des huiles de paraffines en présence de métaux alcalins dans des tubes de verre puis de métal. Cependant, les conditions dans lesquelles il travaillait ne permettaient pas au matériau d'être stable et seules quelques expériences approchèrent le succès. Ces pierres furent conservées au British Museum et ce n'est qu'en 1943 qu'il a été confirmé qu'elles étaient bien du diamant. Néanmoins, en 1959, Londasle émit l'hypothèse, grâce à la diffraction des rayons X, que ces diamants pouvaient être d'origine naturelle. Cela fut confirmé par Collins en 1975 à l'aide de la cathodoluminescence (Collins, 1975). Ce dernier montra également que les cristaux de Hannay n'avaient pas tous la même origine.

En 1893, Moissan annonce avoir réussi à synthétiser du diamant mais ses cristaux n'ont pas pu être authentifiés par la suite car ils n'ont pas été conservés. Son expérience repose sur une augmentation du volume lors de la solidification de certains matériaux permettant ainsi d'atteindre des pressions élevées. Un mélange de fonte et de carbone est porté à haute température pour donner un précipité de fonte qui, refroidi brusquement, conduit à la formation de diamant. Les particules obtenues après dissolution de la fonte dans de l'acide étaient considérées comme du diamant, mais aucune authentification de ces particules ne fut faite. Suite à l'ensemble de ces expériences, Bridgam, en 1946, exposa les conditions requises pour fabriquer du diamant : une température comprise entre 1500 et 2000°C et des pressions supérieures à $7 \cdot 10^9$ Pa (70 000 atmosphères). Cette technique prit le nom de HPHT (Haute Température, Haute Pression). Le développement de la synthèse de diamant par cette technique ne prit son essor que dans les années 1950.

En 1952, des ingénieurs de la société suédoise *ASEA* mirent au point un générateur de hautes pressions (jusqu'à 90 Gpa) et de hautes températures. Néanmoins, ils ne déposèrent pas de brevet contrairement à la société *General Electric* qui, en 1955, synthétisa du diamant sous 15 Gpa et 1500°C à partir d'une conversion assistée de graphite par flux métallique (Bundy et *al.*, 1955). Cette technique est encore utilisée de nos jours par des industriels producteurs de diamant.

En parallèle à la technique HPHT, l'hypothèse de la formation de diamant de synthèse dans des conditions métastables a été émise par von Bolton (1911). Mais ce n'est qu'à la fin des années 50 que la synthèse de diamant à partir de méthane décomposé thermiquement en présence d'hydrogène a été décrite par Eversole (1958). Deryagin et Fedoseev (1970) travaillaient sur le même procédé. Le principe reposait sur le dépôt chimique en phase vapeur

activée thermiquement à partir d'hydrocarbures avec en alternance des séquences de gravure dans de l'hydrogène pour éliminer périodiquement le co-dépôt de graphite. Ces essais furent réalisés à partir de poudre de diamant avec une température de surface d'environ 1000°C. Les vitesses de dépôt de ces premières expériences étaient très faibles. Angus *et al.* (1968) découvrirent que la présence d'hydrogène atomique durant le processus de dépôt avait pour effet une gravure préférentielle du carbone sp^2 favorisant la croissance des couches de carbone sp^3 . En 1982, des chercheurs japonais du *National Institute of Research in Inorganic Materials* ont construit un réacteur à filament chaud qui amena à des dépôts diamant de bonne qualité sur des substrats non-diamant et à des vitesses de l'ordre de $1 \mu m.h^{-1}$ (Matsumoto *et al.*, 1982 a,b). Ils développèrent par la suite un autre réacteur pour synthétiser du diamant reposant sur l'utilisation d'un plasma micro-onde (Kamo *et al.*, 1983 ; Saito *et al.*, 1986). En Europe, les premiers résultats furent publiés par Bichler *et al.* (1987) et Vandenbulcke *et al.* (1989) La mise au point de ces techniques a permis un essor de l'intérêt des films minces de diamant élaborés par CVD aussi bien dans la recherche fondamentale que dans l'industrie.

2.3. Mécanismes de formation de films diamant en CVD basse pression

Les gaz injectés dans le réacteur vont réagir dans la zone d'activation permettant la formation de radicaux, d'atomes, de molécules, d'ions et d'électrons avec dans le même temps une élévation de température. Les espèces ainsi formées vont diffuser de la phase gazeuse vers la surface du substrat. Différents phénomènes ont lieu dans ce mécanisme que ce soit en phase homogène (réactions chimiques impliquant l'ensemble des espèces présentes) ou à la surface (réactions hétérogènes, réactions d'adsorption, de diffusion des espèces adsorbées, de désorption).

Depuis une dizaine d'années, beaucoup d'études sur la phase gazeuse ont été effectuées dans l'optique d'identifier les espèces mises en jeu et d'obtenir des schémas réactionnels (Goodwin et Butler, 1997). Bachmann *et al.* (1994) ont établi un diagramme ternaire C-H-O basé sur de nombreuses expériences réalisées dans des conditions variées de mélanges réactionnels et de techniques utilisées (filaments chauds, plasmas micro-ondes, ...). La croissance du diamant à partir de mélanges RH-H₂ semble alors indépendante de la méthode d'activation des gaz, de la nature des précurseurs sources de carbone dans la phase

gazeuse et repose sur une chimie rapide conduisant à la formation d'espèces plus petites et réactives.

En absence d'activation, la phase gazeuse conduit préférentiellement à la formation de la phase graphitique qui est la phase thermodynamiquement la plus stable à basse pression. L'activation conduit à la formation d'espèces carbonées et à de l'hydrogène. L'hydrogène atomique est décrit comme une espèce jouant un grand rôle dans les mécanismes de dépôt. Le rôle de l'hydrogène atomique n'est pas unique (Deryagin et Fedoseev, 1975 ; Fedoseev *et al.*, 1984, 1989 ; Angus et Haymann, 1988 ; Kobashi *et al.*, 1988 ; Frenklach et Spear, 1988 ; Machlin, 1988 ; Frenklach, 1989 ; Setaka, 1989 ; Harris, 1990 ; Vietzke *et al.*, 1991 ; Butler et Woodin, 1994) :

- gravure préférentielle du carbone hybridé sp^2 par rapport au carbone sp^3 ;
- reconstruction et stabilisation de la surface de la couche diamant par conservation de l'hybridation sp^3 évitant ainsi la reconstruction de la surface en graphite ;
- diminution de la quantité d'hydrocarbures lourds aromatiques produits dans la phase gazeuse ;
- formation du radical méthyle ;
- formation de sites actifs sur la surface du substrat ;
- retrait de l'oxygène chimisorbé sur le substrat.

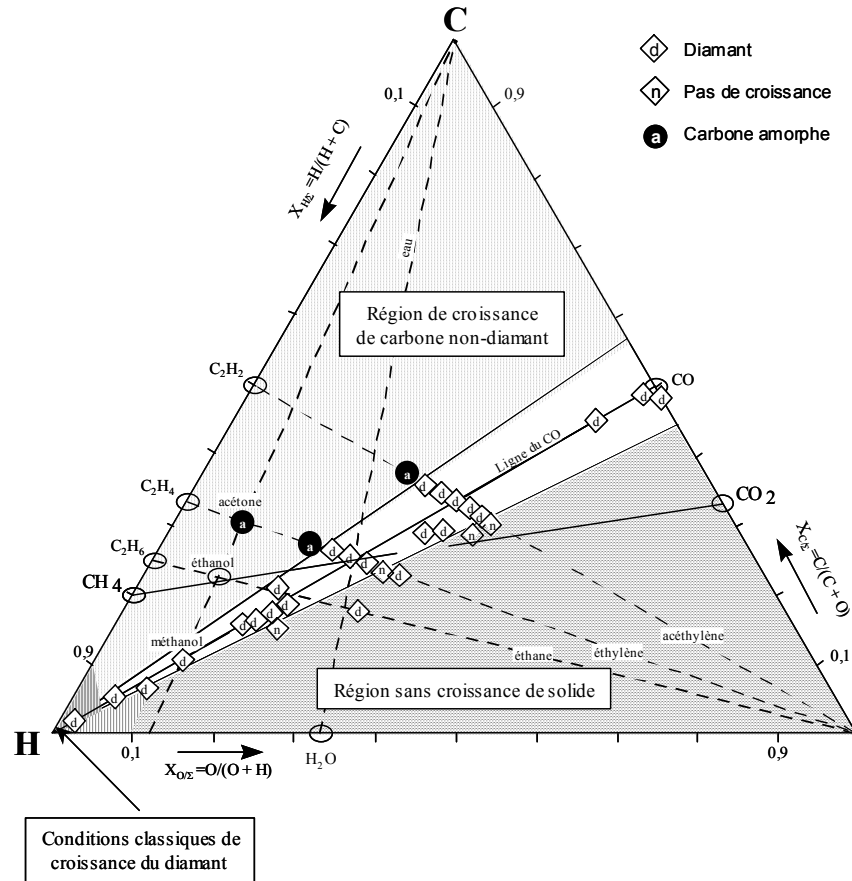


Figure 1-5. Diagramme ternaire C-H-O du domaine de dépôt de diamant en fonction de la composition du mélange gazeux, d'après Bachmann *et al.* (1991) .

Les conditions expérimentales : mélanges réactifs, pression, température sont des paramètres qui jouent un rôle important sur la nature du dépôt. Ces conditions affectent aussi la chimie en phase gazeuse et il est donc très vite apparu nécessaire de connaître les espèces présentes et de déterminer celles qui jouent un rôle déterminant dans la formation des films diamant.

Beaucoup d'espèces carbonées ont été suggérées comme précurseurs du dépôt diamant telles que $\text{CH}^\bullet$, $\text{C}_2^\bullet$, $\text{C}_2\text{H}^\bullet$, $\text{CH}_3^\bullet$, C_2H_2 ainsi que CH_3^+ malgré la possibilité d'obtenir une croissance de films diamant dans des conditions de faibles densités ioniques comme c'est le cas en filament chaud. Cependant, le précurseur généralement admis comme responsable des couches diamant est le radical méthyle (Martin et Hill, 1990 ; Chu *et al.*, 1991 ; D'Evelyn *et al.*, 1992 ; Harris et Weimer, 1992 ; Johnson *et al.*, 1992 ; Yarbrough *et al.*, 1992).

Néanmoins, d'autres études ont permis d'établir des modèles de croissance de dépôts diamant avec C_2H_2 comme espèce précurseur (Capelli et Loh, 1994 ; Frenklach et Spear, 1988).

A la surface du substrat, la croissance est initiée par une première étape : la germination. Le germe composé d'agrégats d'atomes de carbone est formé préférentiellement dans les zones de défauts superficiels de la surface. Généralement, cette étape de germination est effectuée dans un milieu réactionnel en présence d'espèces carbonées conduisant à la formation d'un carbure et à une sursaturation des sites. Il est également possible d'augmenter la densité de germes par un encensement des substrats à l'aide d'une poudre de diamant en suspension dans un liquide placé dans une cuve à ultrasons ou par bombardement ionique de la surface dans un milieu hydrocarboné. La seconde étape est la croissance des germes. Durant cette phase, des mécanismes de transport des espèces actives carbonées dans la couche diffusionnelle et de chimisorption se déroulent à la surface du substrat. Les radicaux s'incorporent sur le germe dans des sites vacants libérés par l'hydrogène atomique. L'atome de carbone fixé acquiert alors une grande stabilité. Les plans cristallins générés conduisent à la formation du cristal de diamant. Cependant, la croissance des germes de la surface se produit latéralement et perpendiculairement à la surface menant à une coalescence des germes et à l'arrêt de la croissance des plans dont la normale est perpendiculaire à la surface. Les plans cristallins perpendiculaires au substrat, dont la vitesse de croissance est la plus grande, finissent par imposer une direction de croissance privilégiée (Van Der Drift, 1967 ; Hergt et Pieffer, 1985).

Peu d'études ont été effectuées sur l'analyse de la phase gazeuse avec des mesures simultanées sur les radicaux, les atomes et les espèces moléculaires dans un même système. Les systèmes réactifs les plus couramment étudiés sont CH_4-H_2 ou bien encore $C_2H_2-H_2$ avec de très forts excès de H_2 (90 à 99%). Ces mélanges réactifs conduisent généralement à la formation de diamant polycristallin de bonne qualité diamant présentant des rugosités de surface élevées. Les caractéristiques du dépôt et la vitesse de croissance dépendent de la concentration initiale en hydrocarbure (Vandenbulcke *et al.*, 1991 ; Bou *et al.*, 1992 a, 1992 b ; Balestrino *et al.*, 1993 ; Anger, 1994 ; Gicquel *et al.*, 1994 ; Hsu *et al.*, 1994, Rego *et al.*, 1994). La possibilité de diluer les mélanges réactifs dans un gaz inerte a également été étudiée (Bou *et al.*, 1992 b ; Gruen *et al.*, 1995 ; Rats *et al.*, 1995). Cette dilution conduit à l'obtention de films diamant de meilleure qualité avec dans le même temps une modification des paramètres du plasma et de la chimie en phase gazeuse caractérisée par l'augmentation du

taux de dissociation de l'hydrogène moléculaire (Matsumoto et Katigiri, 1987 ; Thomas *et al.*, 1994).

Mis à part l'hydrogène atomique, d'autres atomes ou radicaux peuvent jouer le rôle dévolu à $H^\bullet$. Ainsi, les radicaux $OH^\bullet$ et les atomes $O^\bullet$ et $F^\bullet$ permettent d'améliorer la vitesse de croissance des films tout en assurant une meilleure qualité diamant avec l'avantage de travailler à des températures de substrat plus faibles (550-650°C). Ce dernier point augmente le nombre de substrats en alliage compatibles avec les conditions de dépôt. Ces progrès peuvent être probablement mis sur le compte d'un meilleur effet de la gravure des carbones sp^2 , à de nouvelles voies réactionnelles, à l'augmentation de la quantité d'hydrogène atomique présent dans le milieu. Bachmann *et al.* (1991) ont observé que le dépôt du diamant est possible pour un domaine de composition où le rapport C/O est proche de 1 et le rapport C/H variable. Une augmentation du rapport C/O conduit à l'incorporation de carbone graphitique tandis qu'une diminution de ce rapport mène à une zone de non dépôt. Les variations observées sur la qualité des dépôts peuvent être attribuées directement à la composition de la phase gazeuse et à la présence de certaines espèces dans le milieu.

Au vu des avantages présentés par l'ajout de composés oxygénés dans le milieu réactif, des études récentes ont été effectuées sur des mélanges réactifs de type RH/CO₂ ou RH/O₂ où RH est l'hydrocarbure source de carbone (Bou *et al.*, 1992 c ; Balestrino *et al.*, 1993 ; Liou et Ma, 1994 ; Chen *et al.*, 1994 ; Hong *et al.*, 1995 ; Rats *et al.*, 1995 ; Stiegeler *et al.*, 1996 ; Vandembulcke *et al.*, 1996 ; Itoh et Matsumoto, 1998, Bougdira *et al.*, 1998 ; Vandembulcke *et al.*, 1998 ; Mollart et Lewis, 1999 ; Elliott *et al.*, 2000 ; De Barros et Vandembulcke, 2000 ; Petherbridge *et al.*, 2001). Le travail présenté ici sur l'étude des précurseurs gazeux du diamant en CVD assistée par plasma est principalement centré sur l'étude de mélanges CH₄-CO₂ qui ont été étudiés au laboratoire pour l'aspect matériaux des films diamant obtenus. Pour comprendre les processus mis en jeu et les espèces responsables des dépôts, il est nécessaire d'effectuer une corrélation entre les espèces présentes dans la phase gazeuse et l'évolution de celles-ci en fonction des conditions expérimentales présentées chapitre 3 (puissance micro-onde, composition et débit du mélange réactif injecté, densité de puissance injectée dans le plasma).

3. Le pyrocarbone

3.1. Présentation générale

Le pyrocarbone est un matériau d'un grand intérêt dans divers domaines dont celui des composites. Les matériaux composites sont issus d'un assemblage d'au moins deux corps de structures différentes. Il existe de nombreux types de matériaux composites dont les carbone/carbone (C/C). Ces composites C/C sont constitués d'un substrat composé de fibres de carbone orientées dans les directions de l'effort que subira la pièce à construire. Les directions peuvent être multiples avec des fibres tissées dans plusieurs plans. La matrice de carbone est composée de pyrocarbones obtenus par craquage d'hydrocarbures à haute température.

Les fibres de carbone sont préparées à partir de fibres organiques textiles naturelles ou synthétiques mais aussi à partir de brais provenant de la carbonisation de la houille ou du raffinage du pétrole. Une dernière technique basée sur la pyrolyse d'un hydrocarbure permet la croissance de fibres en phase vapeur. Les plus utilisées sont celles élaborées à partir des précurseurs polyacrylonitrile (PAN). Les fibres sont regroupées en mèches à partir desquelles des préformes fibreuses, à fort taux de porosité, sont réalisées par diverses techniques d'assemblage (tissage, ...). Les préformes fibreuses sont ensuite densifiées par voie liquide ou par infiltration gazeuse (CVI). Cette dernière voie présente l'avantage de permettre la réalisation de pièces de géométrie complexe avec des propriétés thermo-mécaniques plus intéressantes que celles obtenues par voie liquide malgré une densification qui peut être moins homogène. Après l'étape de densification, le matériau peut être traité à haute température pour améliorer les propriétés de la matrice.

Les conditions d'élaboration (précurseurs, température, pression, ...) conduisent à l'obtention de pyrocarbones de microstructures et de textures variées. Les perturbations les plus importantes sont dues à l'incorporation de noir de carbone (particules solides nucléées en phase gazeuse). La masse volumique des pyrocarbones varient de 1,4 à 2,1 selon, en particulier, la quantité de noir de carbone incorporée. Elle reste toujours plus faible que celle du graphite.

Les propriétés physiques du pyrocarbone dépendent fortement de la possibilité de sa graphitisation. Une augmentation de la graphitisation améliore les propriétés mécaniques, en particulier la résistance mécanique. La graphitisation dépend fortement de l'organisation relative des cristallites qui définit en même temps la microstructure.

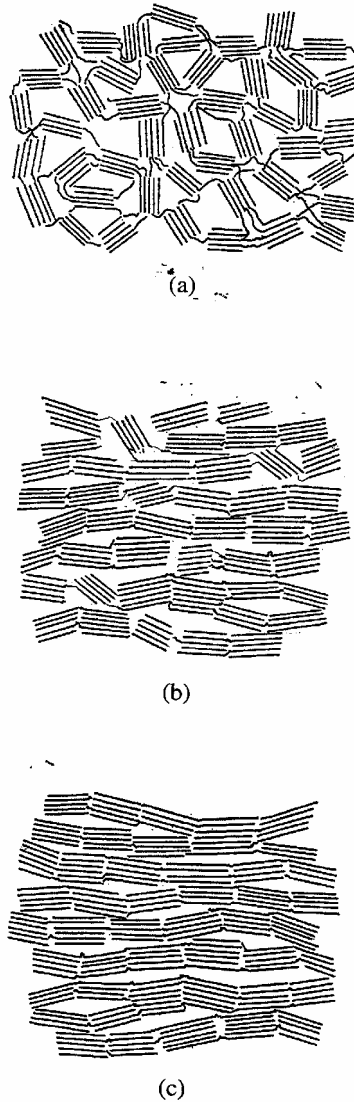


Figure 1-6. Représentation schématique de carbonnes : a) non graphitisables, b) partiellement graphitisables et c) graphitisables (Franklin, 1951).

La microtexture des pyrocarbonnes est caractérisée par les dimensions de ses domaines cohérents et par leurs orientations mutuelles. Ces paramètres peuvent être quantifiés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à transmission (MET) et par microscopie optique. Les microtextures peuvent être classées en fonction du degré

d'anisotropie en trois catégories : Laminaire Rugueux (LR), Laminaire Lisse (LL) et Isotrope (ISO). La densité des pyrocarbones, la conductivité électrique et la potentialité à la graphitisation sont fortement liées à la microtexture (Loll *et al.*, 1977).

Microtexture	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Conductivité électrique à 25°C (Ω ⁻¹ .cm ⁻¹)
LR	2,0 – 2,1	850
LL	1,7 – 1,9	150
ISO	1,5 – 1,8	130

Tableau 1-1. Densités et propriétés électriques des différents types de pyrocarbone.

Caractéristiques structurales et physiques	Pyrocarbone ISO	Pyrocarbone LL	Pyrocarbone LR
Masse volumique (g.cm ⁻³)	1,5 – 1,8	1,7 – 1,9	2,0 – 2,1
Angle d'extinction	< 4°	Entre 10° et 13°	> 18°
Anisotropie optique	image sombre	croix larges bien définies	croix noires irrégulières
Anisotropie diamagnétique	très faible	faible	forte
Microstructure	microporeuse	poreuse	surface lisse
Graphitisation possible	non	partielle	oui
Distance intercouche (Å)	3,44	< 3,44	3,37

Tableau 1-2. Propriétés physiques et structurales des pyrocarbones isotropes, laminaires lisses et rugueux.

3.2. La graphitisation

Les composites C/C subissent généralement une graphitisation afin de pouvoir être utilisés. Celle-ci s'effectue par un traitement thermique (à une température supérieure à 2000°C) pour faire évoluer la structure du pyrocarbone et améliorer ainsi ses propriétés. Ce processus permet de réparer les défauts de cristallisation.

Le pyrocarbone LR, graphitisable, est donc celui dont la structure est la plus recherchée pour des applications ultérieures dans le domaine spatial (grâce aux propriétés thermomécaniques) ou dans le freinage (propriétés tribologiques).

Le LL est considéré comme partiellement graphitisable alors que les propriétés structurales et physiques de l'ISO restent inchangées après un traitement thermique, il est dit non graphitisable.

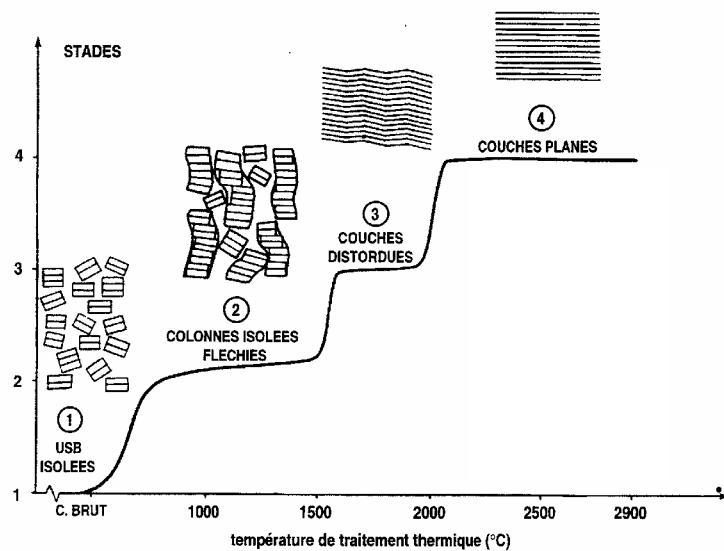


Figure 1-7. Evolution du pyrocarbone en fonction de la température (d'après Oberlin, 1984).

3.3. Propriétés et applications du graphite

3.3.1. Propriétés

Le graphite est la forme cristalline la plus proche des pyrocarbones. Ces derniers sont considérés comme des carbones graphitiques car ils possèdent une structure lamellaire proche de celle du graphite mais ils présentent des défauts d'organisation au sein des feuillets ainsi que dans les empilements. Ils sont composés en grande partie par du carbone (à 95% en nombre d'atomes) mais ils conservent une quantité non négligeable d'hydrogène, 5%.

Le graphite est un matériau réfractaire, il présente une tension de vapeur faible à haute température (0,1 Pa à 25°C et 10325 Pa à 3650°C). Au dessus d'une température de 3650°C,

le graphite se sublime sans fondre. Le point triple se situe à 4830°C à 10^7 Pa. Ses principales propriétés sont rassemblées dans le tableau 1-3. Le coefficient de dilatation dépend de la température et de la direction considérée. Dans les deux directions (parallèle et normale aux plans des feuillets), ce coefficient croît avec la température.

La dureté du graphite exprimée par le module de Young est très élevée dans la direction du plan (1060 GPa) et faible suivant la normale (35 GPa). Le module de cisaillement selon la direction des plans est très faible (4 GPa) ce qui permet un clivage facile et confère au graphite ses propriétés lubrifiantes.

La conductivité thermique du graphite varie selon les directions et donc les liaisons. Dans la direction des plans, elle est de $20 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (ce qui est supérieur à celle du cuivre) alors que dans la direction perpendiculaire, elle n'est plus que de $0,07 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

La conductivité électrique est liée aux électrons π qui sont délocalisés selon les plans. Elle est élevée ($25.10^3 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$) dans la direction parallèle aux plans et faible, $3 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, dans la direction perpendiculaire.

L'opacité du graphite et son aspect métallique sont liés à sa structure électronique. De plus, ce matériau est biréfringent, il possède deux indices de réfraction : 2,15 dans la direction parallèle aux plans et 1,8 dans la normale.

Propriétés	Direction normale aux plans	Direction parallèle aux plans
Coefficient de dilatation (K^{-1})	25.10^{-6} à 300 K $28,5.10^{-6}$ à 800 K	$-1,2.10^{-6}$ à 0 K 0 à 650 K $0,4.10^{-6}$ à 800 K
Dureté (GPa)	35	1060
Conductivité thermique ($\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	0,07	20
Conductivité électrique ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	25.10^3	3

Tableau 1-3. Principales propriétés du graphite selon la direction.

3.3.2. Applications

Leurs propriétés physiques intéressantes conduisent à utiliser les pyrocarbones graphitisés dans des composites C/C pour de nombreuses applications comme les cols de tuyère de réacteurs, les déviateurs de jets, les corps de rentrée dans l'atmosphère terrestre ou comme éléments de structures dans les satellites. Ce sont alors les propriétés de résistance à la rupture qui augmentent jusqu'à 2000°C, la chaleur d'ablation élevée et l'excellente tenue aux chocs thermiques, associées à une faible densité qui sont mises à profit. Les propriétés thermomécaniques sont aussi utilisées pour la réalisation de moules de frittage, de fours fonctionnant à haute température et pour la protection de la première paroi des réacteurs de fusion nucléaire, ...

Les composites C/C sont également utilisés dans les systèmes de freinage où ils associent une augmentation de l'efficacité par rapport aux disques métalliques (de l'ordre d'un facteur 4) et un allègement important, de l'ordre de 500 kg pour l'Airbus A-320. Outre l'aviation civile, les freins en composite C/C sont aussi utilisés pour l'aviation militaire mais aussi en compétition automobile. Nous pouvons trouver ces matériaux sous formes de disques ou de plaquettes.

3.4. La formation des pyrocarbones

La première théorie sur la formation des pyrocarbones, établie par Grisdale (1953), appelée « théorie des gouttelettes », est basée sur l'observation des brouillards présents au sein des fours de pyrolyse. Les gouttelettes seraient formées à partir de la condensation de molécules aromatiques planes à la surface desquelles le pyrocarbone se déposerait. Tesner (1959) propose un modèle reposant sur le dépôt direct du gaz précurseur (C_2H_2) par des réactions hétérogènes pour expliquer la formation du pyrocarbone. Pour leur part, Hirt et Palmer (1963) considèrent que le dépôt est dû aux réactions homogènes de décomposition du méthane précurseur et donc aux espèces $CH_3\cdot$ ou $CH_2\cdot$. Bokros (1965) corrèle les textures des dépôts de carbone obtenus dans les lits fluidisés à partir du méthane avec les espèces gazeuses. Trois microtextures ont ainsi été identifiées par la réponse optique à la lumière polarisée :

- le pyrocarbone isotrope ;
- les pyrocarbones laminaires ;
- le pyrocarbone granulaire.

Le pyrocarbone isotrope est formé à de fortes concentrations de méthane et à des températures intermédiaires. Les pyrocarbones laminaires sont formés pour des concentrations intermédiaires de méthane et à de faibles températures. Ce type de pyrocarbone présente des cristallites de petite taille avec des degrés d'orientation préférentielle plus ou moins élevés. Enfin, le dernier type de pyrocarbone (granulaire) est formé à haute température en présentant des cristallites de grande taille bien ordonnées. Bokros propose également la possibilité de déposer directement à la surface des molécules planes aromatiques formées en phase gazeuse. La compétition entre le dépôt de ces espèces lourdes et les particules liquides ou solides serait alors à l'origine des différentes textures observées.

Diefendorf (1960, 1969, 1970) met en évidence l'importance des paramètres de pression, de composition de la phase gazeuse et de la géométrie des réacteurs sur la croissance et la texture des pyrocarbones déposés. Ses principales conclusions sont :

- Effets de la pression : Aux basses pressions, la croissance est latérale et s'effectue atome par atome. A hautes pressions, des particules de suie sont formées en phase gazeuse et s'incorporent dans le dépôt conduisant à un abaissement de la densité de celui-ci. Aux pressions intermédiaires, le dépôt de molécules aromatiques planes conduit à la création de nouvelles couches avec une bonne organisation de la structure.
- Effets de la composition du mélange gazeux : Trois microtextures sont différenciées en fonction de la phase gazeuse. Pour une phase gazeuse peu évoluée, le pyrocarbone « low temperature » est obtenu. Pour une maturation de la phase homogène plus avancée, le dépôt obtenu est le « laminar isotropic » qui est dense, anisotrope et formé par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui sont également source des particules de noir de carbone. Ces dernières favoriseraient néanmoins la formation des textures isotropes, définies par « isotropic sooty ».

Quelques années plus tard, Lieberman et Pierson ont effectué des infiltrations de préformes fibreuses avec un gradient de température à partir de méthane. Ils ont mis en évidence trois types de pyrocarbone en fonction de la température (Lieberman et Pierson, 1974 ; Pierson et Lieberman, 1975) :

- le pyrocarbone laminaire lisse (LL) ;
- le pyrocarbone laminaire rugueux (LR) ;
- le pyrocarbone isotrope (ISO).

L'observation en lumière polarisée permet de caractériser les pyrocarbones laminaires et isotropes. Ces derniers présentent un pouvoir réflecteur quasi nul. La transition LR → ISO est progressive. Dans cette zone, le pyrocarbone LR présente une texture granuleuse où les grains sont de plus en plus petits et de plus en plus nombreux en allant vers le pyrocarbone ISO. Ils suggèrent que la formation des différents pyrocarbones est liée au rapport $R = C_2H_2 / C_6H_6$. Ainsi, le LR serait formé dans le domaine $5 < R < 20$, le LL pour $R < 5$ et l'ISO pour $R > 20$. Cependant, leur modèle repose sur une phase gazeuse en équilibre thermodynamique. Les propriétés physiques sont également très différentes selon le type de dépôt obtenu, ainsi le LR présente une densité plus élevée et se révèle être une bonne texture pour la graphitisation (Loll, 1976 ; Loll *et al.*, 1977). Après les travaux effectués par Loll, la théorie des gouttelettes est encore soutenue par Chen et Back (1979).

La poursuite des travaux de Tesner (1984) a permis d'établir des lois de cinétique hétérogène d'ordre 1 par rapport à l'espèce précurseur en travaillant à des températures les plus basses possibles pour négliger les processus homogènes. Il a ainsi étudié un grand nombre d'hydrocarbures qui peuvent alors se classer en trois groupes :

- Les hydrocarbures saturés (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8) avec des énergies d'activation élevées (272, 268 et 264 kJ.mol^{-1} respectivement) ;
- les hydrocarbures insaturés (C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_6 et C_4H_6) dont les énergies d'activation sont faibles (138, 155, 151 et 142 kJ.mol^{-1}) ;
- les hydrocarbures aromatiques (C_6H_6 , $C_{10}H_8$, $C_{14}H_{10}$) d'énergies d'activation intermédiaires (230, 222 et 218 kJ.mol^{-1}).

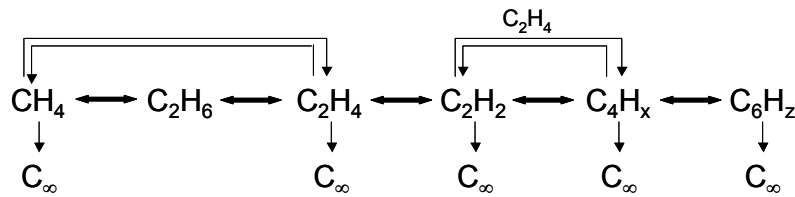
Murphy et Carroll (1992) ont proposé un modèle à partir de l'acétylène mais n'ont pas relié leurs résultats à la microtexture des dépôts. D'après eux, l'espèce responsable du dépôt serait l'acétylène qui s'adsorberait sur les sites actifs du substrat avec une énergie d'activation de l'ordre de 278 kJ.mol⁻¹. Ce rôle de l'acétylène est aussi décrit par Bammidipati *et al.* (1996) à partir du méthane.

McAllister *et al.* (1990) ont utilisé le propène pour l'infiltration de substrats fibreux et ont étudié l'effet du temps de séjour du gaz en phase homogène pour de faibles rapports surface sur volume. Ils ont pu observer qu'il y avait une transition de la microtexture des pyrocarbones avec le temps de séjour : LL → LR. Le dépôt serait formé à partir d'espèces issues de la polymérisation qui au-delà d'une taille critique se déposent.

Les espèces aromatiques tels que le benzène ou bien encore le naphthalène, l'anthracène, l'acénaphthylène et même le pyrène ont été envisagées comme espèces précurseur de la croissance du pyrocarbone à partir du méthane (Lucas et Marchand, 1990) ou du propane (Fau-Canillac *et al.*, 1995). Plus récemment, le dépôt de pyrocarbone à partir de l'éthane a été étudié pour différents temps de séjour (Glasier et Pacey, 2001 ; Glasier *et al.*, 2001). La présence de nombreuses espèces aromatiques de type HAP a été mise en évidence. La croissance du pyrocarbone est alors, dans un premier temps, associée à la présence du benzène puis à la quantité d'aromatiques tels que le styrène, l'indène et le fluorène lors de l'analyse de la vitesse de croissance du dépôt en fonction de ces espèces.

Les premières études montrant que les réactions de dépôt sont des réactions hétérogènes en compétition avec des réactions homogènes ont été menées par Loll (1976) et par l'équipe de Hüttinger en 1996 (Benzinger *et al.*, 1996, Benzinger et Hüttinger, 1996). Les réactions en phase gazeuse qui conduisent à la formation d'espèces lourdes lorsque le temps de séjour augmente deviennent importantes par rapport aux réactions hétérogènes. Leurs travaux les amènent à penser que les espèces aliphatiques peuvent former du pyrocarbone mais que le benzène joue un rôle déterminant. Par la suite, les travaux effectués par Becker et Hüttinger (1998) sur de nombreux précurseurs gazeux ont confirmé ces observations et souligné le rôle des réactions homogènes sur le processus de dépôt et l'importance des conditions expérimentales : la nature du gaz précurseur et sa pression partielle, le temps de séjour, la température et le rapport surface/volume de la zone de dépôt. Pour ce dernier paramètre, ils ont montré que lorsque ce rapport était faible, les espèces légères ne sont pas

consommées par les réactions hétérogènes ce qui favorise la formation dans la phase gazeuse d'espèces lourdes. Le pyrocarbone obtenu à partir d'espèces supérieures à C_6 est alors de type LL avec une vitesse de croissance élevée. Pour des rapports S/V élevés, les espèces aliphatiques sont consommées par des réactions hétérogènes de dépôt, le pyrocarbone déposé est de type LR avec une vitesse de dépôt faible. Les préformes ont alors une infiltration privilégiée. Un modèle de dépôt à partir du méthane est proposé par ces auteurs (où C_∞ représente le dépôt de carbone) :



Féron (1998) a étudié la CVD/CVI du pyrocarbone à partir du propane. Il a pu déterminer les vitesses de dépôt en fonction de la température et du temps de séjour. Ainsi, quatre domaines cinétiques, présentés figures 1-9 et 1-10, ont pu être mis en évidence avec des énergies d'activation apparentes associées aux types de dépôts obtenus par densification de préformes :

- Domaine 1 : les vitesses de dépôt sont extrêmement faibles et augmentent avec le temps de séjour, le propane est dans sa phase de décomposition ;
- Domaine 2 : la vitesse de dépôt est stable, le propane a totalement réagi, l'énergie d'activation est de l'ordre de 175 kJ.mol^{-1} . Le pyrocarbone déposé est de type LL ;
- Domaine 3 : la vitesse de dépôt augmente, l'énergie d'activation apparente est comprise entre 240 et 380 kJ.mol^{-1} . Il existe une transition de la texture du pyrocarbone vers le LR ;
- Domaine 4 : la vitesse de dépôt décroît ainsi que l'énergie d'activation apparente (175 kJ.mol^{-1}). Le dépôt pyrocarbone a de nouveau une texture LL.

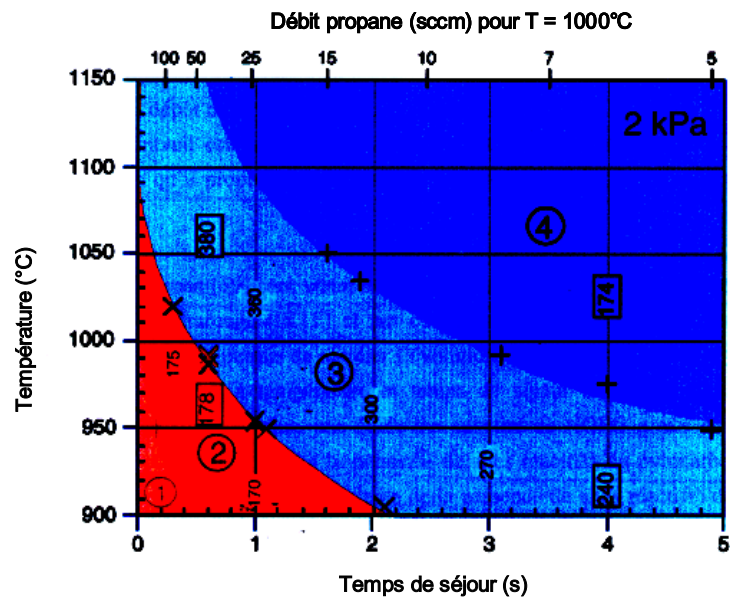


Figure 1-9. Diagramme des domaines cinétiques et des énergies d'activation pour le dépôt des pyrocarbones à partir de propane à 2 kPa (d'après Féron, 1998).

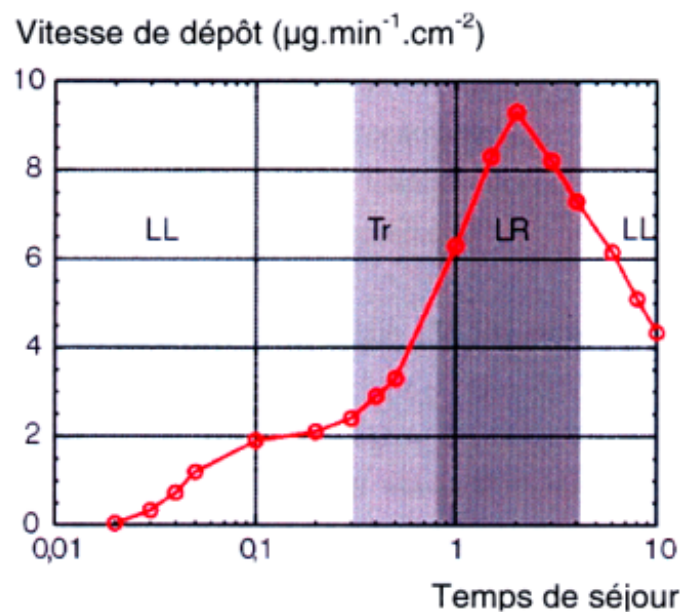


Figure 1-10. Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du temps de séjour à partir de propane à 2 kPa, T = 1300 K (d'après Féron, 1998).

Féron propose un modèle chimique pour interpréter ces résultats. Dans le domaine 1, le propane est décomposé en espèces aliphatiques de type A. Ces espèces mènent au dépôt LL dans le domaine 2 mais aussi à la formation d'espèces aromatiques B par maturation de la

phase gazeuse. Les espèces B mèneraient à la formation du pyrocarbone LR. Lorsque le temps de séjour devient très grand, les réactions hétérogènes appauvriraient le milieu en espèces B alors que les espèces A encore présentes en grande quantité conduiraient de nouveau à un dépôt LL.

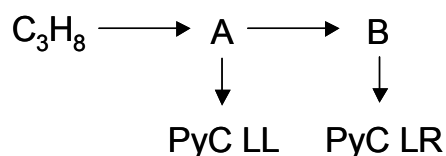


Figure 1-11. Modèle qualitatif du dépôt des pyrocarbones d'après Féron (1998).

Plus récemment, les travaux effectués par Lavenac (2000) à la suite de ceux de Féron ont permis de corrélérer les résultats de microtexture avec la composition qualitative de la phase gazeuse étudiée par spectrométrie infrarouge et couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse. Les principales conclusions sont que le pyrocarbone LL provient de processus de chimisorption d'espèces aliphatiques ou polycycliques dues à une maturation faible de la phase gazeuse. Le pyrocarbone LR est formé par physisorption d'espèces hydrocarbonées lourdes telles que les HAP formées par une maturation élevée des espèces en phase homogène. De plus, ces travaux ont montré l'existence pour les très faibles temps de séjour d'un dépôt de pyrocarbone laminaire fortement anisotrope (LA). Dans sa thèse, Lavenac montre également qu'il existe une évolution de la texture des pyrocarbones déposés sur des fibres avec une diminution de l'angle d'extinction depuis la surface vers le cœur du dépôt. Sur la base de ces travaux, Descamps (2001) a construit un mécanisme chimique réduit de la pyrolyse du propane à partir des voies réactionnelles de la décomposition du propane et de la formation des HAP (figure 1-12). Cet auteur privilégie la formation du benzène par les voies en C₃ et C₄ impliquant les radicaux C₃H₃•, C₄H₅•, C₄H₃• comme de nombreux auteurs (Colket, 1986 ; D'Anna et *al.*, 1997 ; Marinov et *al.*, 1996). Il corrèle la formation des pyrocarbones à partir de la composition de la phase gazeuse et des profils de pression partielle en fonction du temps de séjour. Les HAP issus de la maturation de la phase gazeuse permettent d'expliquer la transition observée sur la texture des pyrocarbones LL→LR confirmant les résultats de Féron. Il n'est pas possible, en revanche, d'expliquer cette transition par la compétition entre l'acétylène et le benzène contrairement à ce que pensaient Lieberman et Pierson car ces deux espèces ont des profils de concentration similaires.

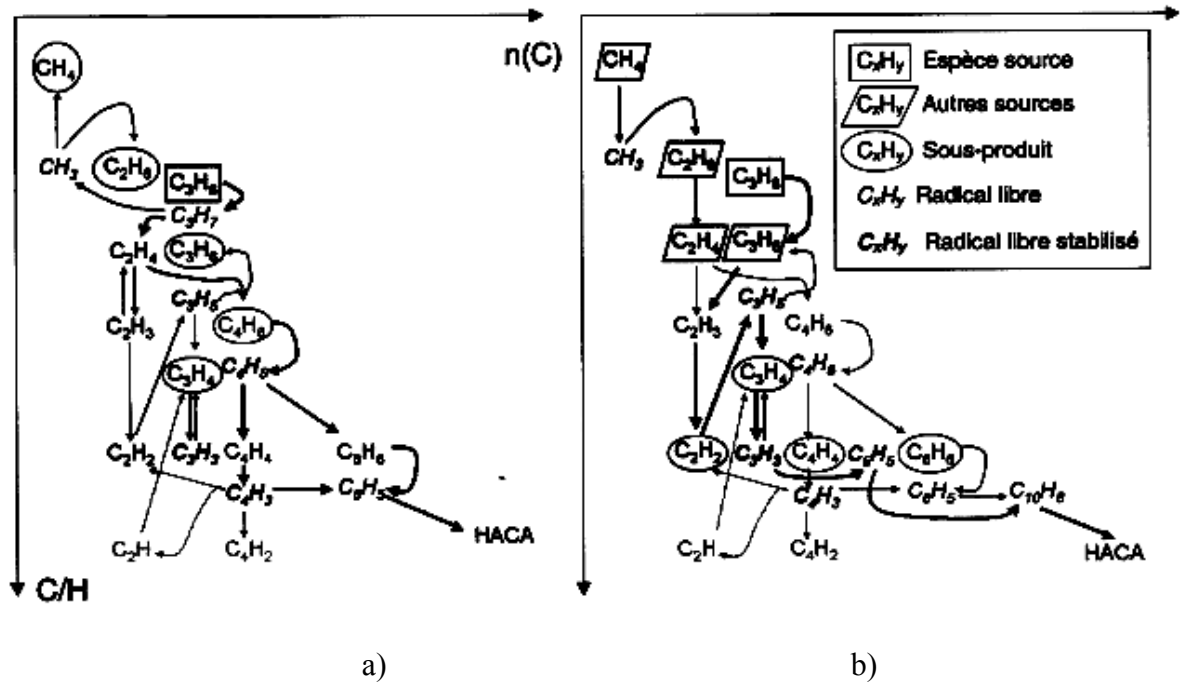


Figure 1-12. Principales voies réactionnelles de la décomposition du propane (Descamps *et al.*, 2001) pour :

- a) une faible maturation de la phase gazeuse ($T = 1100\text{ K}$)
 et b) une forte maturation de la phase gazeuse ($T = 1300\text{ K}$).

Reuge durant sa thèse a densifié des milieux poreux à partir du propane et effectué des calculs cinétiques pour expliquer les processus de dépôt du pyrocarbone (Reuge, 2002). Il en déduit que le dépôt de pyrocarbone LL est issu de deux types d'espèces de réactivités différentes présentes dans le milieu avec des concentrations très différentes. Les premières, B_1 , seraient des espèces en fortes concentrations dans le milieu et présentant une cinétique de dépôt faible (une ou des espèces en C_2H_x) ; les secondes, B_2 (de type radicalaire), en plus faibles quantités auraient une cinétique de dépôt élevée. La cinétique de dépôt issue de ces deux types d'espèces aurait une énergie d'activation apparente de 120 kJ.mol^{-1} . Le dépôt LR est imposé pour sa part par les espèces HAP telles que le phénanthrène ($C_{14}H_{10}$) en faible quantité. L'énergie d'activation est dans ce cas comprise entre 230 et 400 kJ.mol^{-1} . A partir de ces espèces, il a pu corréler les vitesses de dépôt calculées et les différentes espèces moyennes avec la nature du pyrocarbone. Le dépôt du pyrocarbone LA observé aux très faibles temps de séjour serait issu d'espèces radicalaires, A, très réactives produites principalement au tout début de la décomposition du propane. Le modèle proposé par Reuge, pour expliquer le dépôt de pyrocarbone, est le suivant :

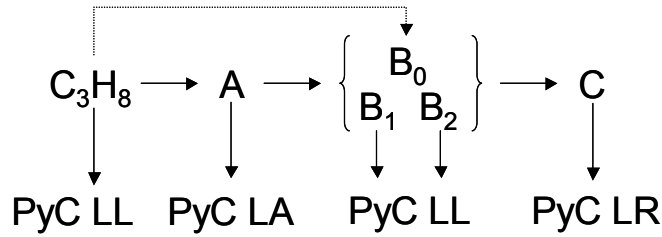


Figure 1-13. Modèle qualitatif du dépôt des pyrocarbones d'après Reuge (2002).

Les radicaux $CH_3^\bullet$ et $C_3H_3^\bullet$ sont pressentis comme espèces B_2 de par leur importante réactivité par rapport à un grand nombre d'espèces envisagées pour représenter également ce type d'espèces (C_4H_6 , C_8H_7 , aC_3H_4 , C_7H_8 , $iC_4H_3^\bullet$, $C_2H_3^\bullet$, $C_{10}H_8$). L'hydrogène est décrit comme une espèce inhibitrice du processus de dépôt des pyrocarbones ainsi que de la formation des suies comme cela a été montré dans de nombreux travaux (Bokros, 1969 ; Kotlensky, 1973 ; Tesner, 1984). Cette inhibition serait due à la chimisorption de l'hydrogène sur les sites actifs en concurrence avec les espèces précurseurs du pyrocarbone. (Hüttinger et Merdes, 1992).

4. Les techniques de synthèse de films minces en carbone par voies gazeuses

4.1. Généralités

Les processus de CVD sont généralement décrits en 5 étapes :

- 1- le transport des espèces gazeuses introduites jusqu'à la zone réactionnelle ;
- 2- les réactions homogènes menant à la décomposition des réactifs et à la formation des espèces intermédiaires ;
- 3- le transport par diffusion à travers la couche limite environnant le substrat des espèces gazeuses ;
- 4- les réactions hétérogènes, à la surface du substrat menant à la formation du dépôt carboné incluant :
 - L'adsorption des espèces gazeuses par chimisorption ou physisorption ;

- Les réactions de surface ;
 - La désorption des produits gazeux de réaction.
- 5- le transport par diffusion et convection des espèces gazeuses produites et des espèces n'ayant pas réagi vers la sortie du réacteur.

Pour la formation du pyrocarbone, il est nécessaire de tenir compte d'une sixième étape : la nucléation en phase homogène. Ce phénomène peut intervenir dans les processus de pyrolyse d'hydrocarbures.

Si les réactions des étapes 2 et 4 menant à la formation du dépôt sont lentes par rapport au transport de matière (étapes 1 et 3), la cinétique de dépôt est contrôlée par les réactions chimiques. Il est possible de différencier le type de contrôle chimique (homogène ou hétérogène) selon la réaction limitante. Un second cas existe. Il s'agit de celui où les réactions chimiques sont rapides par rapport au transport de matière : le système est en régime de transfert de masse convectif ou diffusionnel.

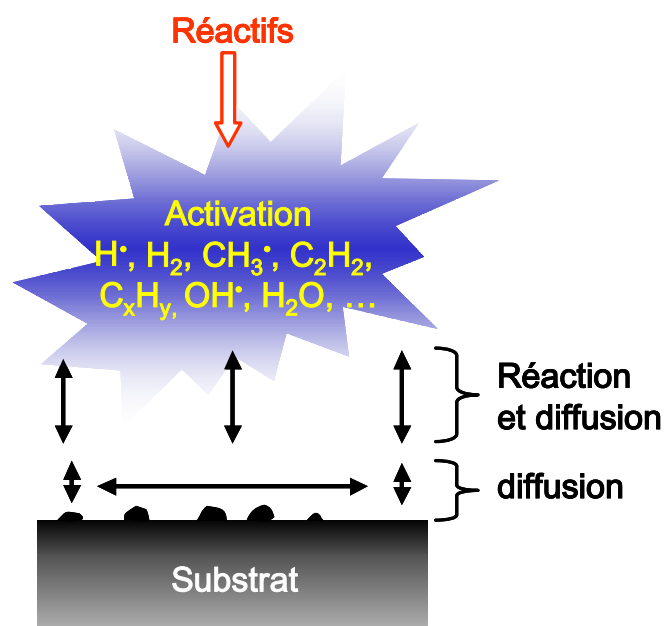


Figure 1-14. Représentation schématique des processus de croissance de couches minces en carbone.

4.2. La CVD diamant

La CVD implique des réactions chimiques ayant lieu en phase gazeuse et à la surface d'un solide. Il existe différentes méthodes d'activation des gaz précurseurs :

- activation thermique : filament chaud, parois chaudes ;
- activation dans des flammes (torches oxyacétyléniques) ;
- activation par plasma (décharges électriques en courant continu, en radio-fréquence, en micro-ondes).

Dischler et Wild, 1998, entre autres, ont présenté en détail ces différentes techniques.

4.2.1. Les méthodes par activation thermique

4.2.1.a. *Filament chaud*

Un filament métallique placé dans une enceinte, à une pression comprise entre 10 et 50 torrs, est porté par effet joule à une température de l'ordre de 2200 K (Matsumoto *et al.*, 1982 ; Sawabe et Inuzuka, 1985 ; Haubner et Lux, 1993). Le mélange gazeux passe à proximité du filament pour réagir et former les espèces précurseurs de dépôt et l'hydrogène atomique dont la sursaturation à la surface d'un substrat (porté à une température de 700 à 900°C) permettent de déposer des films diamant de bonne qualité avec une vitesse de croissance comprise entre 1 et 10 $\mu\text{m.h}^{-1}$. Cependant, le filament est sensible à l'oxydation et à la corrosion ce qui limite la variété des gaz pouvant être utilisés (Suzuki *et al.*, 1986 ; Moustakas *et al.*, 1987 ; Moustakas, 1989 ; Moustakas et Buckley 1990). Sa dégradation peut alors conduire à une contamination des dépôts, par le matériau constitutif du filament, et limiter leur usage en particulier dans les applications électroniques qui nécessitent des films de bonne qualité.

4.2.1.b. CVD thermique assistée par électron

Les vitesses de nucléation et de croissance sont augmentées en soumettant le substrat, placé à l'anode, à un bombardement électronique (Sawabe et Inuzuka, 1985). La décomposition du méthane et de l'hydrogène est alors favorisée à la surface du substrat. Moustakas (1989 ; 1990) a déposé des films sur des substrats polis. Les tailles des particules, la densité de nucléation ainsi que la morphologie dépendent de la pression, du débit, de la température ainsi que du courant appliqué. Les vitesses de croissance sont typiquement deux fois supérieures à celles obtenues avec la méthode du filament chaud.

4.2.1.c. Flammes

Cette technique est utilisée depuis la fin des années 80 (Hanssen *et al.*, 1988 ; Morisson et Glass, 1994). Elle ne nécessite pas la mise en œuvre de chambres basse pression complexes. Le débit de l'acétylène est légèrement plus élevé que celui de l'oxygène (richesse moyenne supérieure à 2,5) ce qui a pour effet de générer une région dans la flamme où les espèces radicalaires hydrocarbonées sont en quantité élevée. C'est dans cette zone particulière que le substrat est mis en place. Les vitesses de croissance du dépôt sont de l'ordre de 200 $\mu\text{m.h}^{-1}$ à des températures très élevées (de 3100 à 3300°C). Les principaux inconvénients sont similaires à ceux du jet de plasma : il y a non uniformité du revêtement déposé et il est nécessaire de refroidir le substrat. La qualité diamant est hétérogène avec une très bonne qualité obtenue au centre du substrat alors que sur les bords le dépôt est plus graphitique. Afin d'augmenter la taille des substrats, Glumac et Goodwin (1993) ont mis au point une technique de jets gazeux axisymétriques canalisés pour stabiliser une flamme plate. Cette méthode permet d'obtenir des vitesses de dépôt d'environ 25 $\mu\text{m.h}^{-1}$ sur des disques de 5 cm de diamètre.

4.2.2. Les méthodes assistées par plasma

Le rôle du plasma est de produire des atomes d'hydrogène et des précurseurs carbonés pour la croissance du diamant. L'efficacité du processus dépend fortement des méthodes

prises en jeu (Vandenbulcke *et al.*, 1989). Les décharges électriques forment des milieux plasmagènes non polluants si le plasma reste éloigné des parois du réacteur. Les concentrations des atomes d'hydrogène et des radicaux neutres dépendent de la pression du plasma. A basse pression, les électrons générés lors de la décharge acquièrent une énergie cinétique élevée et possèdent un libre parcours moyen élevé. Le transfert d'énergie aux espèces moléculaires est donc faible. La température des gaz est relativement faible et les concentrations de $H^\bullet$ et des radicaux produits par les collisions avec des électrons de haute énergie restent faibles. A haute pression, le libre parcours moyen des électrons est faible, les températures des gaz et des électrons sont identiques et les concentrations de $H^\bullet$ et des radicaux sont plus élevées par augmentation des collisions des électrons avec les molécules qui contribuent à leur formation.

4.2.2.a. Décharges à courant continu

L'élaboration des films est effectuée à partir d'un mélange gazeux passant entre une anode et une cathode. Le substrat est chauffé par un bombardement électronique jusqu'à 800°C si il n'y a pas de système de refroidissement (Suzuki *et al.*, 1987 ; Ravi et Lantrasse, 1989). Pour déposer des films diamant, le substrat est placé à l'anode. Dans le cas contraire les films déposés sont graphitiques. Cette méthode permet l'obtention de films de grandes dimensions mais avec une qualité diamant qui reste médiocre.

4.2.2.b. Réacteurs à plasma Radio-Fréquence (RF)

Cette méthode conduit à des films diamant constitués de cristaux de petites tailles avec une bonne adhérence sur un grand nombre de substrats (Matsumoto, 1985 ; Meyer *et al.*, 1989). La décharge, d'une fréquence de 13,56 MHz, est initiée par un couplage inductif ou capacitif mais elle est moins efficace pour dissocier l'hydrogène que les techniques avec les plasmas micro-onde. Les densités électroniques augmentent avec la puissance de la décharge. Cependant, les hautes puissances conduisent à une contamination des films déposés par du silicium issu de la gravure des parois des réacteurs.

4.2.2.c. Décharges plasma micro-onde

Les techniques CVD assistées par plasma (Plasma-Assisted CVD, PACVD) micro-onde sont largement utilisées de nos jours pour la croissance de films diamant. Elles permettent une dissociation efficace des molécules diatomiques et donc améliorent l'activation des milieux gazeux en général. Cela conduit à des densités électroniques et d'atomes d'hydrogène à proximité du substrat plus élevées qu'avec la technique du filament chaud.

Les fréquences de décharges utilisées sont de 915 MHz (Miyake *et al.*, 1988 ; Saint Onge et Moisan, 1994) ou plus généralement de 2,45 GHz (Kamo *et al.*, 1983 ; Bachmann *et al.*, 1988a, 1988b ; Jiang *et al.*, 1993 ; Claude *et al.*, 1987 ; Bou *et al.*, 1991). Les plasmas générés ont des températures électroniques d'environ 1 à 2 eV, la température de vibration de H₂ est légèrement supérieure à la température des gaz qui est comprise entre 1500 et 3500 K.

Bien qu'il existe différentes configurations de réacteurs et de systèmes de couplage, la technique la plus employée est celle qui a été mise au point par le NIRIM où un tube en quartz traverse un guide d'onde (Kamo *et al.*, 1983). Ce dispositif permet d'injecter des puissances allant jusqu'à 6 kW dans des volumes restreints et d'obtenir des vitesses de croissance d'environ 5 $\mu\text{m.h}^{-1}$ à des pressions relativement faibles. Cependant, cette technique présente un inconvénient : la géométrie. En effet, le diamètre du réacteur en quartz est limité à la moitié de la longueur d'onde utilisée, soit 60 mm pour une fréquence de 2,45 GHz. Cela conduit à une limitation de la surface des substrats ($\approx 10 \text{ cm}^2$). De plus, il existe des risques de pollution des films diamant par le silicium dû à la gravure possible des parois du réacteur lorsque le plasma se trouve en contact avec elles (Bou *et al.*, 1992).

Un autre dispositif est également répandu : le système Astex. Celui-ci permet de s'affranchir des inconvénients cités précédemment par un système de couplage différent. Une antenne refroidie (pour permettre de grandes puissances) permet de générer des « boules de plasma », sphériques ou aplaties, éloignées des parois qui peuvent alors être métalliques (Bachmann *et al.*, 1988a ; Jiang *et al.*, 1993). Les pertes sur les parois des espèces actives sont alors réduites. Les surfaces déposées peuvent atteindre 100 cm^2 à des vitesses de croissance d'environ 10 $\mu\text{m.h}^{-1}$.

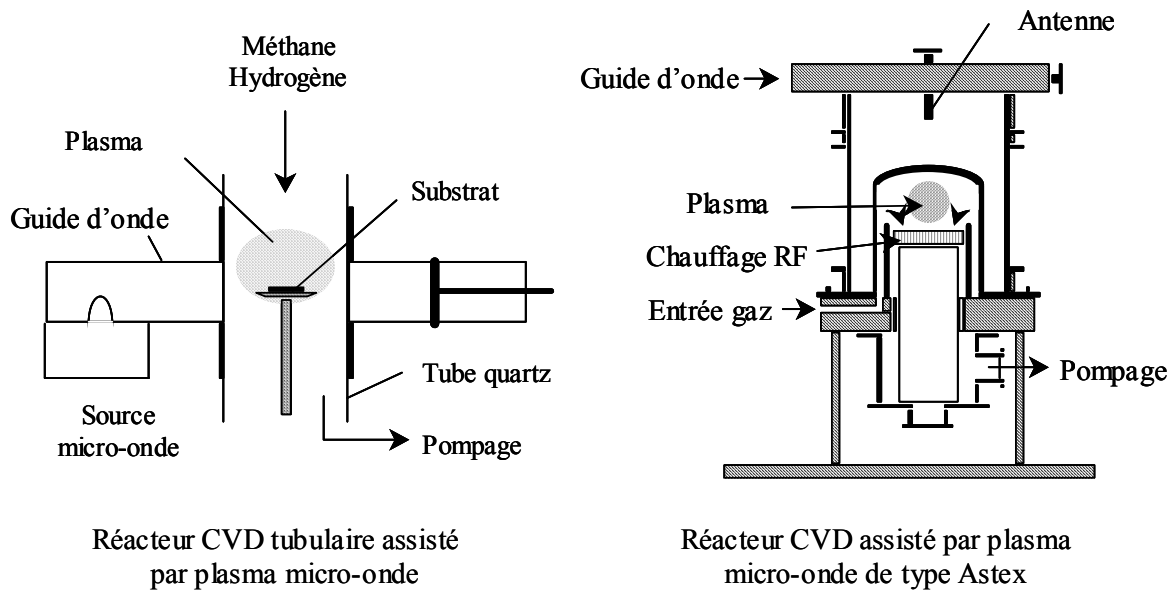


Figure 1-15. Réacteurs à décharges plasma micro-onde.

Une nouvelle méthode est rendue possible par l'utilisation d'une fréquence de 915 MHz pour l'onde excitatrice. Cette fréquence permet une augmentation du volume du plasma et donc des surfaces de dépôt avec la possibilité d'utiliser des générateurs de très haute puissance (100 kW) autorisant le maintien de vitesses de croissance acceptables.

Des techniques de PACVD à plus haute pression (100 à 750 torrs) permettent d'injecter de plus fortes puissances (allant jusqu'à 1 MW) : les plasmas RF-thermiques, les plasmas DC, les jets de plasma DC et les torches à plasma micro-onde. L'intérêt de ces techniques est de permettre la formation de fortes concentrations d'espèces ionisées, d'atomes et de radicaux. Cela conduit à une augmentation de la réactivité des flux et donc à des vitesses de croissance qui peuvent atteindre 1 mm.h^{-1} .

4.2.3. Conclusion

En conclusion, l'utilisation de flux très réactifs est nécessaire pour permettre l'obtention de films diamant de bonne qualité à des vitesses relativement élevées sur des petites surfaces ou à plus faibles vitesses sur de larges surfaces. Selon l'application recherchée, un compromis entre la vitesse, l'aire à revêtir et la qualité diamant doit être

trouvé. Les couches diamants déposées au LCSR faisant l'objet de cette étude ont des applications mécaniques où les propriétés de dureté et de faible coefficient de frottement sont essentiels. Ces couches sont de faibles épaisseur (quelques micromètres), de qualité moyenne et sont déposées à faible température, afin de favoriser l'utilisation de substrats métalliques de forme éventuellement complexe. C'est pour cela que les réacteurs basses puissances micro-onde sont idéalement adaptés à ce type d'utilisation.

4.3. La CVI du pyrocarbone

La CVI est une technique permettant d'obtenir des rendements supérieurs aux procédés recourant à la phase liquide par imprégnation d'un substrat par des résines carbonisables à fort taux de carbone ou par des cokes de brai. La CVI met en jeu les mécanismes propres au dépôt de carbone en plus de ceux liés au transport dans le milieu poreux. La faible taille des pores conduit à des flux convectifs faibles dans la préforme. Le transport de matière est essentiellement assuré par la diffusion ce qui ne permet pas de renouveler rapidement la phase gazeuse à l'intérieur des pores ; il y a donc un appauvrissement local en espèces hydrocarbonées et un enrichissement en sous-produits de réaction et donc en hydrogène. A cause de ces différents phénomènes, la vitesse de dépôt diminue avec la profondeur d'infiltration conduisant à un gradient de l'épaisseur du carbone déposé de la surface vers le cœur de la préforme. Il existe différentes méthodes d'infiltration du pyrocarbone.

4.3.1. Le procédé isotherme et isobare (I-CVI)

Ce procédé est le plus largement utilisé de par sa simplicité et sa flexibilité à l'échelle industrielle. La densification de la préforme fibreuse est effectuée dans des fours de plusieurs mètres cubes dans lesquels de nombreuses pièces de géométries diverses peuvent être densifiées simultanément. Ce procédé nécessite des durées d'infiltration longues (jusqu'à plusieurs semaines) en raison de la faible cinétique de dépôt à cause d'une température peu élevée et de pressions faibles (≤ 10 kPa). Ces conditions expérimentales sont choisies pour obtenir des microtextures laminaires rugueuses et pour accroître la diffusivité des espèces

chimiques dans les pores ce qui permet de réduire les gradients de densification (Park *et al.*, 1992, 1995). Cette technique peut être réalisée en plusieurs étapes séparées par un usinage intermédiaire de la préforme permettant de rouvrir les porosités bouchées par le dépôt en surface. Les avantages de ce procédé sont :

- une adaptation des cinétiques de dépôt en fonction de la nature et de la quantité de pièces à densifier ;
- la réduction des gradients thermiques ;
- l'optimisation des écoulements dans le réacteur pour homogénéiser la densification et améliorer les rendements.

4.3.2. La CVI à gradient de température (TG-CVI)

La partie interne de la préforme sur laquelle s'effectue le dépôt est chauffée de manière à créer un gradient thermique important avec la surface externe. Lors de la densification, la conductivité thermique du substrat augmente ce qui conduit à une progression de la zone de dépôt vers les zones froides. Cette technique est peu répandue malgré une diminution de la durée de densification par rapport à l'I-CVI. Elle reste cantonnée pour l'échelle industrielle à l'infiltration de cylindres creux (Golecki, 1997)

4.3.3. La CVI à gradient de pression (F-CVI)

L'écoulement du gaz réactif à travers la préforme poreuse est forcé. Un gradient de pression plus ou moins important est créé entre les deux faces de la préforme. Cette technique est aussi connue sous le nom de « CVI à flux forcé ». L'avantage de ce procédé est de permettre un renouvellement de la phase gazeuse. Cependant sa mise en œuvre est complexe car il est nécessaire de compenser la variation de la perte de charge en adaptant le débit de pompage afin de conserver un débit des gaz constant au cours de la densification. Il existe des techniques associant l'effet du flux forcé à celui du gradient de la température (Caputo *et al.*, 1985, Vaidyaraman *et al.*, 1995a, 1995b, Stinton *et al.*, 1995). Cependant, dans ces procédés, il est difficile de contrôler la microtexture du carbone déposé dans l'ensemble de la porosité.

4.3.4. La CVI pulsée (P-CVI)

Ce procédé met en oeuvre des actions séquencées faites de cycles de pression (pulses) se décomposant en trois phases permettant le renouvellement régulier de la phase gazeuse dans et hors les porosités (Dupel *et al.*, 1994) :

- le remplissage : introduction des gaz réactifs ;
- un palier de pression durant lequel se déroule le dépôt ;
- le pompage des gaz pour vider le milieu poreux des espèces produites.

Cependant, les pyrocarbones produits laissent apparaître un gradient de texture dans les pores : les défauts d'organisation du pyrocarbone augmentent avec la profondeur du pore. Ce phénomène est d'autant plus marqué que les pores sont de faibles diamètres. Le changement de l'échelle du laboratoire à celle des réacteurs industriels demande des mises au point lourdes et des travaux de maintenance importants qui paraissent pour le moment insurmontables.

4.3.5. Autres procédés

Lachter *et al.* (1985) ont présenté des travaux reposant sur la densification par CVI assistée par plasma (PA-CVI). Cette technique permet d'abaisser la température de dépôt. McAllister et Wolf (1992) ont étudié la CVI « catalytique ». Ce procédé permet d'effectuer des dépôts à plus basse température et dans des zones spécifiques (où le catalyseur métallique est présent). Delhaès (1997) a étudié une technique de densification rapide développée au CEA qui repose sur la technique à gradient de température. La préforme, entourant un susceptible, est plongée dans un précurseur hydrocarboné liquide qui s'évapore localement au sein de la porosité.

4.3.6. Conclusion

Pour résumer, il apparaît par rapport à l'I-CVI que la plupart des techniques favorisent une infiltration plus uniforme avec des durées de densification plus faibles. Cependant, ces techniques sont également plus complexes à mettre en œuvre et peuvent difficilement s'appliquer à des pièces de géométries complexes ou à la densification simultanée de nombreuses pièces. C'est ainsi que le procédé I-CVI est couramment utilisé dans l'industrie.

5. Techniques d'analyse de la phase gazeuse

Nous présentons ici les principales techniques utilisées pour l'analyse des phases gazeuses en CVD et CVI. Parmi ces techniques beaucoup sont utilisées dans d'autres domaines, la combustion en particulier. La grande difficulté de l'analyse des gaz est la complexité des milieux étudiés avec la présence d'atomes, de radicaux, de molécules stables ainsi que d'ions et d'électrons en PACVD basse pression. Ce grand nombre d'espèces présentes conduit à l'existence de nombreuses réactions possibles dont les principales sont (Perrin *et al.*, 1983) :

- Les réactions primaires au-dessus d'un seuil d'énergie des électrons : ionisation, ionisation dissociative, excitation, ... ;
- Les réactions secondaires qui regroupent toutes les réactions entre une espèce instable issue d'une réaction primaire et le gaz neutre stable : réactions ion-molécule, réactions radical-molécule, réactions de transfert d'excitation, ... ;
- Dans les plasmas très dissociés, les espèces instables peuvent réagir entre elles : recombinaison dissociative électron-ion, neutralisation anion-cation, réactions de transfert d'excitation, ... ;
- Dans les plasmas haute pression, des réactions de recombinaison grâce à un troisième corps sont possibles du type $M + Ar^+ + e^- \rightarrow Ar + M$. Le nombre total de collisions que subit une particule dans la décharge devient très grand (proportionnel au carré de la pression), il est alors possible de voir apparaître la formation d'agrégats solides par polymérisation. L'augmentation de la pression conduit également à une diminution de

la densité électronique au sein du plasma par rapport à la densité des espèces neutres qui deviennent alors prépondérantes dans les mécanismes réactionnels.

- Réactions aux parois. La paroi est soumise à un grand nombre de réactions chimiques pouvant mener à une recombinaison, à une modification chimique de la surface (passivation, oxydation, nitruration) et à une formation d'un dépôt de film mince ou bien encore à une gravure possible de la paroi (érosion).

Dans nos conditions de dépôt diamant (où la pression de travail est de 1,33 kPa, la densité électronique est de l'ordre de 10^{11} électrons.cm⁻³ et la température électronique voisine de 1 à 2 eV), les rendements d'ionisation sont faibles. Les espèces neutres (atomes, radicaux et molécules) sont alors toujours majoritaires. Ce sont donc ces dernières que nous avons principalement cherché à mesurer.

5.1. Les analyses non intrusives

Le grand avantage de ces techniques est de ne pas perturber le milieu réactif, ce sont des méthodes optiques.

5.1.1. Spectroscopie d'émission

Cette technique repose sur la détection des émissions radiatives produites lors de la transition entre les différents niveaux électroniques des espèces. Beaucoup d'espèces peuvent être détectées telles que ($C_2^{\bullet}$, $CH^{\bullet}$, $H^{\bullet}$, CO, O₂, ...) avec une bonne sensibilité (Muranaka *et al.*, 1990). Les principaux avantages de cette méthode d'analyse est sa simplicité et sa facile mise en place. Il est possible d'obtenir des résolutions spatiales de l'ordre de 1 mm³. Cependant, des espèces telles que le radical méthyle, l'acétylène et le méthane, qui sont des espèces importantes en CVD du diamant et CVI du pyrocarbone ne sont pas détectées. L'actinométrie permet de déterminer la concentration relative des espèces dans leur état fondamental avec la spectrométrie optique d'émission. Un gaz rare, inerte chimiquement, dont le niveau d'énergie de l'état excité est proche de celui des espèces étudiées est ajouté dans le mélange initialement injecté. Les différences entre les valeurs des niveaux d'énergie

étant faibles, l'efficacité de l'impact électronique est similaire pour les deux types d'espèces et dépend des paramètres du plasma. L'hydrogène atomique peut alors, avec de l'argon comme actinomètre, être quantifié (Mucha *et al.*, 1989 ; Muranaka *et al.*, 1990). Néanmoins, malgré cette technique, il n'existe pas de gaz rares permettant la mesure d'espèces hydrocarbonées telles que $\text{CH}^\bullet$ et $\text{CH}_2^\bullet$.

5.1.2. Fluorescence induite par laser (FIL)

La LIF est basée sur l'excitation sélective de la fluorescence d'une espèce au moyen d'un laser pulsé. Cette technique permet des mesures spatiales de la concentration de nombreuses espèces telles que OH, C_2 , CH, N_2 (Crosley, 1982, 1989 ; Rensberger *et al.*, 1989). La température peut également être mesurée par cette technique. Néanmoins, un grand nombre d'espèces présentes en CVD diamant possède leurs plus faibles transitions dans l'UV lointain, ce qui conduit alors à l'utilisation plus complexe d'une source d'excitation multiphotonique dont la mise en place est délicate et nécessite de plus grandes puissances. La détermination des concentrations absolues des espèces est altérée par les incertitudes sur la vitesse de désactivation collisionnelle qu'il est nécessaire d'estimer. Dans les conditions où la pression est supérieure à 1,33 kPa, les vitesses de désactivation collisionnelle et de réaction sont en compétition avec celles de la fluorescence.

5.1.3. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'identification des espèces repose sur l'absorption d'un faisceau infrarouge conduisant à des transitions vibrationnelles et rotationnelles. Cette technique ne permet pas de mesures spatiales précises car elle s'effectue sur l'ensemble du chemin parcouru par le faisceau dans le réacteur, de plus, les faisceaux infrarouge ont des diamètres relativement grands (1 à 10 mm). Cette technique est utilisée dans de nombreuses études sur les précurseurs des pyrocarbones (Féron, 1998 ; Lavenac, 2000). Le spectre obtenu contient l'ensemble des contributions des espèces qui absorbent le rayonnement infrarouge et peut rapidement devenir difficile à interpréter. L'avantage de cette méthode est une mise en place relativement aisée sur les réacteurs de dépôt de pyrocarbones. Néanmoins, elle ne permet pas

l'analyse de composés diatomiques symétriques car leur moment dipolaire ne varie pas sous l'effet du rayonnement infra-rouge. Ainsi l'hydrogène moléculaire qui est un produit en concentration importante lors de la pyrolyse d'hydrocarbures n'est pas détecté par cette technique.

Des diodes lasers ont été utilisées pour l'analyse d'espèces en faible concentration (de l'ordre du ppm) et de petites molécules. Celii *et al.* (1990) ont ainsi pu mesurer le radical méthyle. Cette technique ne permet plus de mesurer en même temps plusieurs espèces s'il n'y a pas de couplage entre plusieurs diodes.

5.1.4. Ionisation Multi-Photonique Résonante (REMPI)

Cette technique est à la base non-intrusive mais elle nécessite le prélèvement d'électrons ou d'ions générés dans le milieu réactionnel. Elle est principalement utilisée pour les mesures des espèces à faible fluorescence comme de nombreuses espèces hydrocarbonées. Cette technique a été utilisée pour analyser le radical méthyle dans les conditions de la CVD diamant en filament chaud avec une très bonne résolution spatiale ainsi que l'hydrogène atomique (Celii *et al.*, 1989b ; Butler et Celii, 1989 ; Celii et Butler, 1991, 1992). Cette technique a également été utilisée dans les flammes.

5.1.5. Autres techniques

Ces techniques sont utilisatrices de plusieurs lasers pulsés. Une présentation rapide est faite ci-dessous :

- La Spectroscopie Raman Anti-Stokes Cohérente permet la mesure de certaines espèces ainsi que la détermination de la température de la phase gazeuse (Eckbreth, 1988). Chen *et al.* (1992) ont pu analyser l'hydrogène moléculaire grâce à cette méthode. Elle reste néanmoins limitée à la détection des espèces majoritaires et est coûteuse car elle nécessite l'utilisation de deux lasers pulsés.

- La génération de la troisième harmonique permet la mesure de l'hydrogène atomique dans des systèmes plasmas et filaments chauds (Celi *et al.*, 1989). Il est possible également de mesurer le radical méthyle.

5.2. Les analyses intrusives

Ces techniques nécessitent l'extraction d'un échantillon du mélange réactionnel utilisé dans les conditions de dépôt. Elles présentent des avantages communs :

- possibilité de détecter plusieurs espèces simultanément ;
- bonne sensibilité ;
- bonne résolution ;
- possibilité de calculer les concentrations absolues des espèces présentes.

En revanche, un inconvénient existe. En effet, afin d'extraire l'échantillon, il est nécessaire d'introduire une sonde de prélèvement conduisant à des perturbations du milieu réactif : vitesse des gaz, modification de la composition du milieu réactif en amont et dans la sonde de prélèvement, température et pression. Il est donc nécessaire de prendre des précautions pour l'utilisation de telles techniques.

5.2.1. La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique qui est utilisée dans de nombreuses études : CVD (Matsui *et al.*, 1989), études de structure de flamme, Elle permet de mesurer de nombreuses espèces rapidement aussi bien en phase gazeuse qu'au voisinage d'une surface. L'ionisation des espèces du milieu est effectuée généralement à une énergie d'électrons de 70 eV ce qui conduit à obtenir un grand nombre d'ions issus de la fragmentation d'espèces plus lourdes compliquant l'interprétation des résultats et le calcul des concentrations. Cette technique ne permet pas la mesure d'espèces radicalaires et instables.

Le prélèvement par faisceau moléculaire couplé à la spectrométrie de masse (Molecular Beam Mass Spectrometry, MBMS) est un procédé permettant l'analyse d'espèces labiles et d'espèces stables (Pertel, 1975). Le prélèvement est représentatif du milieu réactionnel grâce à un gel efficace des réactions dans la sonde de prélèvement. Il est possible d'effectuer des mesures de l'hydrogène atomique aux espèces lourdes polyaromatiques. De plus, l'ajustement des conditions d'ionisation permet de quantifier les espèces en limitant les phénomènes de fragmentation. Cette technique a été utilisée pour l'étude de structures de flammes au laboratoire mais aussi par de nombreux chercheurs dans le domaine de la combustion pour l'étude des flammes ou de la CVD plasma ou filament chaud (Peeters et Mahnen, 1973 ; Biordi *et al.*, 1974 ; Vandooren *et al.*, 1975 ; Bittner et Howard, 1981 ; Harvey, 1982 ; Delfau et Vovelle, 1985 ; Bastin *et al.*, 1988 ; Westmoreland *et al.*, 1986 ; Douté, 1995 ; Crunelle *et al.*, 1997 ; Hsu et Tung, 1992 ; Hsu *et al.*, 1994 ; Rego *et al.*, 1996 ; Löwe *et al.*, 1999, Petherbridge *et al.*, 2001).

5.2.2. La chromatographie phase gazeuse (CPG)

Cette technique permet des mesures d'un grand nombre d'espèces stables à condition de recourir à plusieurs colonnes séparatives et à plusieurs détecteurs afin d'avoir de bonnes sensibilités et résolutions sur l'ensemble des espèces prélevées. Les pressions d'injection dans le chromatographe sont plus élevées que celles utilisées en spectrométrie de masse ce qui peut conduire à une évolution de la composition du prélèvement par réactions chimiques.

En conclusion, le choix de la méthode de détection des espèces présentes dans la phase gazeuse dépend de plusieurs facteurs. La technique idéale qui permettrait une mesure universelle (mesure des espèces labiles et stables), avec une bonne sensibilité, une bonne résolution, facile d'utilisation, peu coûteuse et non intrusive n'existe malheureusement pas. Cependant, il apparaît que la spectrométrie de masse couplée au faisceau moléculaire est une technique permettant de mesurer qualitativement mais aussi quantitativement des atomes, des radicaux et des espèces moléculaires dans un grand domaine de masse molaire. Or, comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique un grand nombre d'espèces est produit que ce soit lors de l'étude des précurseurs des dépôts diamant ou lors de l'étude des précurseurs des pyrocarbone où les HAP sont des espèces supposées responsables du dépôt des LR. De plus,

cette technique utilisée depuis longtemps au laboratoire pour les structures de flamme à basse pression est bien connue et est parfaitement adaptée à l'étude des précurseurs diamant en PACVD et à ceux du pyrocarbone. C'est pourquoi les travaux présentés dans ce mémoire reposent sur cette méthode d'analyse couplée aux réacteurs nécessaires à l'étude des précurseurs.

6. Conclusion

Nous avons donc vu dans ce chapitre que l'étude quantitative des précurseurs gazeux reste nécessaire pour optimiser les procédés de dépôts et apporter des données pour les modélisations cinétiques. Beaucoup d'études ont déjà été effectuées pour les dépôts diamant et de pyrocarbone mais peu allient des mesures quantitatives absolues d'un grand nombre d'espèces stables et labiles. La spectrométrie de masse couplée à un prélèvement par faisceau moléculaire peut permettre de préciser la nature et la concentration des précurseurs dans les deux systèmes réactifs.

Chapitre 2

Techniques et méthodes expérimentales

Chapitre 2

Techniques et méthodes expérimentales

1. Prélèvement par faisceau moléculaire.....	49
1.1. Formation du faisceau moléculaire	49
1.2. Nature et propriétés d'un faisceau moléculaire	51
1.3. Influence de la géométrie du cône de prélèvement	55
1.4. Rôle du skimmer	56
1.5. Rôle du collimateur	57
2. Technique d'analyse : le spectromètre de masse	58
2.1. Le spectromètre de masse.....	58
2.2. Identification et conditions d'analyse des espèces.....	59
3. Dispositifs expérimentaux.....	69
3.1. Contrôle des débits gazeux.....	69
3.2. Réacteur CVD assisté par plasma.....	70
3.3. Réacteur d'étude des précurseurs de pyrocarbone	71
4. Calcul des fractions molaires	84

Chapitre 2 – Techniques et méthodes expérimentales

Ce chapitre a pour objectif de présenter les méthodes et outils mis en place pour mener à bien notre travail :

- le système de prélèvement par faisceau moléculaire qui, couplé à la spectrométrie de masse, a été utilisé comme technique d'analyse ;
- les réacteurs mis au point et utilisés pour l'étude des précurseurs diamant en PACVD et ceux des pyrocarbones dans un four à paroi chaude ;
- les méthodes de calibration du spectromètre de masse nécessaires à l'obtention de résultats quantitatifs et au calcul des fractions molaires des espèces présentes dans les prélèvements.

1. Prélèvement par faisceau moléculaire

1.1. Formation du faisceau moléculaire

La formation d'un faisceau moléculaire assure un blocage efficace des réactions chimiques permettant de préserver toutes les espèces y compris les plus réactives telles que les atomes et radicaux présents dans le milieu analysé.

La figure 2-1 présente l'ensemble du dispositif de prélèvement par formation d'un faisceau moléculaire et d'analyse en ligne par spectrométrie de masse. Il comprend trois étages dont les pressions sont progressivement abaissées par des pompes à diffusion d'huile. Le prélèvement des gaz à analyser est assuré par un cône qui comporte à son extrémité un petit orifice (diamètre 0,15 mm). L'écoulement du gaz à travers cet orifice est sonique. L'angle au sommet du cône de prélèvement doit être défini de manière à assurer un

compromis entre la perturbation du milieu analysé et des conditions de pompage permettant de maintenir une pression aussi basse que possible à l'intérieur du cône, condition nécessaire pour éviter des collisions entre les molécules du jet moléculaire et le gaz résiduel de la première enceinte (Biordi *et al.*, 1974 ; Delfau et Vovelle, 1985). La pression dans la première enceinte a été maintenue au voisinage de $1 \cdot 10^{-2}$ Pa.

Un second cône (écorceur ou skimmer en anglais) extrait la partie centrale du jet moléculaire vers la deuxième enceinte où la pression est d'environ $6 \cdot 10^{-5}$ Pa. L'orifice de ce second cône présente un diamètre de 0,8 mm avec un angle au sommet de 45° .

Le spectromètre de masse est situé dans la troisième enceinte où règne une pression de l'ordre de $2 \cdot 10^{-6}$ Pa. Un piège à azote liquide est installé dans cette enceinte afin d'améliorer l'abaissement de la pression.

Les deuxième et troisième enceintes communiquent par l'intermédiaire d'un tube de 3 mm de diamètre et de 1,2 cm de long. Le tube (ou collimateur) favorise l'entrée du jet moléculaire au dépend du gaz résiduel présent dans la deuxième enceinte. Un gaz résiduel est cependant présent dans la troisième enceinte et peut apporter une contribution au signal mesuré par le spectromètre de masse. Pour remédier à ce problème, un système de modulation (« chopper ») du faisceau moléculaire situé dans la deuxième enceinte occulte périodiquement le jet avec une fréquence de 16 Hz. Quand l'entrée du collimateur est ouverte le signal mesuré correspond aux contributions du faisceau moléculaire et du gaz résiduel de l'enceinte du spectromètre de masse, dans le cas contraire le signal mesuré correspond au gaz résiduel seul : par différence, il est possible de connaître le signal dû au faisceau.

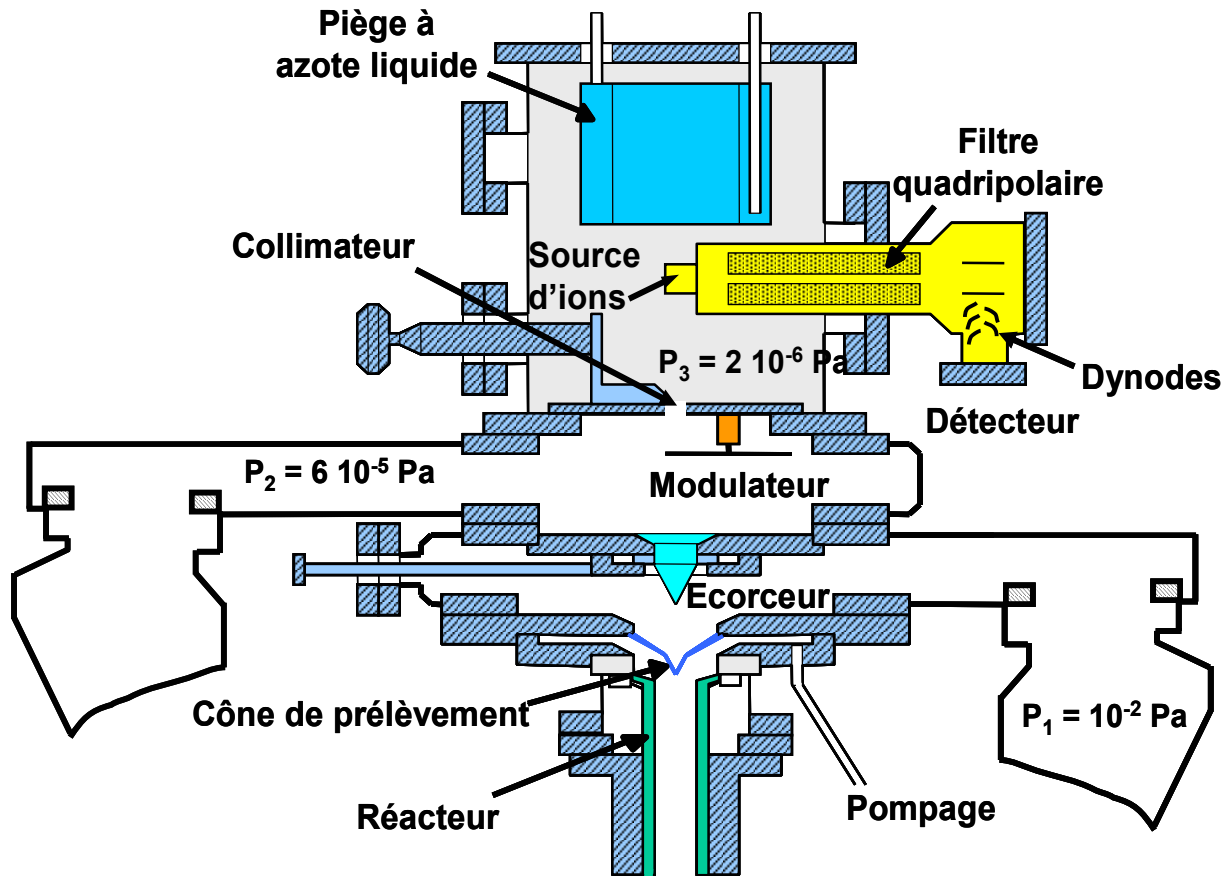


Figure 2-1. Dispositif de prélèvement par faisceau moléculaire et d'analyse par spectrométrie de masse.

1.2. Nature et propriétés d'un faisceau moléculaire

La nature de l'écoulement en aval de l'orifice du cône de prélèvement dépend de la valeur du nombre de Knudsen, Kn , au niveau de l'orifice. Dushman (1962) a défini Kn par :

$$Kn = \lambda / D_c \quad (II-1)$$

où λ est le libre parcours moyen du gaz au niveau de l'orifice du cône de prélèvement et D_c le diamètre de l'orifice.

Pour $Kn < 10^{-2}$, les collisions entre les molécules présentes au sein du faisceau sont beaucoup plus fréquentes que celles ayant lieu sur les parois. Pour un trajet correspondant au libre parcours moyen, les propriétés du gaz ne varient que faiblement : le milieu peut être

considéré comme continu (Williams et Wilkins, 1973) et un jet moléculaire est alors obtenu lors de la détente à travers l'orifice de prélèvement. Toutes les espèces présentes dans le milieu prélevé traversent l'orifice avec une même vitesse en fonction des propriétés moyennes du gaz.

Pour $Kn > 10$, le jet obtenu est effusif, l'écoulement est limité par les collisions des espèces sur les parois. Chaque espèce du milieu prélevé traverse l'orifice avec une vitesse propre correspondant à l'agitation moléculaire.

Un écoulement intermédiaire ayant des caractéristiques qui dépendent des deux types de collisions est observé entre ces deux valeurs.

Le jet moléculaire présente l'avantage par rapport au jet effusif de conduire à une densité des espèces plus élevée. Il est alors représentatif du milieu réactionnel et non de la couche limite située au voisinage de la surface (Diesen, 1966 ; Williams et Wilkins, 1973). Pour préciser les perturbations du signal dues à la discrimination en masse et à la formation d'un jet dans le régime intermédiaire expérimental, nous avons effectué une étude sur l'évolution du signal en fonction des divers paramètres qui varient lors de notre travail :

- la concentration totale, modifiée par variation de pression pour l'étude avec le plasma micro-onde.
- la masse molaire moyenne du mélange.

Pour cela, nous avons établi des mélanges étalons afin d'étudier l'évolution des signaux des espèces présentes dans ces mélanges et d'élaborer des relations empiriques de manière à prédire les fractions molaires de l'ensemble des espèces. Les processus sont décrits dans le paragraphe 4 de ce chapitre.

Lors de la détente d'un gaz, la dynamique des fluides permet de prévoir l'évolution des différentes propriétés de celui-ci en tenant compte des hypothèses suivantes :

- l'expansion est adiabatique et réversible, elle est donc isentropique ;
- le gaz est parfait ;

- le régime établi est permanent ;
- les variations des propriétés du fluide dans une direction perpendiculaire aux lignes de courant sont négligeables par rapport aux variations dans la direction de l'écoulement : l'écoulement est monodimensionnel ;
- le jet est libre, il se propage dans le vide.

Les évolutions de la pression, de la température et de la densité dans le jet peuvent alors être exprimées à partir de relations simples en fonction du nombre de Mach, M (Shapiro, 1953).

$$\frac{n}{n_o} = \left[1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right]^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (\text{II-2})$$

$$\frac{P}{P_o} = \left[1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right]^{\frac{-\gamma}{\gamma-1}} \quad (\text{II-3})$$

$$\frac{T}{T_o} = \left[1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right]^{-1} \quad (\text{II-4})$$

avec T : température (K) ;

P : pression (Pa) ;

n : densité moléculaire ($\text{mole} \cdot \text{cm}^{-3}$) ;

γ : rapport des capacités calorifiques C_p/C_v ;

l'indice o désigne la valeur de chaque grandeur au niveau de l'orifice de prélèvement.

Le nombre de Mach est le rapport de la vitesse locale du fluide, v , et de la vitesse locale du son, c :

$$M = \frac{v}{c} \quad (\text{II-5})$$

M , peut être relié à la distance réduite, x/D_c , en aval de l'orifice où x est la distance axiale à partir du centre de l'orifice et D_c le diamètre de l'orifice du cône de prélèvement (Ashkenas et Sherman, 1964 ; Campargue, 1970). Différentes expressions ont été proposées dans la littérature. Elles ont été regroupées par Stearns *et al.* (1979).

$$M = A' \cdot \left(\frac{x-x_0}{Dc} \right)^{\gamma-1} - \frac{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}{2 \cdot A' \cdot \left(\frac{x-x_0}{Dc} \right)^{\gamma-1}} \quad (\text{II-6})$$

où A' et x_0 sont des constantes qui dépendent de γ .

Elles permettent de calculer l'évolution des rapports n/n_0 , P/P_0 et T/T_0 en fonction de x/Dc . La diminution rapide de n , P et T en aval de l'orifice entraîne un piégeage efficace des réactions chimiques.

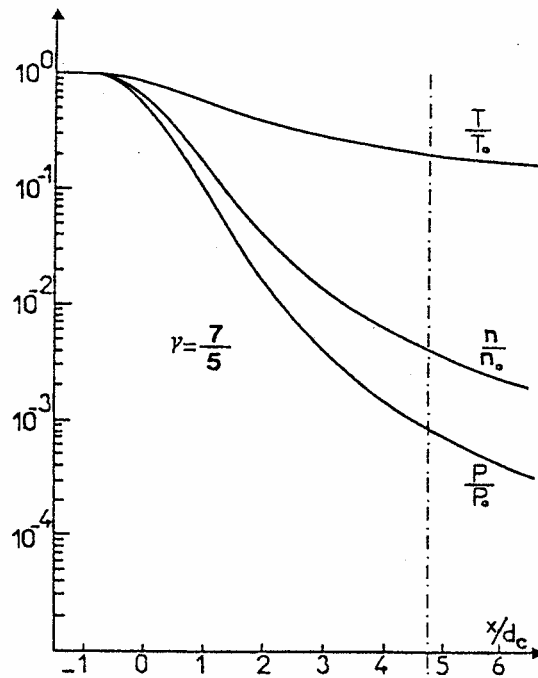


Figure 2-2. Variations avec la distance réduite de la pression, de la température et de la densité du jet moléculaire ($A'=3,65$; $X_0/Dc = 0,04$).

Le diamètre de l'orifice est limité par deux conditions. D'une part, il doit être suffisamment grand pour respecter la condition $Kn < 10^{-2}$ et d'autre part être inférieur à une valeur limite pour assurer un piégeage efficace des réactions chimiques. Un calcul des valeurs de Kn avec le pourcentage d'atomes d'hydrogène consommés en fonction du diamètre de l'orifice du cône de prélèvement dans des conditions de flammes prémélangées $C_2H_2/O_2/Ar$ à 2,6 kPa a été effectué par Bastin (1989). Ses résultats présentés tableau 2-1 montrent que les deux critères ne peuvent pas être satisfaits simultanément. Pour notre travail, il est primordial

d'éviter toute modification de la composition au cours du prélèvement, nous avons donc choisi d'adopter un cône de prélèvement avec un diamètre d'orifice de 0,15 mm afin de favoriser la composition du prélèvement en conservant néanmoins un nombre de Knudsen proche de 10^{-2} pour conserver un écoulement essentiellement continu.

Diamètre de l'orifice (mm)	Kn	% Atomes H consommés
0,05	$3,2 \cdot 10^{-1}$	0,5
0,10	$1,6 \cdot 10^{-1}$	1,0
0,13	$1,2 \cdot 10^{-1}$	1,2
0,20	$7,9 \cdot 10^{-2}$	1,9
0,30	$5,3 \cdot 10^{-2}$	2,9
0,50	$3,2 \cdot 10^{-2}$	4,8
0,70	$2,3 \cdot 10^{-2}$	6,7
1,00	$1,6 \cdot 10^{-2}$	9,6

Tableau 2-1. Influence du diamètre de l'orifice du cône de prélèvement sur Kn et la recombinaison des atomes d'hydrogène.

1.3. Influence de la géométrie du cône de prélèvement

Comme nous l'avons vu précédemment avec l'influence du diamètre de l'orifice, la géométrie du cône de prélèvement joue un rôle primordial sur la perturbation du milieu réactionnel mais aussi sur la composition du prélèvement et principalement sur les radicaux libres. Delfau et Vovelle (1985) ont étudié au laboratoire l'effet de l'angle sur la conductance à l'intérieur du cône. Un angle très fermé réduit la perturbation du milieu étudié mais aussi la conductance. Cela conduit à une augmentation de la pression du gaz résiduel en aval du cône et donc à une diminution de la densité dans le faisceau moléculaire.

Pour nos études, nous avons adopté des cônes de prélèvement avec des angles au sommet de l'ordre de 78° afin d'obtenir une longueur du cône plus grande lors de notre travail

sur les précurseurs de pyrocarbone pour éviter les éventuels gradients de température en sortie du four.

1.4. Rôle du skimmer

Nous avons vu précédemment les conditions requises pour former un jet libre. Néanmoins, la pression du gaz résiduel en aval du cône de prélèvement dans la première enceinte conduit à la formation d'un système d'ondes de choc à la périphérie du jet (bouteille de choc) et à un front de choc, nommé disque de Mach, normal à la direction de propagation du jet. La présence d'un disque de Mach conduit à une augmentation d'entropie et à un retour vers un écoulement subsonique.

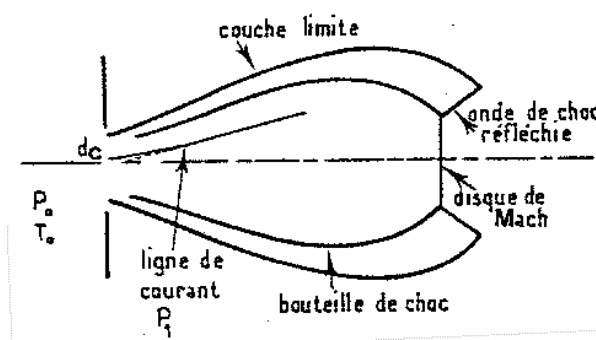


Figure 2-3. Structure du faisceau moléculaire.

La position du disque de Mach, x_M , par rapport à l'orifice d'une tuyère a été calculée par Bier et Schmidt (1961) à partir de la relation suivante :

$$x_M = 0,67 \cdot Dc \cdot \left(\frac{P_0}{P_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-7})$$

où P_0 , P_1 sont respectivement les pressions en amont et en aval de l'orifice.

Afin d'éviter la formation du disque de Mach, un second cône, le skimmer ou écorceur, doit être placé en amont de x_M . Le rôle du skimmer ne se limite pas seulement à cette fonction. Il permet également de sélectionner la partie centrale du jet moléculaire qui est moins perturbée par les collisions avec le gaz résiduel en aval de l'orifice. La position du

skimmer ne doit pas non plus être trop proche du cône de prélèvement pour permettre un pompage efficace du volume séparant les deux cônes. De plus, deux conditions doivent être satisfaites pour l'angle au sommet du skimmer, θ_e :

- il doit être suffisamment grand pour rendre négligeable les réactions entre les molécules et les parois internes. Cette limite inférieure est fonction de γ et du nombre de Mach à l'orifice du skimmer.
- il doit être inférieur à une limite supérieure, $\theta_{\max}$, pour éviter un détachement du front de choc comme le montre la figure 2-4.

Ces conditions sont compatibles pour un nombre de Mach à l'entrée du skimmer supérieur à 2 (Campargue, 1970). Le skimmer en acier inoxydable de notre configuration expérimentale présente un angle au sommet de 45° et le diamètre de l'orifice est de 0,8 mm. Pour optimiser le prélèvement de la partie centrale du faisceau, la position de l'orifice du skimmer peut être ajustée depuis l'extérieur de l'enceinte, par un déplacement du cône dans un plan perpendiculaire à la direction du faisceau moléculaire.

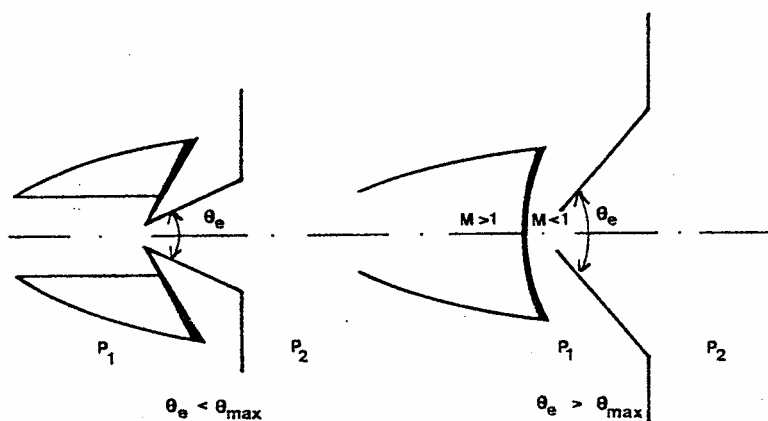


Figure 2-4. Influence de l'angle au sommet du cône du skimmer sur la position du disque de Mach.

1.5. Rôle du collimateur

L'orifice appelé collimateur est celui séparant le second étage du pompage et l'enceinte du spectromètre de masse. Son diamètre doit être suffisamment grand pour ne pas

intercepter le faisceau tout en ayant une conductance qui ne soit pas trop élevée afin de limiter l'intrusion dans l'enceinte du spectromètre de masse du gaz résiduel présent dans la deuxième enceinte. Le collimateur utilisé dans notre configuration expérimentale est un tube cylindrique d'un diamètre de 3 mm et d'une longueur de 1,2 cm afin de concilier les deux contraintes décrites ci-dessus.

2. Technique d'analyse : le spectromètre de masse

2.1. Le spectromètre de masse

Trois étapes sont à prendre en compte dans le fonctionnement du spectromètre de masse :

- l'ionisation des espèces du faisceau moléculaire dans la source d'ionisation ;
- la déviation et la focalisation des ions produits par un filtre quadripolaire ;
- la détection et la mesure des ions.

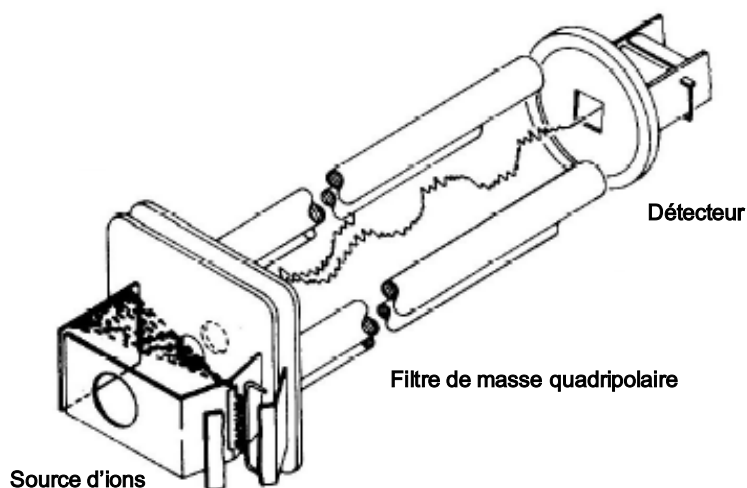


Figure 2-5. Schéma de principe de la source d'ions, du filtre quadripolaire et du détecteur (Watson, 1997).

La formation des ions a lieu dans la source d'ionisation par bombardement des espèces du faisceau moléculaire par des électrons issus d'un filament chauffé par effet Joule et

accélérés par un champ électrique ajustable. Un second champ électrique permet d'extraire de la source les ions formés pour les introduire dans le filtre quadripolaire.

Ce filtre est constitué de quatre électrodes cylindriques parallèles reliées électriquement et portées à des potentiels opposés. Un potentiel électrique, $U(t)$, avec une composante continue et une composante alternative de haute fréquence ($f = 1,2$ MHz) est appliqué sur une paire d'électrodes. Le potentiel $-U(t)$ est appliqué sur la deuxième paire d'électrode.

$$U(t) = V_0 + V_1 \cos(2.\pi.f.t) \quad (\text{II-8})$$

avec V_0 amplitude de la tension continue

V_1 amplitude de la tension alternative de haute fréquence

Pour des valeurs données de V_0 et V_1 , seuls les ions dont le rapport m/e est compris dans une bande étroite $\Delta(m/e)$ possèdent une trajectoire stable et sont transmis par le filtre à un détecteur (m étant la masse et e la charge de l'ion). Tous les autres ions ont des trajectoires instables et sont captés par les électrodes.

Le détecteur est un multiplicateur d'électrons composé de 21 dynodes transformant le courant ionique en courant électronique et fournissant un gain maximum de l'ordre de 10^9 .

La modulation du faisceau lors de son passage dans le collimateur se traduit par une périodicité identique du signal mesuré par le détecteur. L'interruption du faisceau est réalisée par un disque entraîné par un moteur. Le disque comporte deux pales pleines et deux pales évidées. La fréquence de rotation des pales du disque est contrôlée par un dispositif comprenant une diode et une cellule photo-électrique. Le signal amplifié et l'état du chopper (ouvert ou fermé) sont détectés à l'aide d'une carte d'acquisition pilotée par ordinateur.

2.2. Identification et conditions d'analyse des espèces

Plusieurs difficultés rendent délicate l'analyse des milieux réactionnels étudiés. Elles sont liées d'une part au grand nombre d'espèces chimiques et d'autre part à la dynamique

importante des concentrations. Ainsi, un signal I_m , mesuré à une masse m donnée, peut être dû à plusieurs espèces. L'importance relative de l'apport d'une espèce dépend de sa concentration et de l'énergie des électrons de bombardement. La mesure du signal d'une espèce i nécessite l'identification des espèces responsables du signal I_m par le suivi de l'évolution du signal I_m en fonction de l'énergie des électrons. Il est alors possible d'adapter les conditions de fonctionnement du spectromètre de masse de manière à isoler ou à rendre plus importante la contribution de l'espèce i dans le signal I_m . Dans ce cas, nous avons :

$$I_i = I_m \quad (\text{II-9})$$

Lorsque ces conditions ne peuvent être réalisées, il est nécessaire de corriger le signal à la masse m des autres espèces j .

$$I_i = I_m - \sum_j I_j \quad (\text{II-10})$$

Les différentes interférences dont il faut tenir compte pour la correction du signal I_m sont :

- la fragmentation d'un composé de masse supérieure à m ;
- l'ionisation d'une espèce de masse très voisine ;
- l'ionisation de l'isotope de masse m d'un composé de masse m_2 .

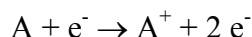
L'identification et les conditions d'analyse des espèces mesurées sont spécifiées en annexe 1.

2.2.1. La fragmentation

Les ions détectés peuvent être issus de deux processus distincts en fonction de l'énergie des électrons émis dans la source d'ionisation du spectromètre de masse :

- L'ion détecté est l'ion parent, c'est-à-dire que l'espèce présente dans le faisceau moléculaire a rencontré un électron d'énergie relativement faible. L'énergie minimale des

électrons pour que ce phénomène se produise est appelée potentiel d'ionisation de l'espèce A, soit PI_A . L'ion parent A^+ est formé directement :



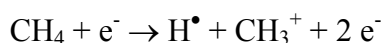
- L'ion détecté est un ion de fragmentation issu d'une espèce plus lourde. L'espèce neutre B est ionisée dans le faisceau par un électron de grande énergie ce qui conduit à la formation d'un ion A ainsi qu'à une espèce neutre C, tous deux de masses inférieures à B ($M_A, M_C < M_B$). L'énergie minimale pour que ce processus ait lieu est nommée potentiel d'apparition, $PA_{B \rightarrow A}$. L'ion de fragmentation est alors formé par :



L'énergie d'ionisation des électrons doit donc être ajustée avec le plus grand soin pour tenter de former seulement l'ion parent de l'espèce à étudier et de faciliter l'interprétation des spectres de masse. Cela est résolu par une analyse à énergie des électrons la plus proche possible du potentiel d'ionisation mais suffisamment élevée pour maintenir une sensibilité satisfaisante.

Le potentiel d'apparition d'un ion par fragmentation d'une espèce plus lourde peut être déterminé expérimentalement par mesure de l'intensité du signal correspondant à cet ion pour des valeurs croissantes de l'énergie des électrons. Cette procédure est illustrée par la mesure du signal à la masse 15 dans un plasma CH_4-CO_2 (figures 2-6). L'ion CH_3^+ détecté peut être issu de la fragmentation du méthane lors d'une ionisation à une énergie trop élevée (supérieure au potentiel d'apparition) ou être directement issu du radical méthyle présent dans le milieu réactionnel. Il doit donc être mesuré à une énergie inférieure à celle de la fragmentation pour être dosé.

Dans la source d'ionisation du spectromètre de masse, la production directe de l'ion CH_3^+ est obtenue pour une énergie d'électron supérieur au potentiel d'ionisation (9,9 eV). Il peut être également obtenu d'une manière prépondérante par fragmentation de CH_4 par :



pour une énergie des électrons supérieure à 14,6 eV (P.A.). Une énergie de mesure de 12 eV assure une sensibilité suffisante pour la détection du radical $CH_3^\bullet$ dans le milieu tout en évitant la fragmentation de CH_4 . Cette procédure est réalisée pour l'ensemble des espèces détectées et mesurées.

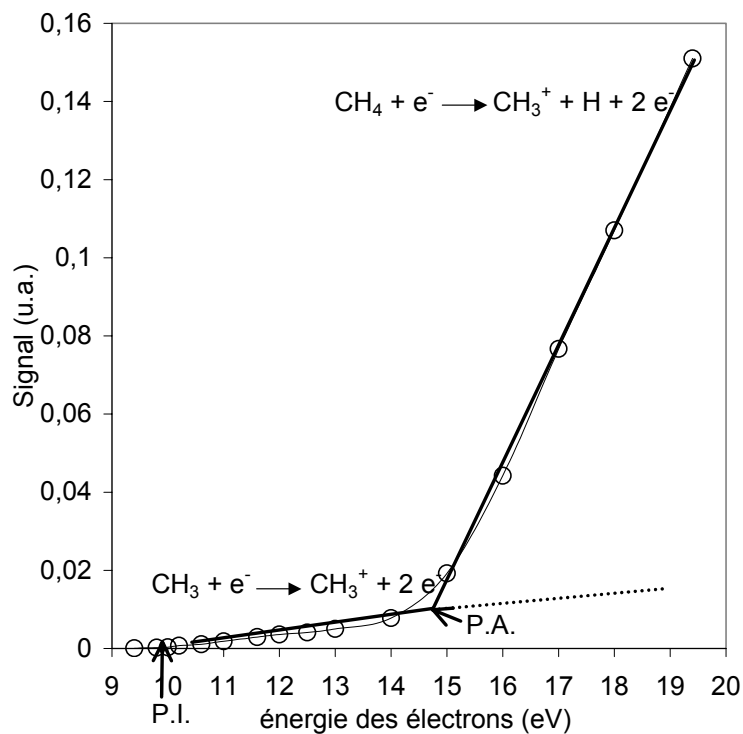


Figure 2-6. Mesure des Potentiels d'Ionisation (P.I.)
et d'Apparition (P.A.) du radical méthyle.

Néanmoins, il est possible de trouver au sein du milieu réactionnel des espèces qui peuvent se fragmenter même à de faibles énergies ne permettant pas de pouvoir mesurer directement une espèce sans tenir compte de la fragmentation. C'est plus particulièrement le cas avec le propane et le propène qui sont présents dans des concentrations relativement élevées lors de l'étude des précurseurs des pyrocarbones. La figure 2-7 présente les signaux mesurés lors de l'injection de propane à température ambiante à différentes énergies des électrons. Les ions issus de la fragmentation de C_3H_8 , en particulier C_2H_4^+ et C_2H_5^+ , ne peuvent pas être évités même à très faible énergie d'ionisation.

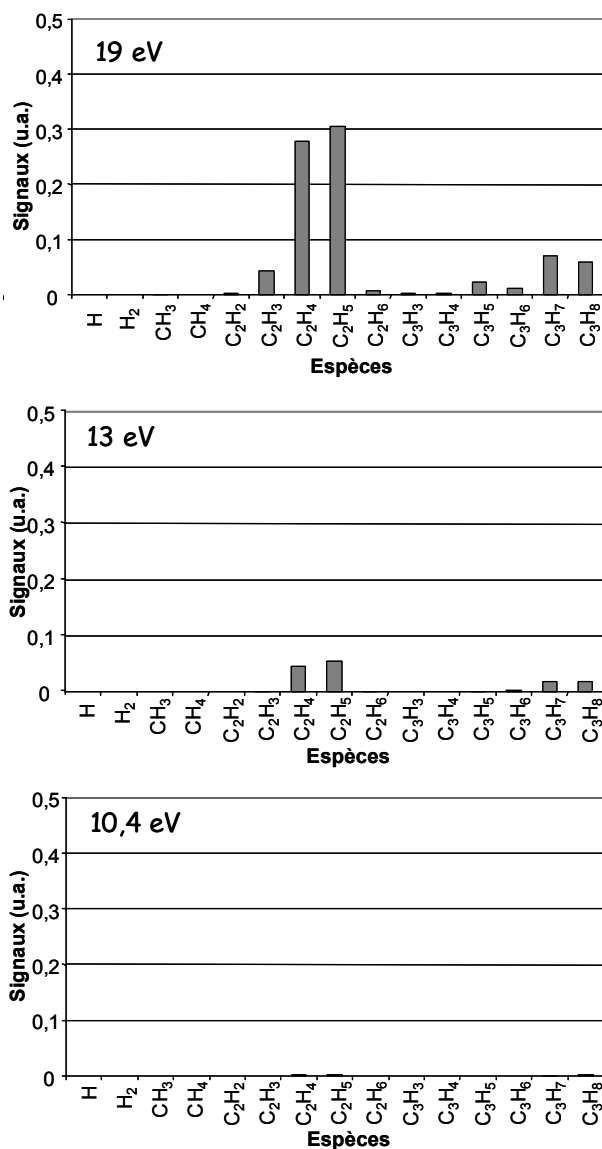


Figure 2-7. Influence de l'énergie des électrons sur la fragmentation du propane à température ambiante.

Ce phénomène de fragmentation devient encore plus important lorsque la température du réacteur augmente comme le montre la figure 2-8 à 600°C pour un mélange 2% C₃H₈-98% He à temps de séjour de $2,5 \cdot 10^{-3}$ s, conditions dans lesquelles le propane aura très peu réagi.

Il apparaît donc qu'une étude sur la formation de C₂H₂, C₂H₃[•], C₂H₄, C₂H₅[•], C₂H₆, C₃H₃[•], C₃H₄[•], C₃H₅[•], C₃H₆ et C₃H₇[•] en fonction de la température et de l'énergie de mesure de ces espèces est nécessaire. Il est possible de suivre le rapport des signaux des espèces C_xH_y issues de la fragmentation et du signal de C₃H₈ en fonction de l'énergie des électrons à une température donnée (figure 2-9).

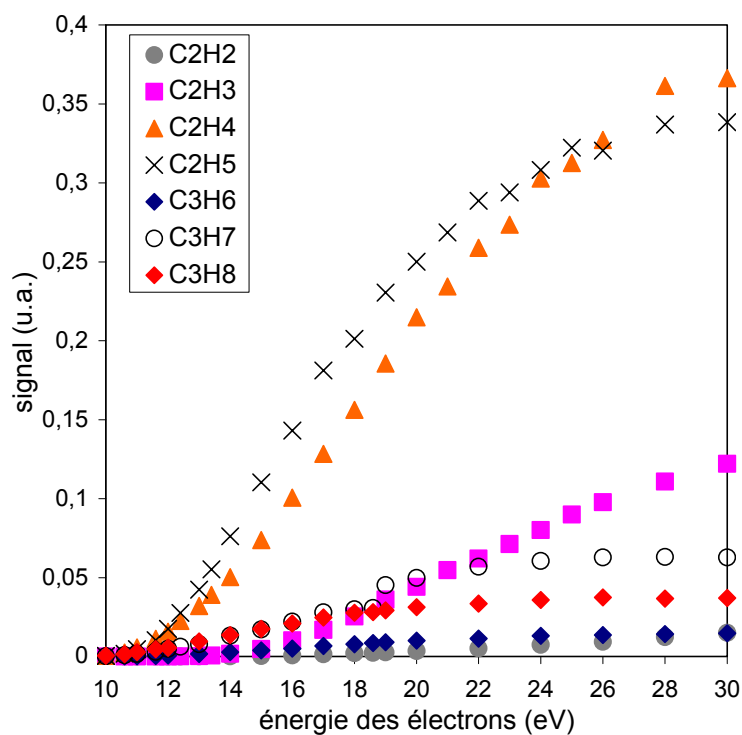


Figure 2-8. Influence de l'énergie des électrons sur le signal du propane à 600°C, 2% C₃H₈-98% He, $t=2,5 \cdot 10^{-3}$ s.

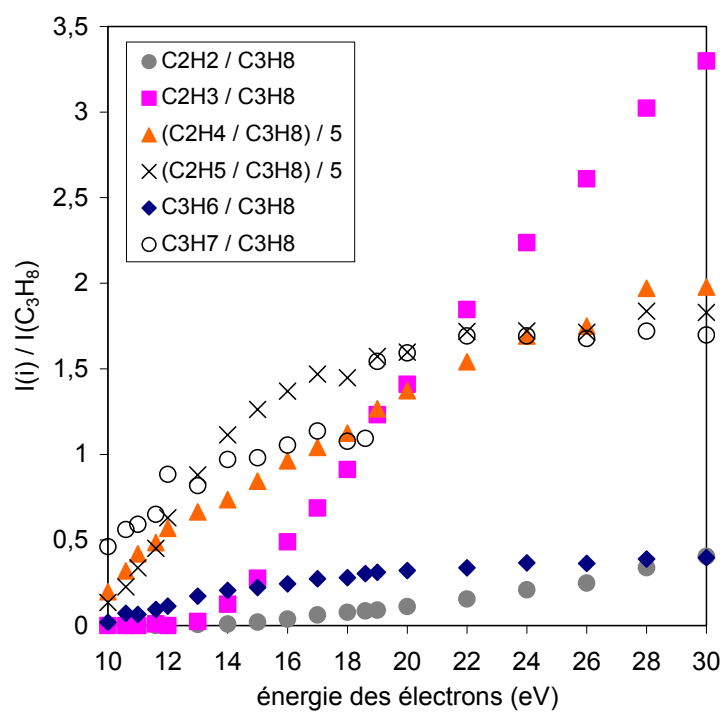


Figure 2-9. Influence de l'énergie des électrons sur les signaux des espèces issues de la fragmentation du propane à 600°C, 2% C₃H₈-98% He, $t=2,5 \cdot 10^{-3}$ s.

De même, à une énergie d'électrons donnée, il est possible de suivre l'influence de la température sur le signal du propane (figure 2-10) ainsi que les espèces issues de la fragmentation de celui-ci (figure 2-11).

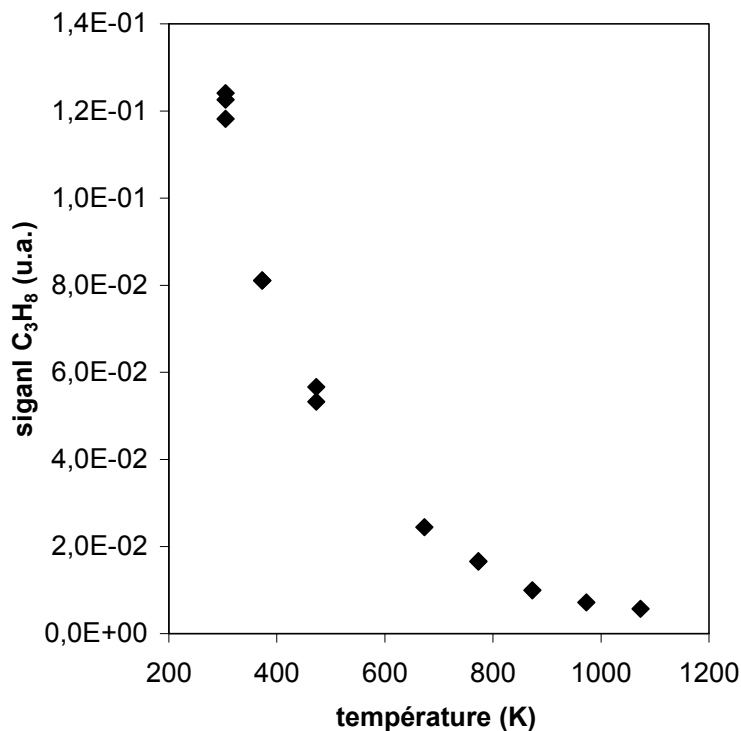


Figure 2-10. Influence de la température sur le signal du propane à 20 eV,
2% C₃H₈-98% He, $t=2,5 \cdot 10^{-3}$ s.

Une extrapolation de l'évolution du rapport $I(i)/I(C_3H_8)$ peut alors être faite à la température d'étude. En effet, il n'est pas possible d'étudier la fragmentation seule de C₃H₈ à 950°C. Il est évident que, bien avant cette température, le propane réagit chimiquement pour mener également à la formation de ces espèces par décomposition thermique.

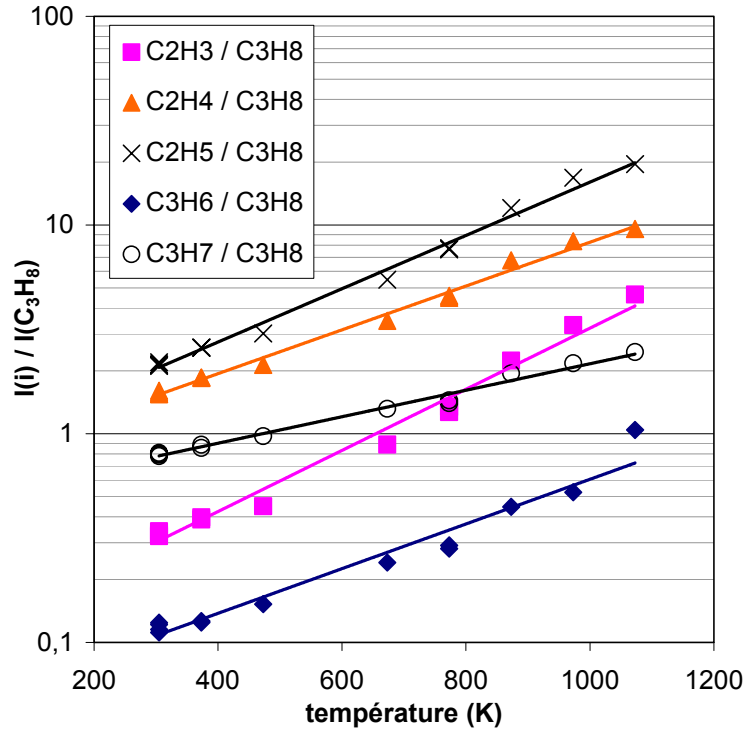


Figure 2-11 . Evolution des rapports des signaux des espèces issues de la fragmentation et du signal du propane en fonction de la température à 20 eV.

En corrélant les deux paramètres (température et énergie des électrons), il est possible de corriger la mesure d'un signal d'une espèce i de masse m de la contribution d'un fragment du propane.

A la température de travail et pour une énergie des électrons de mesure de l'espèce i , $E_{m,i}$, la contribution due à la fragmentation du signal correspond à un rapport noté α :

$$\alpha = \frac{I(C_3H_8 \rightarrow C_xH_y)}{I(C_3H_8)} \Big|_{T, E_m} \quad (II-11)$$

Le signal à la masse m , I_m correspondant à l'espèce C_xH_y , est alors calculé en tenant compte de la contribution du signal dû à la fragmentation de l'espèce j , dans le cas présent C_3H_8 . Le signal dû à la seule contribution à cette énergie est $\alpha \cdot I_{j,Em}$. Nous avons donc le signal de C_xH_y exprimé par :

$$I_{i,Em} = I_m - \alpha \cdot I_{j,Em} \quad (II-12)$$

Les mêmes corrections sont effectuées pour les espèces issues de la fragmentation du propène. Ce sont en effet le propane et le propène qui génèrent le plus d'espèces issues de la fragmentation même à de faibles énergies d'ionisation.

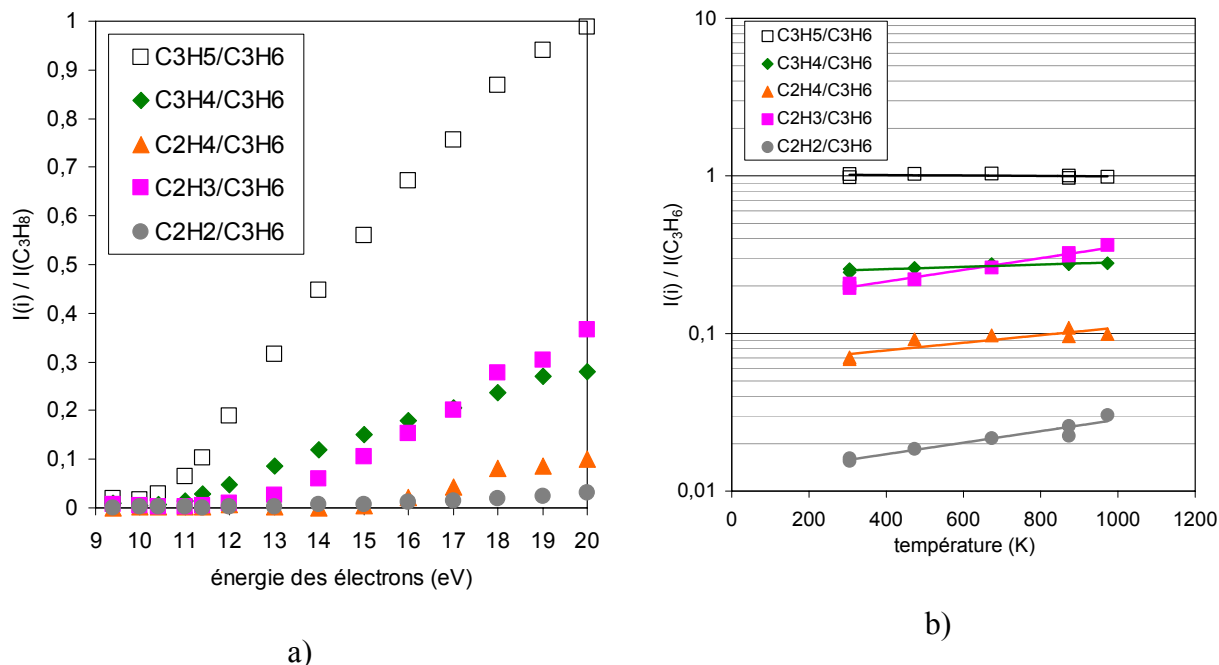


Figure 2-12. a) Influence de l'énergie des électrons sur les signaux des espèces issues de la fragmentation du propène à 600°C. b) Evolution des rapports des signaux des espèces issues de la fragmentation et du signal du propène en fonction de la température à 20 eV.

2.2.2. Espèces de masses molaires voisines

Deux espèces de masses molaires identiques présentes dans le milieu réactionnel ne peuvent être distinguées que si leurs potentiels d'ionisation sont suffisamment différents. Dans ce cas, deux mesures à des énergies d'électrons différentes sont nécessaires pour connaître la contribution de chaque espèce dans le signal mesuré.

Deux espèces A et B de masses identiques ont des potentiels d'ionisation $P.I._A$ et $P.I._B$ avec $P.I._A < P.I._B$.

Une première mesure est effectuée à une énergie d'électrons E_1 telle que $P.I._A < E_1 < P.I._B$ permettant d'obtenir un signal I_{E_1} dû seulement à la contribution de l'espèce A.

Une deuxième mesure est ensuite effectuée à $E_2 > P.I._B$ donnant un signal I_{E2} correspondant à la contribution des deux espèces. Pour déterminer alors la contribution de l'espèce A à E_2 , $I(A)_{E2}$, une variation linéaire du signal en fonction des énergies E_1 et E_2 par rapport au potentiel d'ionisation de l'espèce A est utilisée :

$$I(A)_{E2} = I_{E1} \frac{E_2 - P.I._A}{E_1 - P.I._A} \quad (II-13)$$

Le signal propre de l'espèce B à l'énergie E_2 est alors déduit par différence du signal mesuré à E_2 , I_{E2} , et du signal de A extrapolé à E_2 , $I(A)_{E2}$:

$$I(B)_{E2} = I_{E2} - I(A)_{E2} \quad (II-14)$$

Un exemple d'espèces de même masse molaire est donné figure 2-13 à la masse 40 pour C_3H_4 et Ar lors de l'étude des précurseurs des pyrocarbones.

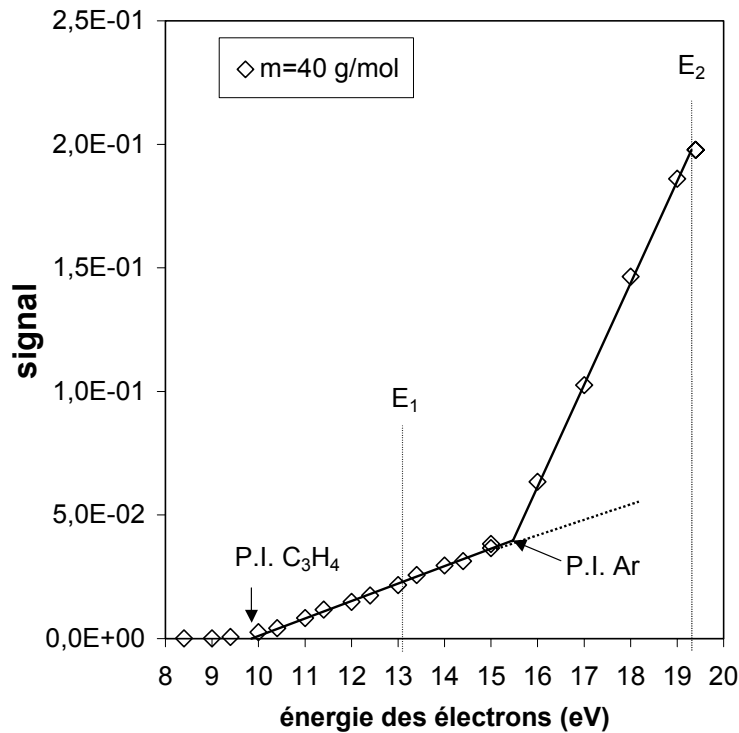


Figure 2-13. Différenciation des espèces de même masse molaire pour Ar et C_3H_4 .

Cette procédure de correction a également été observée pour distinguer les contributions respectives de C_2H_4 et de CO à la masse 28 en PACVD.

2.2.3. Contributions isotopiques

Dans les systèmes réactifs étudiés, ce phénomène existe essentiellement pour les espèces contenant du carbone ou de l'oxygène. En effet, le carbone existe à l'état naturel en ^{13}C pour 1,1 % et l'oxygène pour 0,04 % en ^{17}O et 0,20% en ^{18}O .

Lors de l'analyse d'espèces hydrocarbonées C_nH_m et C_nH_{m+1} de masses molaires M et $M+1$, le composé $^{13}\text{C}\text{C}_{n-1}\text{H}_m$ contribue pour $0,011.n.I_M$ au signal I_{M+1} . Le signal propre de l'espèce C_nH_{m+1} devra alors être calculé à partir de :

$$I(\text{C}_n\text{H}_{m+1}) = I_{M+1} - 0.01.n.I_M \quad (\text{II-15})$$

Cette contribution isotopique a été prise en compte pour l'ensemble des hydrocarbures étudiés lors de ce travail mais aussi à la masse 17 lors de la mesure de $\text{OH}^\bullet$ où il est nécessaire de tenir compte de $^{13}\text{CH}_4$.

3. Dispositifs expérimentaux

Nous décrivons ici les deux réacteurs utilisés lors de ce travail. Le premier pour l'étude des précurseurs de dépôt diamant par un plasma micro-onde et le second pour l'étude des pyrocarbones avec un four thermique.

3.1. Contrôle des débits gazeux

Un point commun existe entre les deux dispositifs expérimentaux : le contrôle des débits. Ils sont contrôlés par différents débitmètres massiques dépendant des gaz utilisés et des domaines de débit.

3.2. Réacteur CVD assisté par plasma

Ce réacteur a été utilisé pour l'étude des précurseurs diamant présentée chapitre 3. Il a été conçu de façon à être aussi proche que possible de celui utilisé par l'équipe « Dépôts Chimiques » du laboratoire pour permettre une bonne corrélation entre l'étude de la phase gazeuse et les dépôts obtenus. Il a été couplé au spectromètre de masse par un montage spécifique au niveau de la bride du cône de prélèvement qui ne modifie pratiquement pas les conditions de génération du plasma par rapport aux conditions utilisées dans le réacteur de dépôt (Aubry *et al.*, 2000, 2001). La figure 2-14 présente le schéma du dispositif expérimental couplé au spectromètre de masse.

Le réacteur est constitué d'un tube en quartz d'un diamètre de 60 mm traversant un guide d'onde rectangulaire connecté à un générateur micro-onde SAIREM d'une puissance de 1,1 kW. Le plasma est généré dans le tube par une décharge électrique provenant de la formation d'ondes électromagnétiques stationnaires d'une fréquence de 2,45 GHz.

Le système de régulation de la pression du réacteur est composé d'une pompe Alactel 2012 permettant d'atteindre un vide primaire de l'ordre de 10^{-2} torr, d'un baratron 0-100 Torr et d'une vanne de régulation automatique.

Le cône de prélèvement en acier inoxydable a un diamètre d'orifice de 150 μm et un angle au sommet de 78° . Il est possible de placer sur le cône différentes pastilles simulant des substrats de dépôt (figure 2-15). La distance entre ces pastilles et la pointe du cône peut être ajustée par modification de l'épaisseur de la pastille afin de représenter l'influence d'une surface sur les espèces présentes dans le milieu réactif. Les pastilles réalisées en molybdène ont un diamètre de 2,4 cm.

Lorsque la pointe du cône affleure la surface de la pastille, l'épaisseur de la pastille est de 7 mm. Au-delà d'une distance orifice du cône-substrat de 2,5 mm la température atteinte à l'extrémité du cône devient trop élevée (supérieure à 1300°C) ce qui conduit à une obturation rapide du cône par des dépôts de carbone pour certaines conditions expérimentales empêchant alors toute analyse.

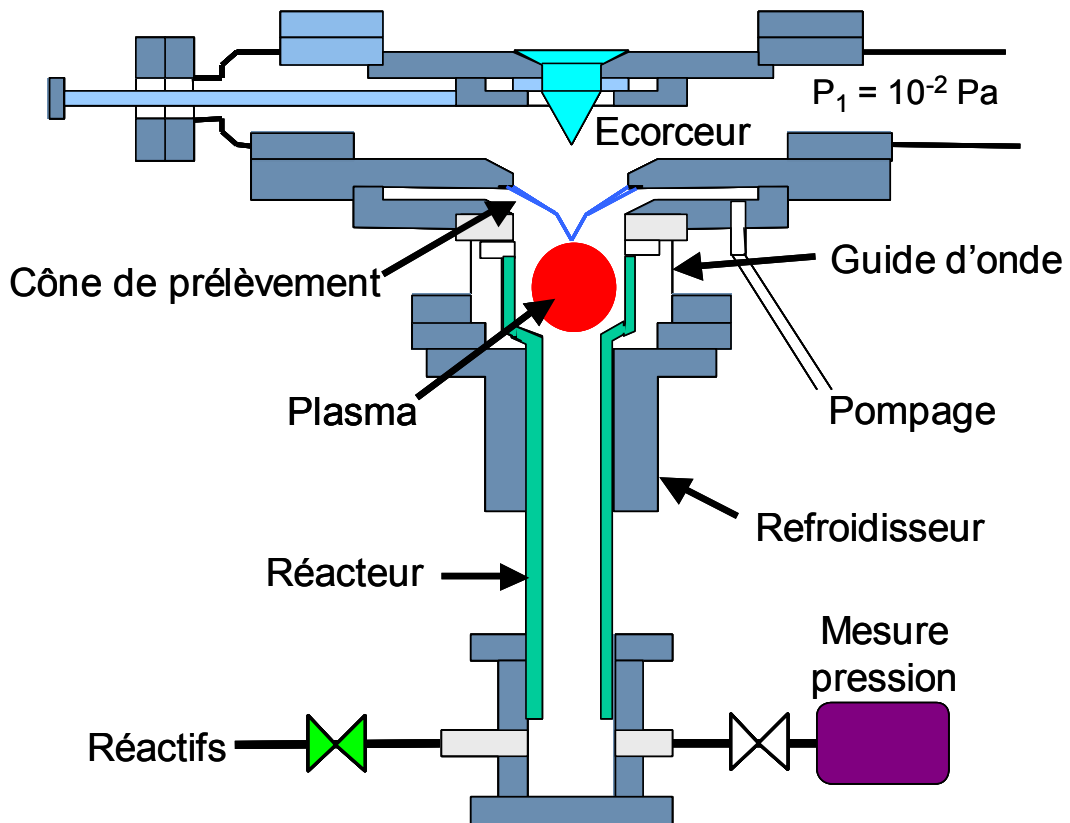


Figure 2-14. Réacteur PACVD couplé au spectromètre de masse.

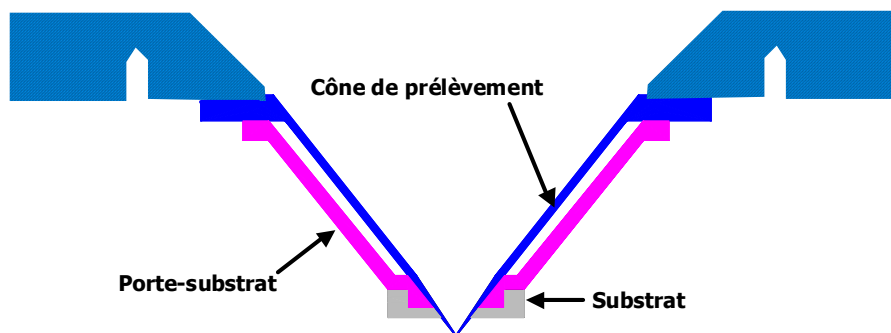


Figure 2-15. Schéma d'un substrat Mo monté sur le cône de prélèvement.

3.3. Réacteur d'étude des précurseurs de pyrocarbone

3.3.1. Description du réacteur

Le réacteur a été spécialement conçu et mis au point pour ce travail. Il est constitué d'un tube en quartz de diamètre intérieur 56 mm. Ce tube est introduit dans un four réalisé en

disposant 4 circuits de chauffage sur un tube céramique de 63 mm de diamètre intérieur et de longueur totale 488 mm. Les chauffages sont réalisés avec des résistances en kanthal A1 de diamètre 2 mm. Le tableau 2-2 précise les caractéristiques de chaque zone de chauffage.

Zone	Longueur mm	Résistance Ω	Puissance maximale W
1	110	4,5	780
2	140	4,2	620
3	70	2,6	800
4	60	2,5	540

Tableau 2-2. Propriétés des fours du réacteur.

L'ensemble réacteur + four est placé dans une enceinte sous vide afin de diminuer la distance entre la sortie du réacteur et le spectromètre de masse et de limiter ainsi les pertes de chaleur en sortie du réacteur. Chaque zone est régulée électroniquement grâce à un thermocouple K. Les fours étant placés directement dans l'enceinte basse pression, des précautions ont été prises pour éviter les claquages pouvant intervenir entre les bobinages électriques à faible pression (environ 15 torrs) comme le montrent les courbes de Paschen présentées figure 2-16.

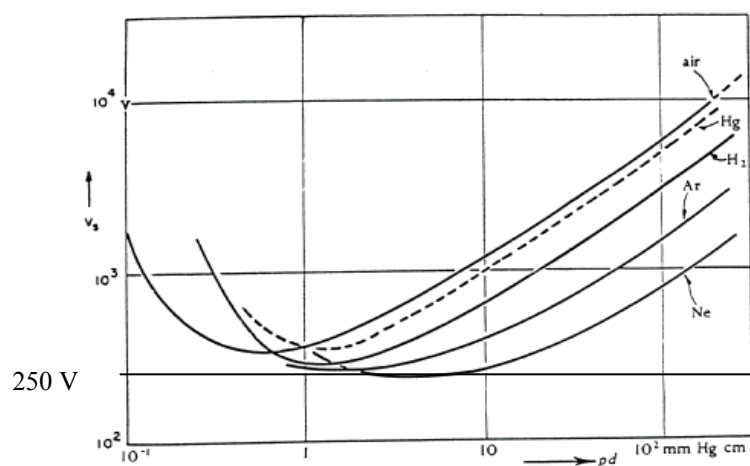


Figure 2-16. Courbes de Paschen pour différents gaz. Tension de claquage en fonction du produit distance des électrodes – pression en mmHg.cm (Von Engel, 1965).

Le gaz précurseur (propane) est injecté à l'aide d'une canne mobile notée canne d'injection. La mobilité de la canne permet de modifier les temps de séjour au sein du réacteur en conservant les débits des gaz injectés. La géométrie de la sortie de la canne a été étudiée pour homogénéiser le milieu réactif par une injection radiale des gaz. Ce dispositif d'injection du propane est assimilable à un piston mobile dans le réacteur. La température élevée interdit la présence de joint et le piston n'est pas parfaitement jointif avec les parois du réacteur. Pour limiter la diffusion du propane et des produits dans l'espace mort situé en amont du piston un balayage par un débit d'argon pur représentant 10% en volume du débit total injecté est effectué. Ce débit d'argon sert également de référence interne du mélange réactionnel dans les conditions d'étude. Le diamètre du capillaire de la canne d'injection est de 3 mm, la longueur totale de la canne est de 540 mm. Un second gaz inerte, N_2 , est injecté dans les parties basses des fours pour assurer une protection des alimentations électriques contre le dépôt de carbone.

Le cône de prélèvement utilisé est en quartz, il présente un angle au sommet de 78° et un orifice de 150 μm de diamètre. Il est situé en sortie du réacteur, néanmoins la pointe du cône est placée 23 mm à l'intérieur du réacteur. Comme nous le verrons lors de la description du profil thermique dans le four, nous avons placé à l'intérieur du cône de prélèvement un second cône en quartz, noté cône chauffant. Sur la paroi extérieure de ce dernier, une entaille spiralée permet de bobiner une résistance chauffante (fil de tantale de 0,5 mm de diamètre et de résistance de 0,9 Ω alimenté sous 48 V). Un thermocouple de régulation permet de contrôler la température du cône chauffant jusqu'à $920^\circ C$. De plus, un réflecteur conique en clinquant d'inox de 0,05 mm d'épaisseur est placé à l'intérieur de cône chauffant pour limiter les pertes par rayonnement.

Sur la partie terminale du cône de prélèvement décrit ci-dessus, il est possible de placer différents substrats (solides ou poreux) afin d'étudier l'influence d'une surface sur les espèces présentes au sein du milieu réactionnel. Ces substrats sont mis en place sur des porte-substrats tenus en place par 4 fils Nickel-chrome (diamètre 0,15 mm) fixés à la bride sur laquelle est placé le cône de prélèvement. Nous avons aussi pu placer le cône derrière une préforme graphite prédensifiée par SNECMA afin de simuler la diffusion des gaz au travers d'une préforme fibreuse et de suivre leur évolution.

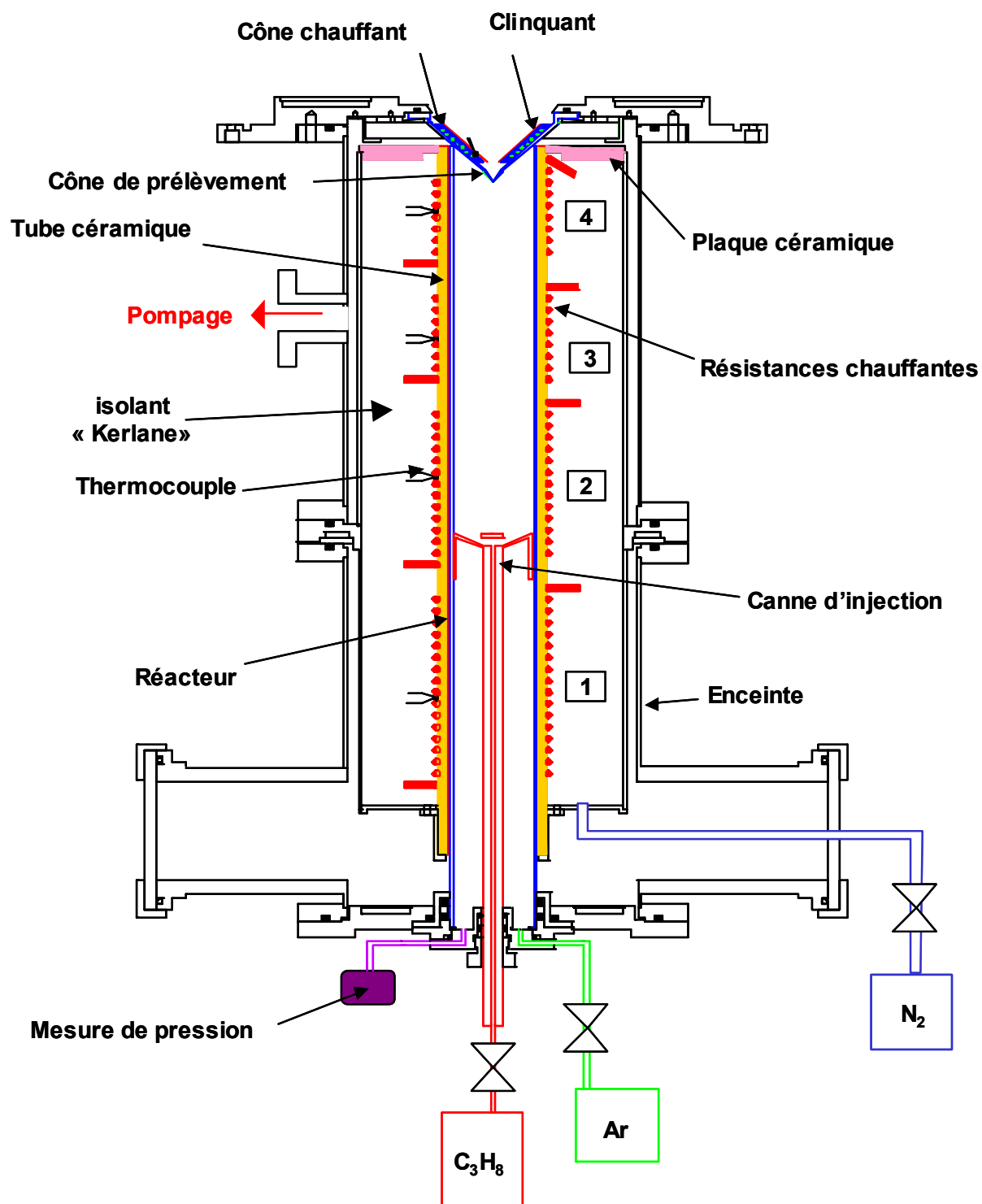


Figure 2-17. Réacteur d'étude pour les précurseurs du pyrocarbone couplé au spectromètre de masse.

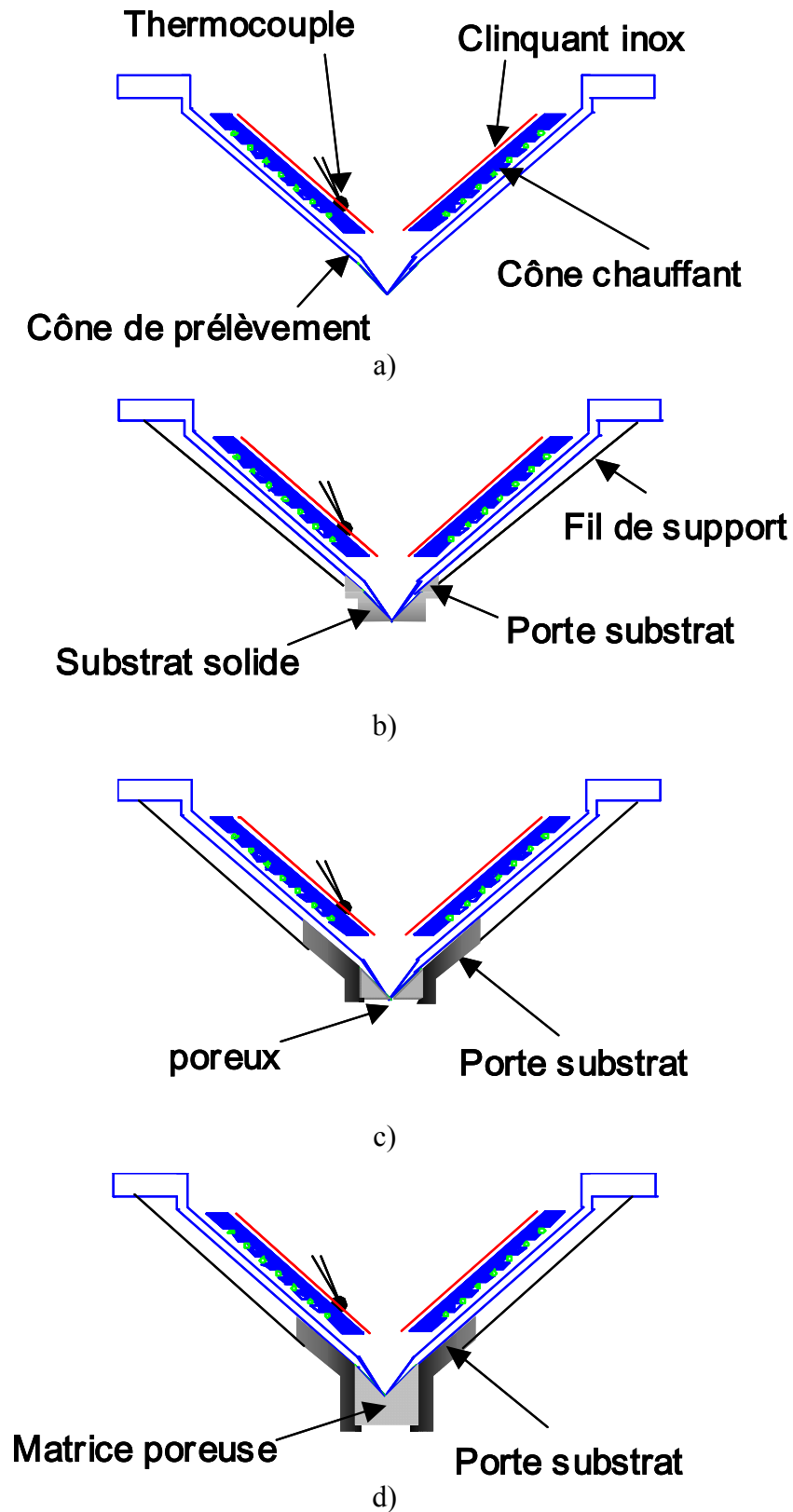


Figure 2-18. Schémas des différentes configurations du cône de prélèvement utilisées :

- a) cône mince, b) cône avec substrat solide graphite, c) cône avec substrat poreux
- et d) cône placé en aval d'une préforme fibreuse prédensifiée.

Nous avons au cours de notre étude effectué également deux expériences de dépôt sur des fibres de carbone afin de contrôler la nature du pyrocarbone déposé et de caler notre dispositif expérimental par rapport à celui utilisé au LCTS. Pour cela, nous avons effectué des dépôts directement dans le réacteur d'étude en disposant à la pointe du cône une matrice graphite maintenant en place une mèche de quelques fibres de carbone.

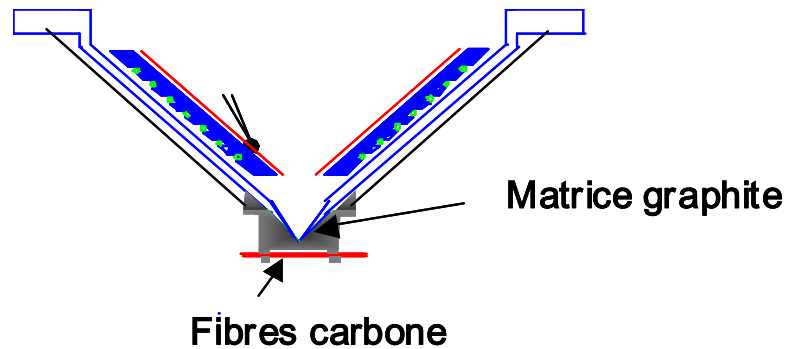


Figure 2-19. Dispositif expérimental de dépôts de pyrocarbones.

3.3.2. Mise au point du réacteur

3.3.2.a. Profils thermiques

L'étude des profils thermiques s'est effectuée en deux étapes. La première a consisté à étudier les profils thermiques à l'entrée du réacteur hors couplage avec le spectromètre de masse. La seconde étape, avec le four installé sous le spectromètre de masse, a été de minimiser l'abaissement de température observé en sortie du réacteur au niveau du cône de prélèvement.

Les profils thermiques dans le réacteur ont été mesurés avec un thermocouple Pt/Pt-Rh placé dans un tube de quartz de diamètre 3 mm. L'ensemble est introduit dans une canne d'injection similaire à celle utilisée pour l'injection des gaz avec la présence d'un orifice axial permettant de faire passer le thermocouple jusqu'à la pointe du cône.

- Mise en chauffe du réactif

Cette étude a été menée hors couplage au spectromètre de masse et sans le cône de prélèvement en sortie du four, mais en présence de la bride supportant le cône et permettant de coupler par la suite le four au spectromètre de masse. La figure 2-20 présente les profils de température à l'intérieur du réacteur pour deux positions de la canne. Sur les profils thermiques obtenus, nous avons reporté la longueur de la zone théoriquement chauffée et la zone de montée en température à l'entrée du four (zone de préchauffage). Le zéro représente l'entrée dans la zone chauffée, un espace existe entre l'extrémité du tube céramique et le début du bobinage. Une diminution de température en sortie du four est constatée et elle sera détaillée ultérieurement.

Dans cette étude, nous avons modifié la distance entre la position de la canne d'injection dans laquelle passe le thermocouple et la bride de support du cône. Deux distances correspondant à deux temps de séjour très différents ont été étudiées : 385 et 135 mm. Pour obtenir l'ensemble du profil thermique, la température a également été mesurée à l'intérieur de la canne d'injection. Nous n'avons pas observé de différences sur les profils thermiques avec la position de la canne d'injection. La zone de préchauffage à l'entrée du four est de 100 mm environ. Une fois que les gaz sont chauffés, ils restent à température isotherme (à $\pm 10^\circ\text{C}$) sur 280 mm jusqu'à 80 mm de la bride de sortie.

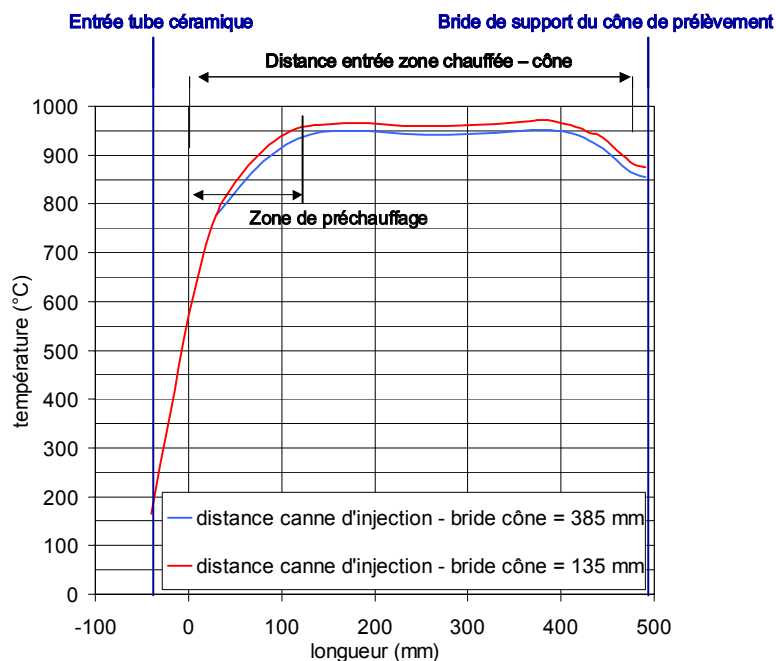


Figure 2-20. Profil de température dans le four non couplé au spectromètre de masse sous 2 kPa d'argon.

- Couplage avec le spectromètre de masse

Le profil de température dans les parties basses du four étant établi, nous avons couplé le réacteur au spectromètre de masse. Nous avons observé une baisse de température en sortie du réacteur en présence du cône de prélèvement (figure 2-21). Pour des profils à 1000°C, cette baisse est de l'ordre de 60°C sur les 40 derniers mm du four ce qui représente une longueur isotherme de 300 mm hors zone de préchauffage. Des modifications ont alors été apportées à l'intérieur du cône de prélèvement avec la mise en place d'un cône chauffant et d'un clinquant inox comme décrit précédemment. Ce dispositif expérimental nous a permis d'améliorer fortement le profil thermique et d'obtenir une diminution négligeable de la température au niveau du cône de prélèvement : -10°C par rapport à la température dans la zone isotherme. Nous obtenons ainsi une longueur totale isotherme portée à 330 mm environ à partir de la fin de la zone de préchauffage jusqu'à la pointe du cône (figure 2-22).

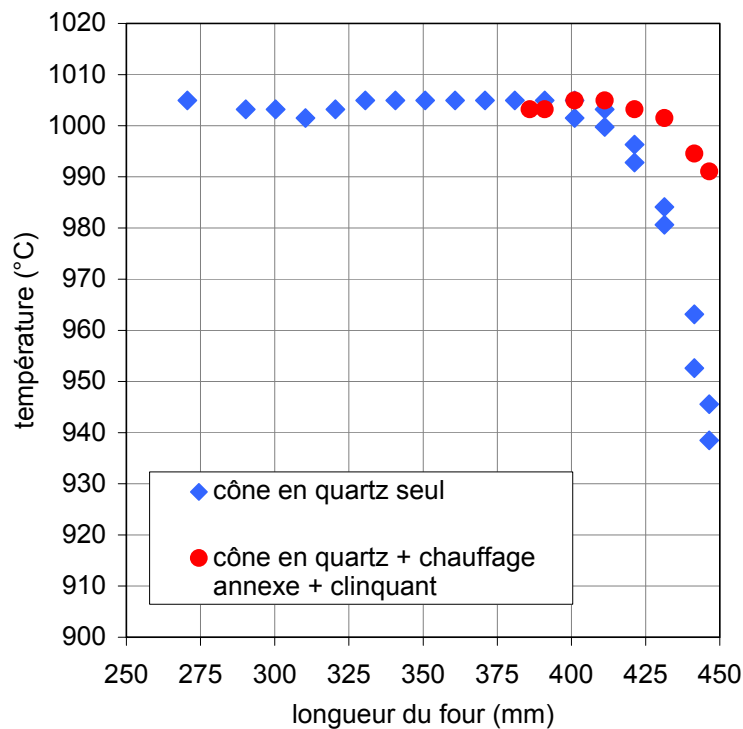


Figure 2-21. Profil thermique à 1000°C en sortie du réacteur.

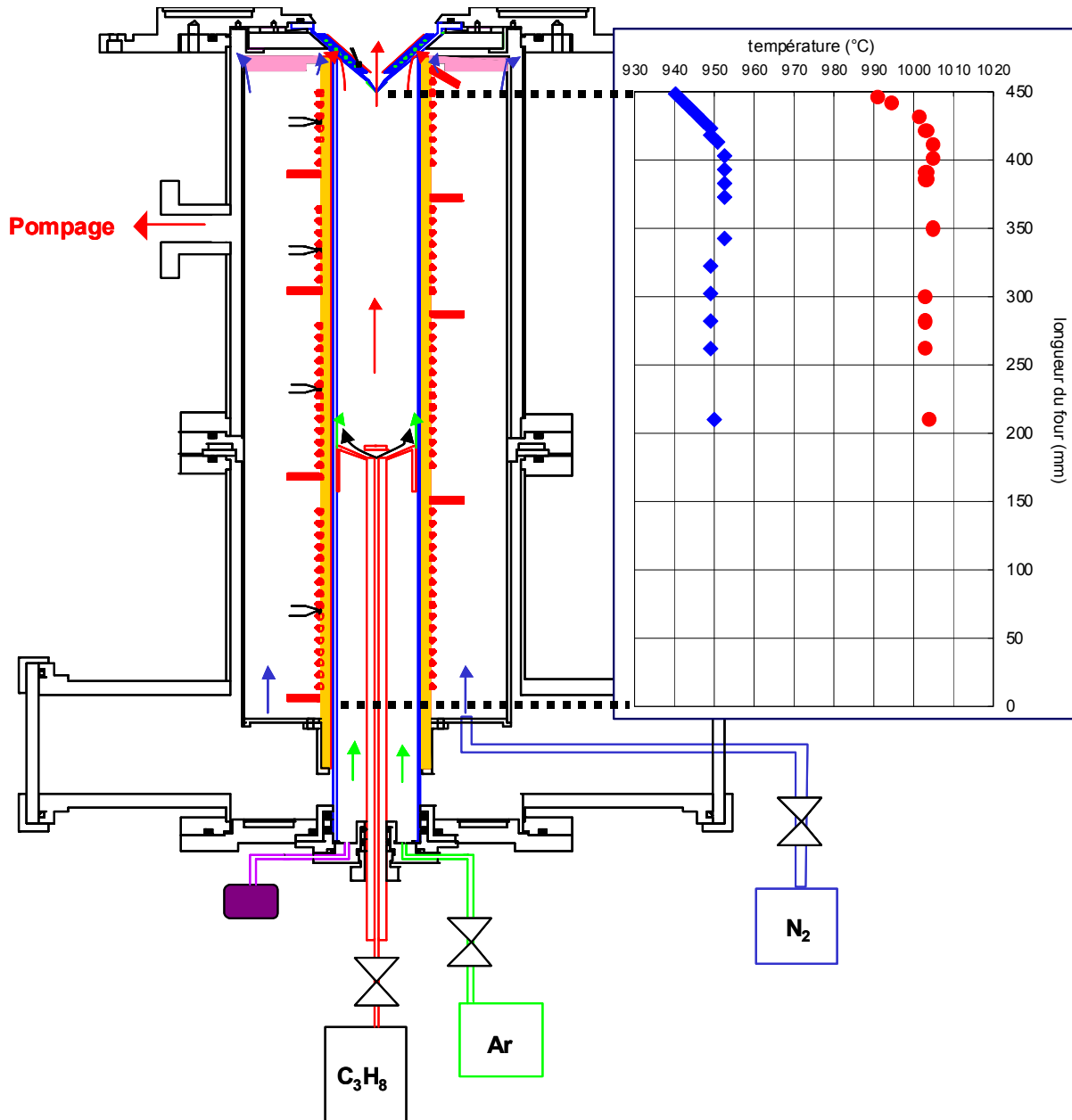


Figure 2-22. profils thermiques finaux à 950°C et à 1000°C avec couplage du réacteur au spectromètre de masse.

- Temps de séjour dans la canne d'injection

Le temps de séjour des gaz dans le capillaire de la canne d'injection reste faible par rapport au temps de séjour total même pour une distance entre le point d'injection et le cône, $d_{\text{inject.}}$, réduite. Les temps de séjour dans chaque partie du réacteur peuvent être estimés à partir des relations suivantes :

- Temps de séjour dans la zone de préchauffage dans la canne d'injection :

$$t_{\text{préchauff.}} = \frac{\pi \cdot R_{\text{cap.}}^2 \cdot (d_{\text{préchauff.}})}{D_0} \cdot \frac{2 \cdot T_0}{(T_0 + T_r)} \cdot \frac{P_r}{P_0} \quad (\text{II-16})$$

- Temps de séjour dans la zone isotherme avant la sortie de la canne d'injection :

$$t_{\text{zicap.}} = \frac{\pi \cdot R_{\text{cap.}}^2 \cdot (d_{\text{zicap.}})}{D_0} \cdot \frac{T_0}{T_r} \cdot \frac{P_r}{P_0} \quad (\text{II-17})$$

- Temps de séjour dans le réacteur, après l'injection :

$$t_r = \frac{\pi \cdot R_r^2 \cdot (d_{\text{inject.}})}{D_0} \cdot \frac{T_0}{T_r} \cdot \frac{P_r}{P_0} \quad (\text{II-18})$$

avec $R_{\text{cap.}}$: le rayon du capillaire de la canne d'injection (1,5 mm) ;

R_r : le rayon du réacteur (28 mm) ;

$d_{\text{préchauff.}}$: la longueur de la zone de préchauffage (environ 100 mm) ;

$d_{\text{zicap.}}$: la longueur de zone isotherme où les gaz sont dans le capillaire ;

$d_{\text{inject.}}$: la distance entre la sortie de la canne d'injection et le point de prélèvement ;

D_0 : le débit des gaz dans les conditions normales de température et de pression (T_0, P_0) ;

T_r, P_r : température et pression dans les conditions de travail dans le réacteur.

Le rapport du temps de séjour des gaz dans le réacteur après l'injection sur le temps de séjour total s'exprime indépendamment du débit des gaz :

$$\frac{t_r}{t_r + t_{\text{préchauff.}} + t_{\text{zicap.}}} = \frac{\frac{R_r^2 \cdot (d_{\text{inject.}})}{T_r}}{R_{\text{cap.}}^2 \cdot \left(\frac{2 \cdot d_{\text{préchauff.}}}{T_0 + T_r} + \frac{d_{\text{zicap.}}}{T_r} \right) + \frac{R_r^2 \cdot (d_{\text{inject.}})}{T_r}} \quad (\text{II-19})$$

Pour une distance d'injection de 50 mm, le temps de séjour dans la zone isotherme après injection représente plus de 97% du temps de séjour total. Pour une distance de

200 mm, le temps de séjour dans le milieu réactionnel représente plus de 99% du temps de séjour global dans le réacteur.

3.3.2.b. Influence de la position de la canne sur l'intensité des signaux mesurés

Nous avons suivi l'évolution de l'intensité des signaux mesurés lors de l'injection de propane à différentes distances entre la sortie de la canne d'injection et le cône de prélèvement pour des temps de séjours maintenus constants par variation des débits des gaz.

Cette étude a été menée à 800°C, température à laquelle la réactivité du propane est faible, et à deux temps de séjour, 0,2s et 1s, avec des mélanges C_3H_8/Ar similaires à ceux étudiés dans notre travail à 950°C et 1000°C. Les intensités des signaux peuvent résulter de la fragmentation et/ou de la décomposition de différentes espèces comme le propane et le propène par exemple. Les figures 2-23 a) et 2-24 a) présentent les intensités mesurées à trois positions de canne d'injection. Les intensités normalisées par rapport à la position la plus éloignée (200 mm à 0,2s et 260 mm à 1s) sont reportées figures 2-23 b) et 2-24 b).

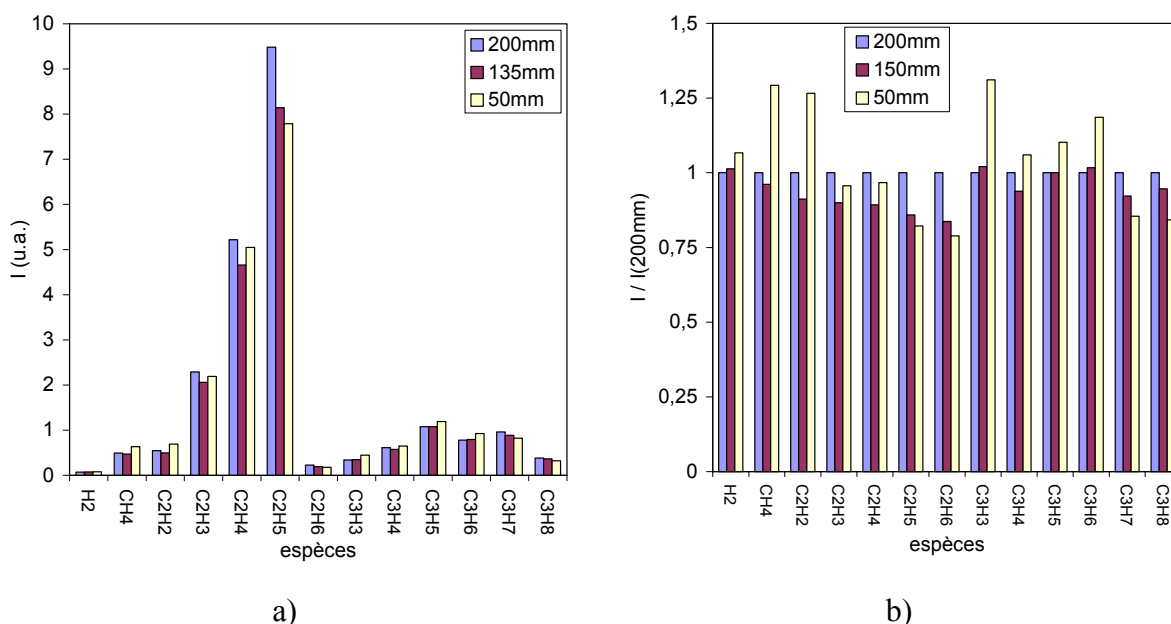


Figure 2-23. Influence de la distance entre le point d'injection du propane et le cône de prélèvement pour un temps de séjour de 0,2 s, 800°C, 19,4 eV : a) sur les signaux d'une espèce et b) sur le rapport des signaux d'une espèce à une distance et à la position 200 mm.

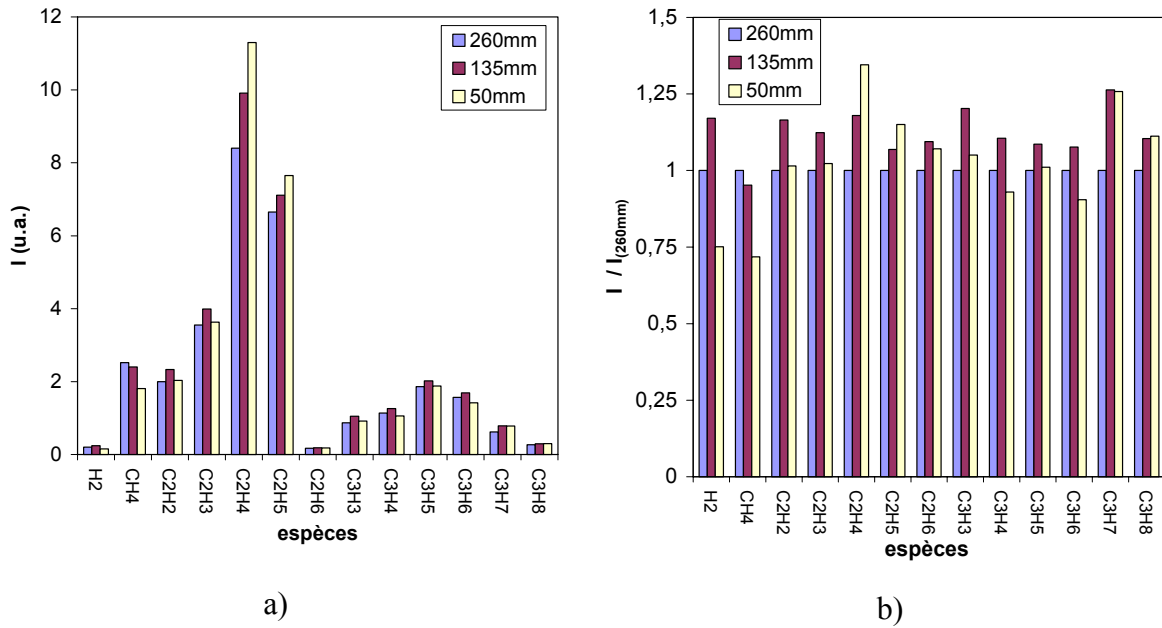


Figure 2-24. Influence de la distance entre le point d'injection du propane et le cône de prélèvement pour un temps de séjour de 1 s, 800°C , 19,4 eV : a) sur les signaux d'une espèce et b) sur le rapport des signaux d'une espèce à une distance et à la position 260 mm.

Des variations supérieures à l'incertitude de mesure (d'environ $\pm 10\%$) peuvent être notées pour des temps de séjour identiques mais à des positions différentes de la canne d'introduction. Ces effets sont plus particulièrement marqués pour le plus faible temps de séjour. A 0,2 s nous pouvons observer une faible diminution du signal du propane quand la distance canne-cône diminue traduisant une augmentation de la conversion de cette espèce. Dans le même temps, les principaux produits de la conversion du propane augmentent (CH₄, C₂H₂, C₃H₆).

Pour un temps de séjour de 1s, nous observons des variations marquées essentiellement pour H₂, CH₄ et C₂H₄ qui diminuent avec la distance malgré des signaux stables pour C₃H₈ et C₃H₆. Pour les autres espèces nous n'observons que peu de variations.

Plusieurs influences doivent être prises en compte pour expliquer ces évolutions :

- un temps de séjour différent dans la zone chauffée de la canne d'introduction du propane. Si on considère les rapports entre les volumes du réacteur et du capillaire de la canne d'introduction, nous obtenons des rapports d'environ 75,

300 et 600 respectivement lorsqu'on éloigne la canne d'introduction. Ceci conduit à des temps de séjour dans cette canne de l'ordre de 3 ms, < 1 ms et 0,3 ms ;

- une différence dans la mise en température du réactif peut être envisagée au moment de l'introduction dans le réacteur ;
- une influence de la cinétique hétérogène par dépôt possible dans la canne d'introduction ;
- les gradients de composition dans le réacteur sont différents, ce qui conduit à une vitesse de diffusion différente.

Les trois premières influences détaillées ici sont présentes lors de la diminution du temps de séjour dans la canne d'injection conduisant à une diminution de la conversion du propane, observée pour le plus faible temps de séjour. La diffusion, quand à elle, joue un rôle pour les faibles distances entre la sortie de la canne et le cône de prélèvement car les gradients de fractions molaires sont dans ce cas plus importants et la vitesse d'écoulement plus faible. Lors de l'augmentation du temps de séjour au sein du réacteur, les trois premiers effets jouent un rôle plus faible sur l'évolution des signaux avec la distance. En revanche, l'effet de la diffusion augmente car la vitesse d'écoulement est diminuée par rapport aux plus faibles temps de séjour. Cet effet va conduire à une diminution de la concentration en produits légers tels que H_2 et CH_4 qui pourront contre-diffuser rapidement.

D'après ces résultats, plusieurs conclusions sur le fonctionnement du réacteur et particulièrement sur l'injection des gaz et la distance entre le point d'injection et l'orifice du cône de prélèvement peuvent être déduites. Les positions de la canne d'injection trop proches du cône de prélèvement doivent être évitées et le temps de préchauffage dans la canne d'injection doit être contrôlé avec soin. Le respect de ces conditions permettra d'utiliser le réacteur mis au point à différents temps de séjour de la phase gazeuse par variation des débits de gaz et/ou par variation de la distance entre le point d'injection et le cône de prélèvement.

4. Calcul des fractions molaires

4.1. Calibration du spectromètre de masse

Un étalonnage direct des espèces stables est réalisé dans un premier temps afin de calibrer la technique d'analyse associant un prélèvement par faisceau moléculaire à la spectrométrie de masse. Les espèces labiles sont pour leur part calibrées par référence avec les espèces stables de masse molaire voisine.

L'intensité du signal mesuré pour une espèce i est fonction du flux molaire de l'espèce, F_i , qui traverse l'orifice de prélèvement et d'un ensemble de paramètres qui caractérisent l'efficacité de la mesure :

$$I_i = F_{Ci} \cdot F_i \quad (\text{II-20})$$

F_{Ci} est un facteur de calibration qui intègre les paramètres suivants :

- efficacité du processus d'ionisation dans la source du spectromètre de masse ;
- efficacité de la focalisation des ions dans le quadripôle ;
- gain du détecteur, G_d ;
- variation journalière, V_j .

Nous avons regroupé dans un paramètre Q_i , désigné par section efficace d'ionisation, les variations dues aux efficacités des étapes d'ionisation et de focalisation des ions pour l'espèce i . Nous obtenons donc l'expression suivante pour le facteur de calibration :

$$F_{Ci} = Q_i \cdot G_d \cdot V_j \quad (\text{II-21})$$

Le facteur V_j qui prend en compte les fluctuations de l'électronique est déterminé en mesurant chaque jour le signal d'un jet moléculaire d'argon pur, dans des conditions de pression et d'énergie de mesure identiques :

$$V_j = \frac{I_{Ar,j}}{I_{Ar,ref}} \bigg|_{19,4\text{eV}} \quad (\text{II-22})$$

avec $I_{Ar,j}$ le signal d'argon mesuré le jour j et $I_{Ar,ref}$, le signal d'argon mesuré lors de la calibration du spectromètre de masse.

4.1.1. Mesure de Q_i

Une première partie du travail de calibration a consisté à mesurer pour des gaz purs et à température ambiante le paramètre $Q_{i,Tamb}$. Les lois d'écoulement à travers un orifice sonique prédisent que le flux molaire pour un gaz pur est inversement proportionnel à $M_i^{1/2}$ et proportionnel à P , avec M_i : masse molaire de l'espèce i et P : pression en amont de l'orifice de prélèvement.

$$F_i = K_i \cdot \frac{P}{\sqrt{M_i}} \quad (II-23)$$

Les équations II-20 et II-23 conduisent à la relation II-24 pour le calcul des sections efficaces à température ambiante :

$$Q_{i,Tamb} = \frac{I_i}{Gd \cdot V_j} \cdot \frac{1}{K_i} \cdot \frac{\sqrt{M_i}}{P} \quad (II-24)$$

Les figures 2-25 et 2-26 représentent l'évolution de $\frac{I_i}{Gd \cdot V_j} \cdot \frac{\sqrt{M_i}}{P}$ en fonction de la pression dans le réacteur pour les espèces étalonnées à 19,4 eV.

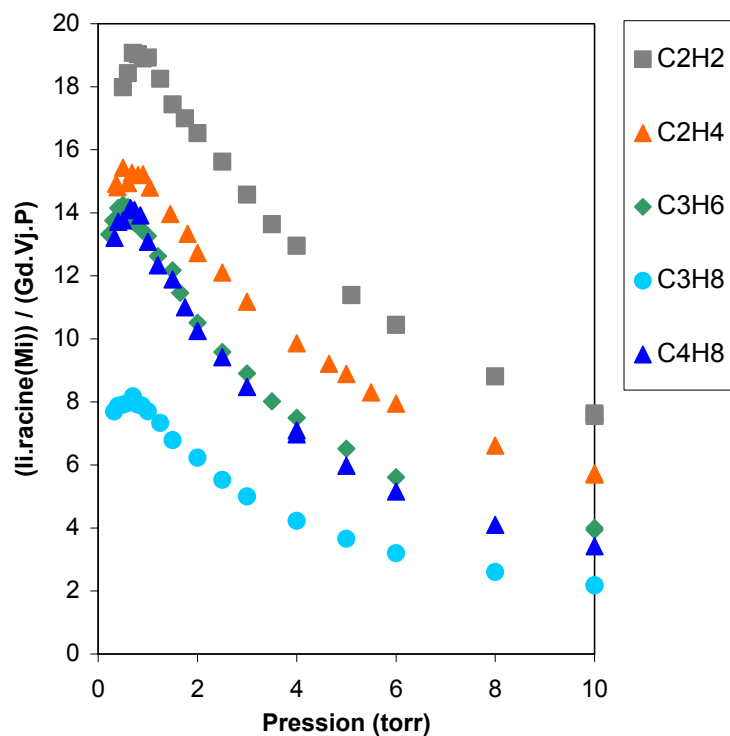


Figure 2-25. Mesure de $Q_{i,Tamb}$ à 19,4 eV en fonction de la pression.

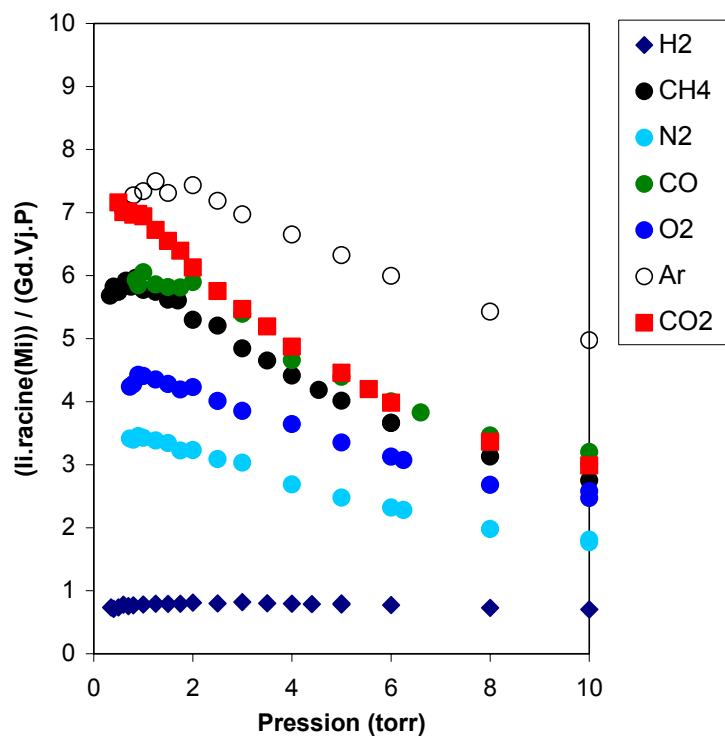


Figure 2-26. Mesure de $Q_{i,Tamb}$ à 19,4 eV en fonction de la pression.

Nous constatons qu'à l'exception des très basses pressions et de l'hydrogène, une diminution de la section efficace d'ionisation est observée lorsque la pression augmente. Le facteur K_i n'est donc pas indépendant de la pression et nous avons cherché à préciser la nature de la relation entre K_i et P .

En adoptant pour définition de $Q_{i,Tamb}$ l'expression :

$$Q_{i,Tamb} = \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{I_i \cdot \sqrt{M_i}}{Gd \cdot V_j \cdot P} \right) \quad (II-25)$$

nous avons calculé pour chaque pression une valeur de K_i :

$$K_i = \frac{1}{Q_{i,Tamb}} \cdot \frac{I_i}{Gd \cdot V_j} \cdot \frac{\sqrt{M_i}}{P} \quad (II-26)$$

Une variation linéaire de pente a_i est obtenue lorsque $1/K_i$ est porté en fonction de la pression (figures 2-27 à 2-29).

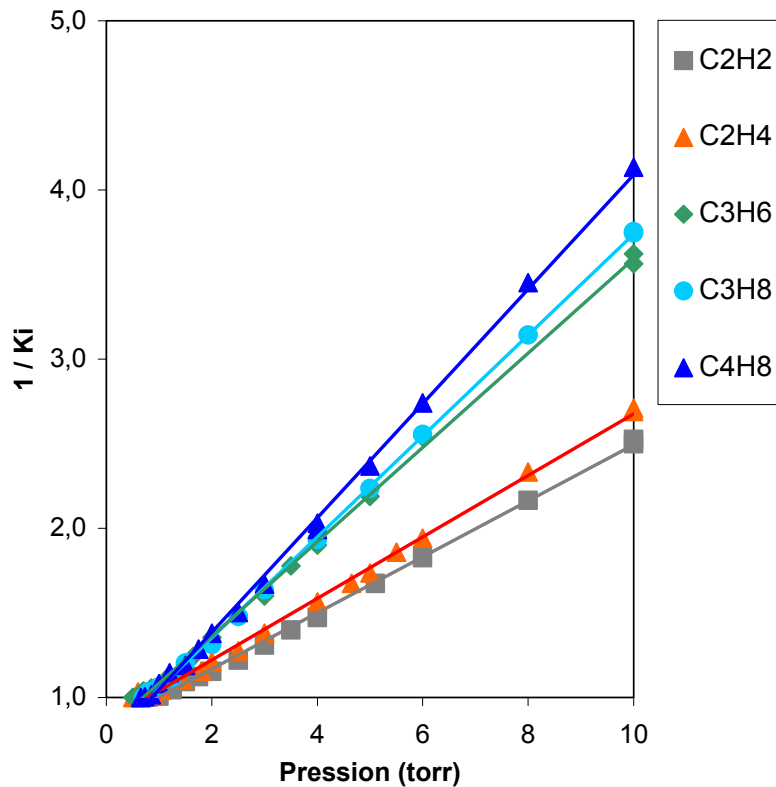


Figure 2-27. $1/K_i$ en fonction de la pression.

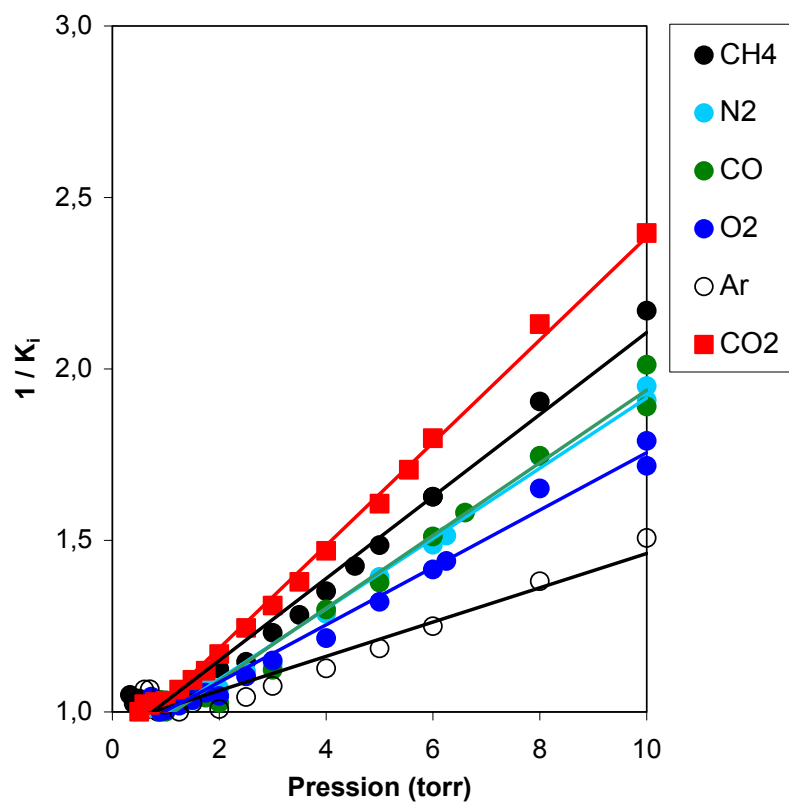


Figure 2-28. $1/K_i$ en fonction de la pression.

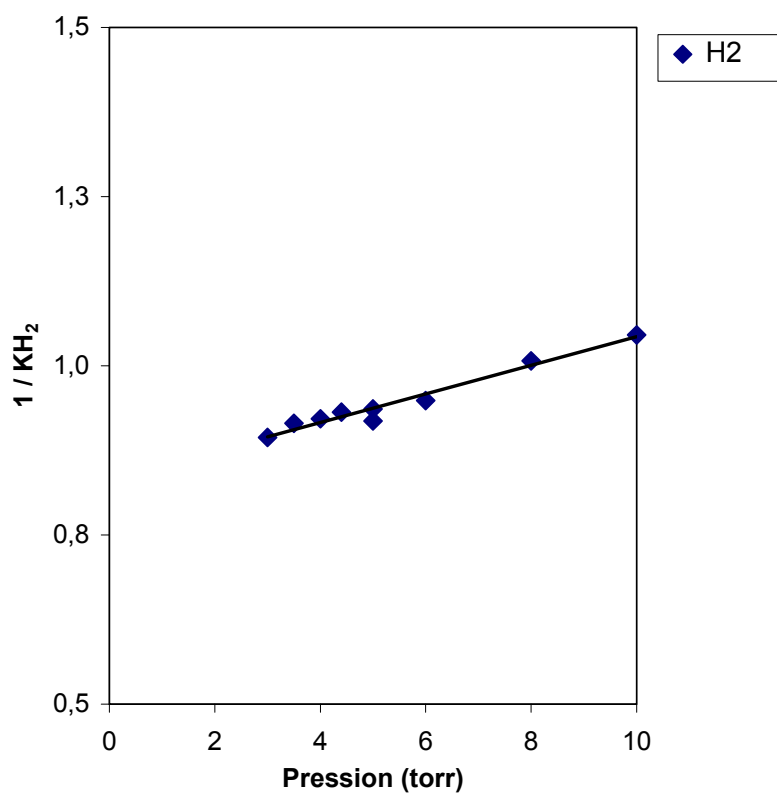


Figure 2-29. $1/K_{H_2}$ en fonction de la pression.

Ces figures montrent que les pentes a_i dépendent de l'espèce i . Plus précisément, a_i varie linéairement avec le carré du diamètre moléculaire des espèces, σ_i^2 , comme le montre la figure II-30.

espèces	a_i	$\sigma_i^2 (10^{-20} \text{ m}^2)$
H ₂	0,021	7,23
CH ₄	0,119	13,84
C ₂ H ₂	0,165	16,65
C ₂ H ₄	0,182	16,56
CO	0,106	13,18
N ₂	0,103	13,18
O ₂	0,084	11,42
Ar	0,059	11,22
C ₃ H ₆	0,279	23,52
C ₃ H ₈	0,298	25,60
CO ₂	0,150	14,21
C ₄ H ₈	0,338	28,52

Tableau 2-4. Valeurs des pentes de $1/K_i$ en fonction de la pression pour les espèces i .

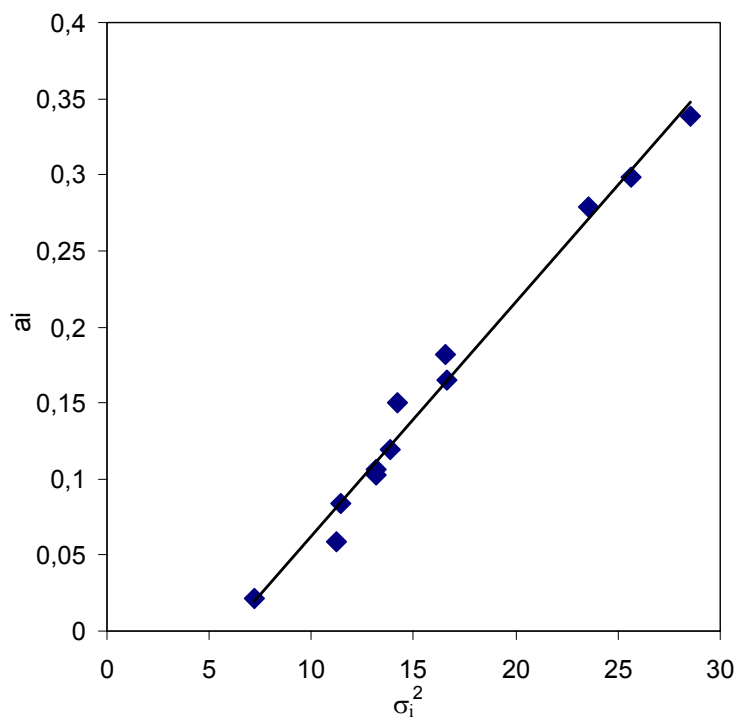


Figure 2-30. Evolution de a_i avec le carré du diamètre moléculaire des espèces i , σ_i^2

Nous pouvons déduire de cette variation que les décroissances constatées sur les figures II-25 et II-26 sont dues à l'existence de collisions dans le faisceau ce qui conduit à une transition d'un régime effusif à très basse pression vers un régime supersonique lorsque la pression croît.

Par hypothèse, la section efficace d'ionisation d'une espèce i augmente d'abord linéairement avec l'excès d'énergie au dessus de son potentiel d'ionisation PI_i :

$$Q_{i,Em} = K \cdot (Em - PI_i) \quad \text{II-27)}$$

Cette relation est utilisée pour calculer la section efficace d'ionisation d'une espèce à une énergie différente de celle utilisée lors de la calibration :

$$Q_{i,Em} = Q_{i,Eref} \cdot \frac{Em - PI_i}{Eref - PI_i} \quad \text{(II-28)}$$

où Em est l'énergie (en eV) à laquelle est mesurée l'espèce i ;

$Eref$ est l'énergie de référence (en eV) à laquelle la section efficace de l'espèce est calculée.

Pour les espèces non étalonnées, nous avons évalué les Q_i par rapport à des espèces étalonnées de structure proche. La relation (II-28) devient alors :

$$Q_{j,Em} = Q_{i,Eref} \cdot \frac{Em - PI_j}{Eref - PI_i} \quad \text{(II-29)}$$

avec $Q_{j,Em}$: section efficace de l'espèce j non étalonnée à l'énergie Em ;

$Q_{i,ref}$: section efficace de l'espèce i étalonnée à l'énergie $Eref$;

PI_j : potentiel d'ionisation de l'espèce j ;

PI_i : potentiel d'ionisation de l'espèce i .

Les espèces insaturées étalonnées (C_2H_4 , C_3H_6 et C_4H_8) ont des $Q_{i,Tamb}$ similaires comme le montre la figure 2-31. Il est possible alors d'estimer les $Q_{i,Tamb}$ des espèces non étalonnées comme les aliphatiques insaturées telles que C_3H_4 , C_4H_2 , C_4H_4 à partir de ces espèces de référence.

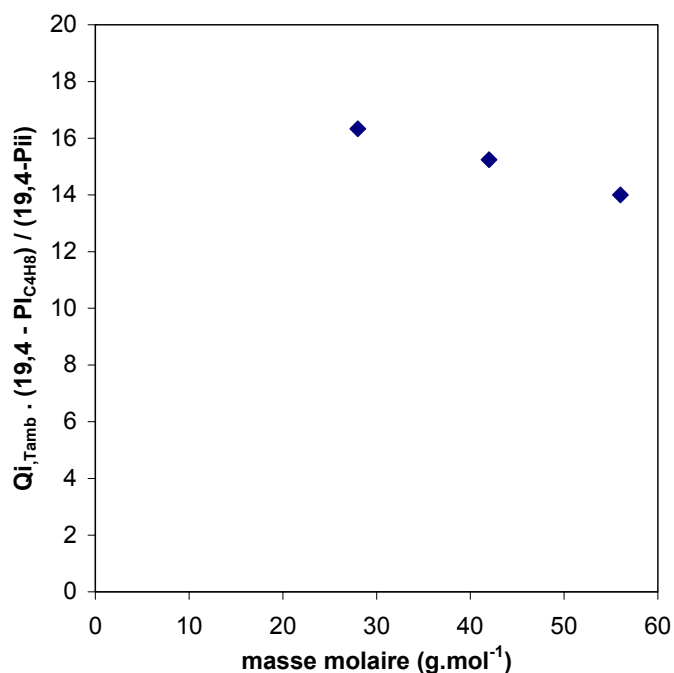


Figure 2-31. Evolution des $Q_{i,Tamb}$ à $\Delta E = \text{constante}$ en fonction de la masse molaire des espèces insaturées.

Les espèces en C_5 et C_6 aliphatiques sont mesurées avec une deuxième alimentation électronique du quadripôle autorisant des mesures pour des masses comprises entre 2 et 600 contre 1 à 60 g.mol^{-1} pour la première alimentation. L'intérêt d'utiliser deux alimentations est de permettre d'adapter la résolution de la masse au domaine de masse étudié. Ainsi, nous avons le même type de relation pour les $Q_{i,Tamb}$ des C_5 et C_6 aliphatiques. En ce qui concerne les espèces aromatiques, nous avons pu calibrer le spectromètre de masse avec quelques espèces : le benzène (C_6H_6), le toluène (C_7H_8), le m-xylène (C_8H_{10}) et l'éthyltoluène (C_9H_{12}). L'ensemble de ces valeurs est reporté dans le tableau 2-5.

Espèce	Masse (g.mol^{-1})	$Q_{i,Tamb}$ à 19,4 eV	$Q_{i,Tamb}$ (à E_{m_i} en eV)
C_6H_6	78	12,3	4,2 (13 eV)
C_7H_8	92	11,2	11,2 (19,4 eV)
C_8H_{10}	106	12,0	-
C_9H_{12}	120	11,7	-

Tableau 2-5. $Q_{i,Tamb}$ des espèces aromatiques étalonnées.

Les mesures des sections efficaces ont été réalisées à température ambiante. Nous avons vérifié l'influence de la température en les mesurant à 950°C grâce au four mis au point pour l'étude sur les pyrocarbones. La mesure de $Q_{i,950^{\circ}\text{C}}$ a été réalisée pour H_2 , N_2 , Ar et CO_2 . Le rapport des sections efficaces à 950°C, $Q_{i,950^{\circ}\text{C}}$, sur $Q_{i,T_{\text{amb}}}$ est constant (cf. figure 2-32).

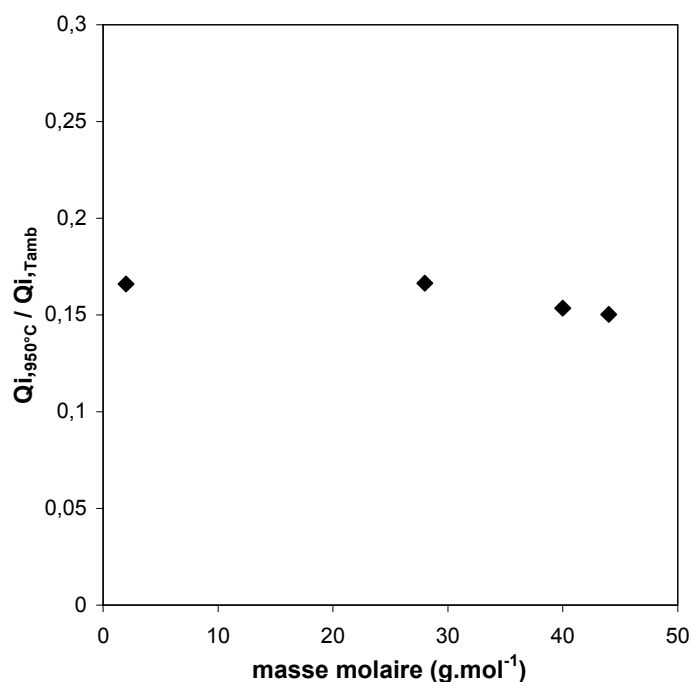


Figure 2-32. Evolution du rapport des Q_i à 950°C et température ambiante en fonction de la masse molaire.

Les potentiels d'ionisation et d'apparition étant connus, l'énergie des électrons est ajustée pour chaque espèce de manière à obtenir un signal maximum tout en maintenant au minimum les fragmentations.

4.1.2. Calibration du spectromètre de masse pour des mélanges

Les expressions II-20 et II-21 s'appliquent aussi bien à un gaz pur qu'à un mélange à condition d'adapter pour ce dernier le terme correspondant au flux molaire de l'espèce. L'expression II-20 devient alors :

$$I_i = F C_i \cdot F_i' \quad (\text{II-30})$$

Pour un mélange, le flux molaire à travers l'orifice de prélèvement est proportionnel à la pression partielle de l'espèce :

$$F_i' = K_i' \cdot P \cdot X_i \quad (\text{II-31})$$

où P : pression totale (Pa) ;
 X_i : fraction molaire de l'espèce i .

K_i' est le facteur qui regroupe divers paramètres dont la température et la masse molaire moyenne du mélange. A partir des expressions II-21, II-30 et II-31, le facteur K_i' est lié au signal mesuré par :

$$K_i' = \frac{I_i}{G_d \cdot V_j} \cdot \frac{1}{Q_{i,T_{amb}}} \cdot \frac{1}{P \cdot X_i} \quad (\text{II-32})$$

4.1.2.a. Calibration dans les conditions de la PACVD

La température n'étant pas connue dans le réacteur de PACVD, nous avons reproduit les variations de concentration liées à la température par des variations de pression. En fait, la température affecte les deux paramètres qui conditionnent le flux molaire : la concentration, $n_i = P \cdot X_i / (R \cdot T)$, et la vitesse des espèces, v_i proportionnelle à $\sqrt{T}$. Une variation de pression d'un facteur k_P est donc analogue à une variation de la température d'un facteur $k_T = 1/\sqrt{k_P}$.

Pour étudier l'influence de la masse molaire moyenne sur le facteur K_i' , nous avons réalisé des mesures avec des mélanges étalons à 4 espèces (H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_3H_8) ou 5 espèces (H_2 , CH_4 , N_2 , C_3H_6 , CO_2) dont les compositions initiales permettent de couvrir un large domaine de masse molaire moyenne. La composition de ces mélanges et le domaine de pression dans lesquels ils ont été analysés sont précisés dans le tableau 2-6.

Etalon	$\langle M \rangle (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	Composition en fraction molaire
1	9,08	H ₂ : 0,725 CH ₄ : 0,105 C ₂ H ₂ : 0,085 C ₃ H ₈ : 0,085
2	12,21	H ₂ : 0,66 CH ₄ : 0,07 N ₂ : 0,13 C ₃ H ₆ : 0,015 CO ₂ : 0,125
3	12,81	H ₂ : 0,483 CH ₄ : 0,26 C ₂ H ₂ : 0,201 C ₃ H ₈ : 0,056
4	14,32	H ₂ : 0,59 CH ₄ : 0,085 N ₂ : 0,155 C ₃ H ₆ : 0,02 CO ₂ : 0,15
5	17,58	H ₂ : 0,549 CH ₄ : 0,079 C ₂ H ₂ : 0,064 C ₃ H ₈ : 0,308
6	17,94	H ₂ : 0,239 CH ₄ : 0,382 C ₂ H ₂ : 0,296 C ₃ H ₈ : 0,083
7	20,56	H ₂ : 0,466 CH ₄ : 0,067 N ₂ : 0,123 C ₃ H ₆ : 0,014 CO ₂ : 0,33
8	23,87	H ₂ : 0,216 CH ₄ : 0,346 C ₂ H ₂ : 0,076 C ₃ H ₈ : 0,362
9	24,19	H ₂ : 0,182 CH ₄ : 0,29 C ₂ H ₂ : 0,225 C ₃ H ₈ : 0,303
10	26,52	H ₂ : 0,29 CH ₄ : 0,125 C ₂ H ₂ : 0,10 C ₃ H ₈ : 0,485

Tableau 2-6. Mélanges étalons pour calibrer le spectromètre de masse pour l'étude en PACVD, à T ambiante et pour P comprise entre 40 et 2700 Pa .

Pour un mélange donné, nous pouvons constater que le facteur K_i' diminue lorsque la pression augmente (figures 2-33). Cette diminution est particulièrement marquée pour l'hydrogène.

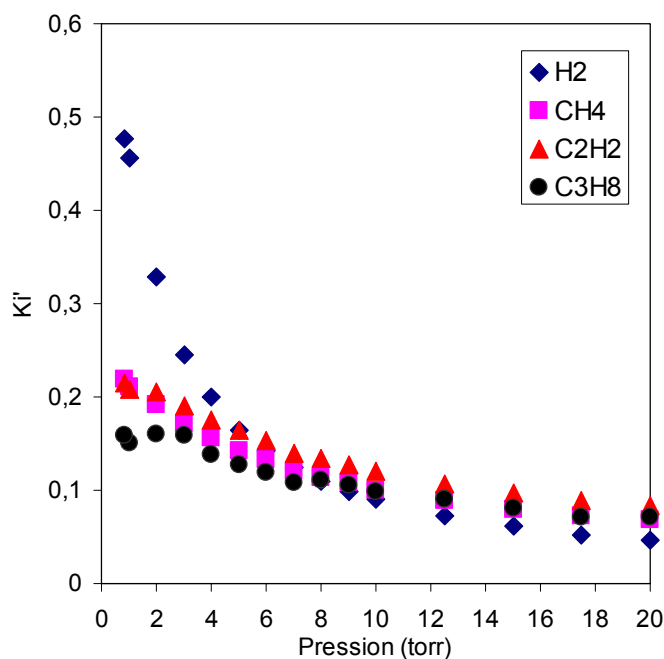


Figure 2-33. Influence de la pression sur K_i' pour le mélange de masse molaire moyenne de $17,58 \text{ g.mol}^{-1}$.

Une expression empirique a été cherchée pour représenter la variation de K_i' avec P . Pour chaque espèce de tous les mélanges du tableau 2-6, nous avons obtenu une relation linéaire en portant $1/K_i'$ en fonction de P . Cette relation est illustrée par la figure 2-34.

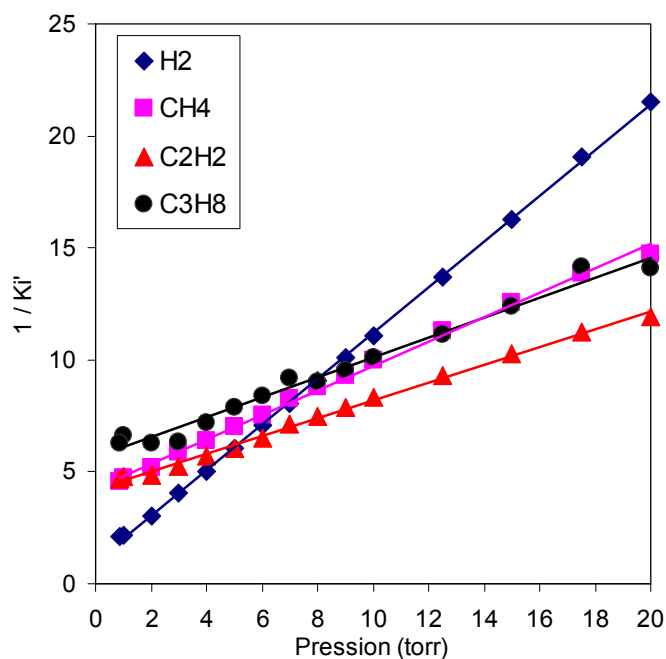


Figure 2-34. Variation linéaire en fonction de la pression de $1/K_i'$ des espèces présentes dans le mélange étalon de masse molaire de $17,58 \text{ g.mol}^{-1}$.

Pour chaque espèce i du mélange j , nous avons alors l'expression :

$$K_i' = \frac{1}{a_{i,j} \cdot P + b_{i,j}} \quad (\text{II-33})$$

Nous avons alors cherché à relier les termes $a_{i,j}$ et $b_{i,j}$ à la masse molaire moyenne, $\langle M_j \rangle$, et à la masse molaire de chaque espèce, M_i . Les relations suivantes sont obtenues

$$a_{i,j} = A \cdot \frac{\langle M_j \rangle^2}{\langle M_j \rangle + M_i} \quad (\text{II-34})$$

où A est une constante (cf. figure 2-35)

Pour chaque mélange, il est possible de relier l'ensemble des $b_{i,j}$ des espèces présentes en fonction de $\langle M_j \rangle$ et M_i :

$$b_{i,j} = b_{1,j} \cdot \frac{\langle M_j \rangle}{\langle M_j \rangle + M_i} + b_{2,j} \quad (\text{II-35})$$

(cf. figure 2-36)

Les $b_{1,j}$ et $b_{2,j}$ peuvent être représentés en fonction de $\langle M_j \rangle$:

$$b_{1,j} = B_1 \cdot \langle M_j \rangle \quad (\text{II-36})$$

(cf. figure 2-37)

$$b_{2,j} = B_2 \cdot \langle M_j \rangle \quad (\text{II-37})$$

(cf. figure 2-38)

où B_1 et B_2 sont des constantes.

L'influence des masses molaires peut être explicitée dans l'expression II-38 :

$$K_i' = \frac{1}{A \cdot \frac{\langle M_j \rangle^2}{\langle M_j \rangle + M_i} \cdot P + B_1 \cdot \frac{\langle M_j \rangle^2}{\langle M_j \rangle + M_i} + B_2 \cdot \langle M_j \rangle} \quad (\text{II-38})$$

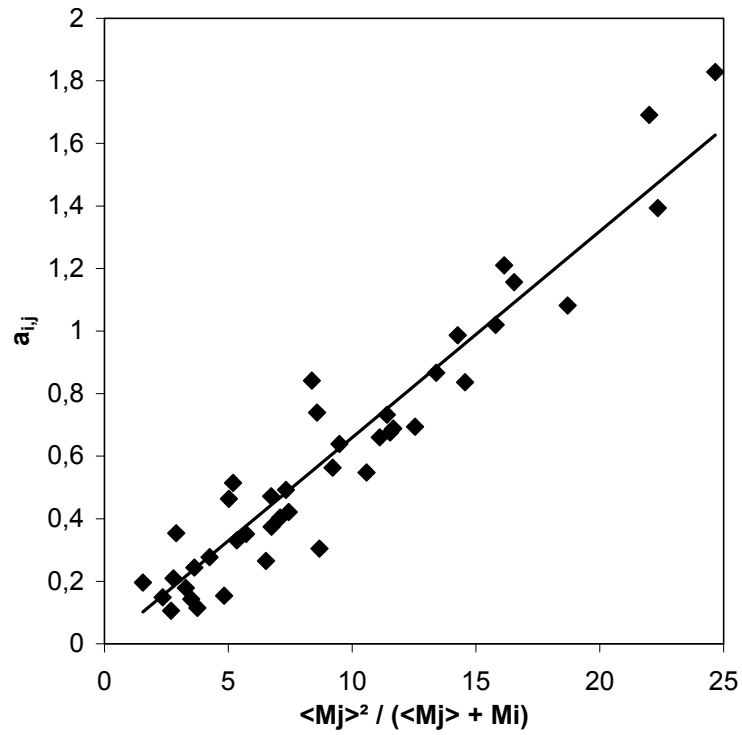


Figure 2-35. Variation linéaire des $a_{i,j}$ des espèces présentes dans l'ensemble des mélanges étalons.

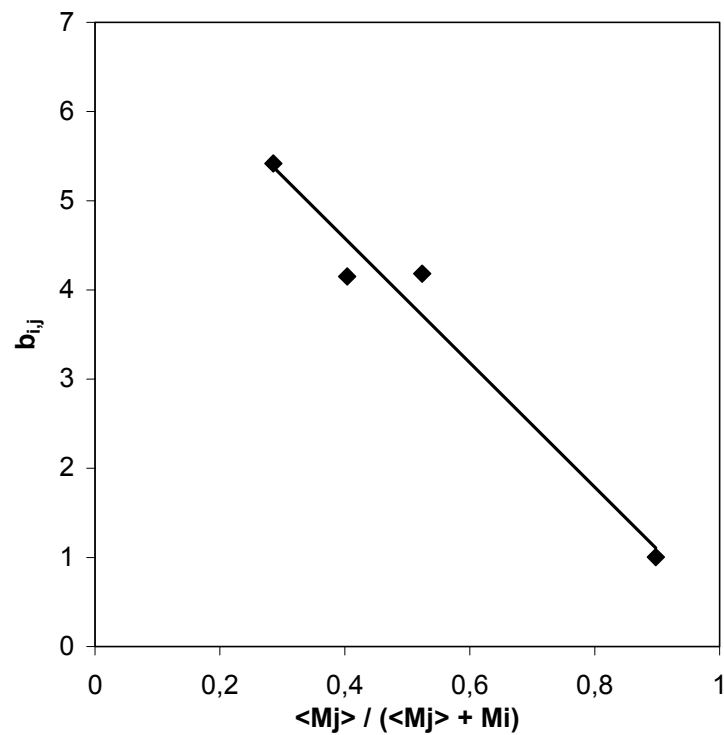


Figure 2-36. Variation linéaire des $b_{i,j}$ des espèces présentes dans le mélange étalon 5 en fonction de $\langle M_j \rangle / (\langle M_j \rangle + M_i)$.

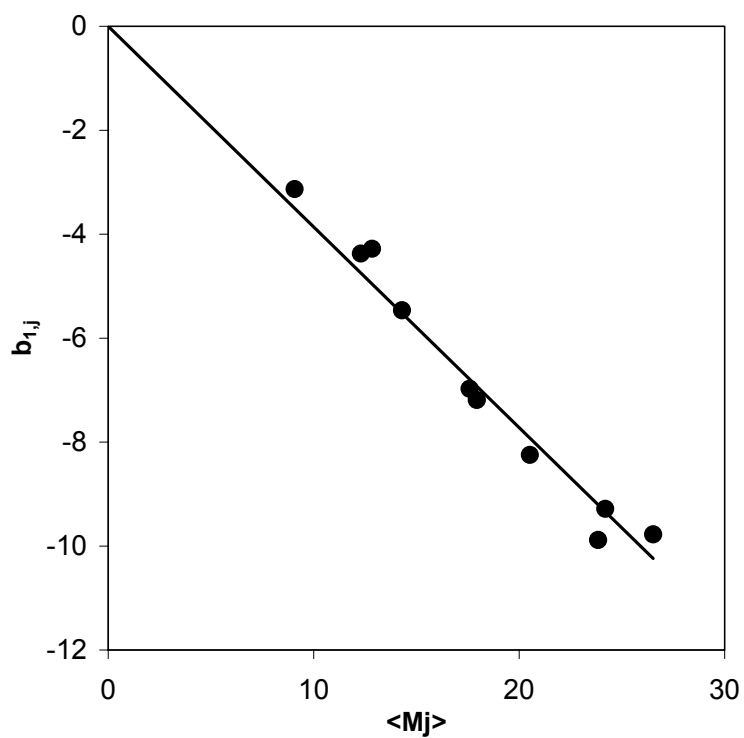


Figure 2-37. Variation de $b_{1,j}$ en fonction de $\langle M_j \rangle$.

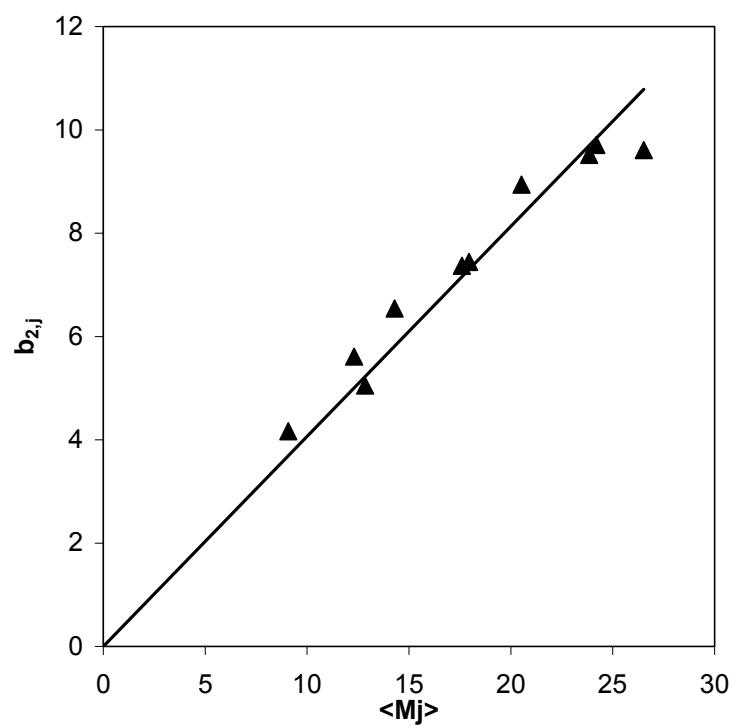


Figure 2-38. Variation de $b_{2,j}$ en fonction de $\langle M_j \rangle$.

- Evaluation de la fraction molaire de chaque espèce :

Dans les conditions d'études, c'est-à-dire avec le plasma micro-onde allumé, nous ne connaissons pas la température des gaz au sein du plasma ni la pression exacte. Aussi, nous vérifions expérimentalement les bilans atomiques C/O et C/H par comparaison aux rapports initiaux. Une procédure par itération à plusieurs étapes a été mise au point afin de vérifier les rapports des bilans atomiques.

A la première étape, les fractions molaires de l'ensemble des espèces sont calculées à partir de la masse molaire du mélange initial introduit et pour une pression initiale de 1,33 kPa. Nous obtenons alors une masse molaire moyenne $\langle M \rangle^\circ$.

$$\langle M \rangle^\circ = \sum_{i=1}^N X_i \cdot M_i \quad (\text{II-39})$$

A partir de ces premiers résultats, nous calculons les sommes des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène afin de calculer C°/O° et C°/H° et de comparer ces rapports avec ceux du mélange initial introduit. En général, ces rapports ne correspondent pas à ceux du mélange introduit. Il est nécessaire de tenir compte de la variation de densité et donc de la température mais aussi de la diminution de la masse molaire due à la réactivité des mélanges et à la formation de produits plus légers.

La seconde étape consiste donc à utiliser la nouvelle masse moyenne du mélange calculée, $\langle M \rangle^\circ$, pour recalculer FC_i avec une pression totale P^1 inférieure à P° . Les lois établies à température ambiante constante et pression variable sont transposables en température en tenant compte de l'équivalence $P \approx 1/\sqrt{T}$. Nous obtenons alors pour l'ensemble des espèces : X_i , P , $\langle M \rangle$. Par itération sur la pression, les fractions molaires sont recalculées jusqu'à ce que les bilans atomiques C/O et C/H correspondent à ceux du mélange initial.

4.1.2.b Calibration dans les conditions des dépôts de pyrocarbone

Les conditions d'étude des précurseurs gazeux lors du dépôt des pyrocarbones sont connues exactement :

- Température comprise entre 950 et 1000°C.
- Pression : 2 kPa.

Nous avons analysé dans ces conditions des mélanges étalons constitués d'espèces stables: H₂, N₂, Ar, CO₂. Les fractions molaires de ces espèces ont été ajustées afin d'obtenir des masses molaires moyennes comprises entre 8,3 et 32,3 g.mol⁻¹. Le nombre de Knudsen pour ces mélanges est compris entre 2,57.10⁻² et 8,6.10⁻².

Etalon	<M> (g.mol⁻¹)	Composition en fraction molaire	Kn
1	8,33	H ₂ : 0,839 N ₂ : 0 Ar : 0,107 CO ₂ : 0,054	8,62 10 ⁻²
2	11,52	H ₂ : 0,703 N ₂ : 0,162 Ar : 0,09 CO ₂ : 0,045	6,24 10 ⁻²
3	13,59	H ₂ : 0,7 N ₂ : 0 Ar : 0,254 CO ₂ : 0,046	6,110 ⁻²
4	18,56	H ₂ : 0,53 N ₂ : 0,159 Ar : 0,158 CO ₂ : 0,153	4,29.10 ⁻²
5	19,21	H ₂ : 0,583 N ₂ : 0 Ar : 0,075 CO ₂ : 0,342	4,15.10 ⁻²
6	20,33	H ₂ : 0,427 N ₂ : 0,32 Ar : 0,153 CO ₂ : 0,1	3,84.10 ⁻²
7	21,08	H ₂ : 0,42 N ₂ : 0,315 Ar : 0,061 CO ₂ : 0,204	3,62.10 ⁻²
8	27,61	H ₂ : 0,213 N ₂ : 0,427 Ar : 0,153 CO ₂ : 0,207	3,62.10 ⁻²
9	31,54	H ₂ : 0,227 N ₂ : 0,170 Ar : 0,051 CO ₂ : 0,552	2,66.10 ⁻²
10	32,29	H ₂ : 0,273 N ₂ : 0 Ar : 0,061 CO ₂ : 0,666	2,57.10 ⁻²

Tableau 2-7. Mélanges étalons pour la calibration du spectromètre de masse
lors de l'étude des précurseurs des pyrocarbones à 2kPa.

La masse molaire moyenne joue un rôle sur l'évolution des signaux mesurés comme nous avons pu l'observer précédemment avec les mélanges étalons à température ambiante lors de la calibration du spectromètre de masse pour l'étude en PACVD.

- Calcul des fractions molaires

L'intensité des signaux de N₂, Ar, CO₂ peut être exprimée en fonction de la fraction molaire, X_i, de la masse molaire des espèces, M_i, et de la section efficace, Q_{i,Tamb} déterminée précédemment. Nous avons directement I_i/Q_i relié à X_i et <M_i> :

$$\frac{I_i \sqrt{M_i}}{Q_i} = A \cdot X_i \quad (\text{II-40})$$

où A est une constante.

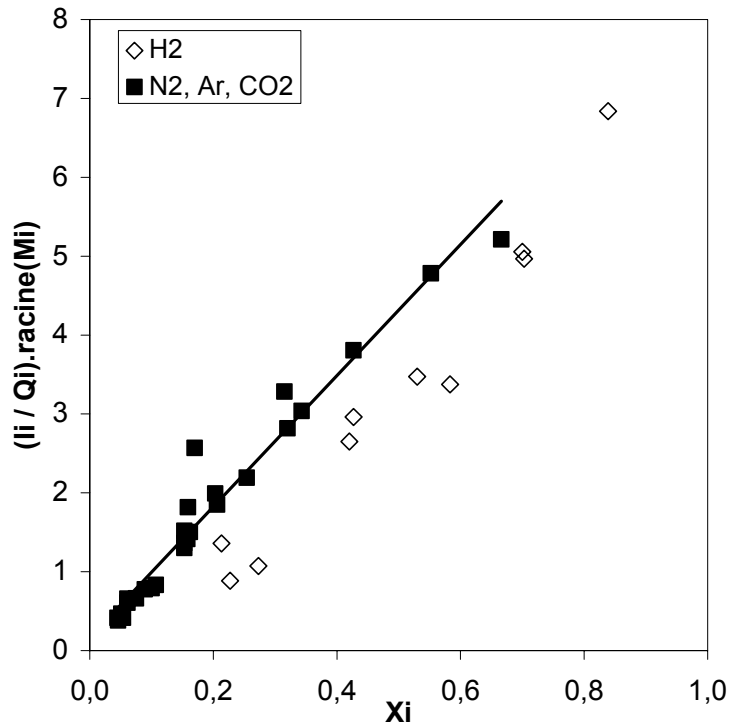


Figure 2-39. Variation de I_i/Q_{i,Tamb} pour H₂, N₂, Ar et CO₂.

Il apparaît que H_2 ne suit pas une loi similaire à celle de N_2 , Ar et CO_2 . Cela semble lié au fait que le faisceau moléculaire formé n'est pas supersonique comme le montre le nombre de Knudsen de chaque mélange toujours supérieur à 10^{-2} .

Dans nos conditions, l'hydrogène apparaît comme une espèce plus légère et a donc un comportement qui diffère de celui des autres espèces avec l'existence d'une perte d'hydrogène par des collisions avec les espèces plus lourdes présentes dans le faisceau moléculaire. Il est donc nécessaire de tenir compte du comportement particulier de H_2 pour le calcul des fractions molaires par l'utilisation d'un facteur de perte, F_p , sur l'hydrogène lors du calcul des fractions molaires afin de respecter le rapport des bilans atomiques expérimental C/H comparé à celui du propane initial.

Un premier calcul est réalisé sans le facteur correctif permettant de déterminer l'ensemble des fractions molaires, $X_{H_2}^o$. Un déficit de H_2 conduit à l'obtention d'un rapport C/H supérieur à celui du mélange initial.

La fraction molaire de H_2 est calculée à partir de la relation suivante :

$$X'_{H_2} = X_{H_2}^o \cdot \frac{1}{1 - F_p} \quad (II-41)$$

De nouveau, $\langle M \rangle$ et C/H sont recalculés, le facteur de perte, F_p , est ajusté en fonction du rapport $(C/H)_{\text{exp}}/(C/H)_{\text{initial}}$.

- Correction de la fraction molaire de l'argon :

Dans les conditions expérimentales, une imprécision sur la mesure du signal d'argon est liée à C_3H_4 . En effet, le signal d'argon est la différence entre le signal du signal mesuré à la masse 40 et les différentes contributions dues à la fragmentation de C_3H_8 et C_3H_6 . La part la plus importante est celle de C_3H_4 qui, mesuré à 14 eV, est calculé à 19,4 eV par la relation linéaire II-13. Cette procédure conduit à une surévaluation de C_3H_4 et donc à une sous-estimation de l'argon car le propyne peut également se fragmenter à 19,4 eV ce qui ne permet plus de vérifier la relation II-12.

Dans un premier temps le nombre de moles des espèces carbonées, n_C , est calculé à partir des fractions molaires des espèces hydrocarbonées, X_i' :

$$n_C = \sum_i X_i' \cdot n_{Ci} \quad (\text{II-42})$$

La fraction molaire expérimentale de l'argon, $X_{Ar,exp.}$, est calculée grâce au rapport initial du nombre d'atomes de carbone à celui de l'argon. Ce rapport est égal à 27. En effet, la fraction molaire initiale du propane est de 0,9 et celle de l'argon est de 0,1. La conservation du rapport du nombre de moles C/Ar conduit donc à :

$$X_{Ar, exp.} = n_C / 27 \quad (\text{II-43})$$

La fraction molaire de l'espèce i des espèces hydrocarbonées, est alors calculée à partir de la relation (II-43) :

$$X_i'' = X_i' \cdot \frac{1 - X_{Ar,exp.}}{\sum_i X_i'} \quad (\text{II-44})$$

Chapitre 3

Etude des précurseurs des films diamant en PACVD

Chapitre 3

Etude des précurseurs des films diamant en PACVD

1. Etude du mélange gazeux CH ₄ -CO ₂	105
1.1. Influence de la puissance micro-onde injectée.....	105
1.2. Influence de la composition.....	111
1.3. Influence du débit total.....	119
1.4. Discussion sur l'évolution de la formation des espèces.....	123
1.5. Influence de la distance surface du substrat – pointe du cône de prélèvement ...	152
1.6. Influence des conditions expérimentales sur les films déposés.....	161
1.7. Corrélation espèces en phase gazeuse – dépôt.....	165
1.8. Influence de la densité de puissance.....	171
2. Autres mélanges étudiés.....	181
2.1. Caractéristiques des mélanges.....	182
2.2. Description des résultats expérimentaux.....	183
2.3. Discussions.....	186
3. Conclusion.....	187

Chapitre 3 - Etude des précurseurs des films diamant en PACVD

1. Etude du mélange gazeux CH₄-CO₂

Une première étape de cette étude expérimentale a été réalisée avec une distance de 2,5 mm entre la pointe du cône de prélèvement et un substrat en fonction des paramètres principaux : puissance micro-onde injectée, composition du plasma et débit gazeux total. Elle concerne donc la cinétique homogène dans la phase gazeuse au voisinage d'un substrat. Nous n'avons pas pu effectuer de mesures à des distances plus grandes que 2,5 mm car le cône de prélèvement se bouche alors trop rapidement en raison, probablement, d'une augmentation de la température à la pointe du cône. Nous avons étudié ensuite l'influence d'une surface sur les espèces présentes en phase gazeuse, en modifiant la distance avec l'orifice du cône de prélèvement.

1.1. Influence de la puissance micro-onde injectée

La puissance micro-onde est un paramètre important affectant les propriétés physiques du plasma telles que la densité électronique, la distribution d'énergie des électrons et le volume du plasma (Bou *et al.*, 1992 a, b, c ; Gicquel *et al.*, 1996 ; Silva *et al.*, 1996 ; Hassouni *et al* 1998, 1999 ; Leeds, 1999).

En effet, une augmentation de la puissance à pression constante conduit à une augmentation du volume du plasma, de la température cinétique des gaz, de la densité électronique et à une diminution de la température électronique. Elle favorise également les réactions de dissociation et la production d'hydrogène atomique dans les mélanges CH₄-H₂ qui sont les plus étudiés.

Dans une première étape de ce travail, nous avons étudié l'influence exercée par une variation de la puissance micro-onde sur la nature des espèces formées dans un plasma $\text{CH}_4\text{-CO}_2$. Les conditions expérimentales mises en œuvre sont :

- puissance micro-onde comprise entre 100 W (limite de stabilité du plasma) et 700 W ;
- pression = 1,33 kPa ;
- teneur initiale de CH_4 = 41% ;
- débit total gazeux = 120 sccm ;
- distance entre la pointe du cône de prélèvement et la surface du substrat : 2,5 mm.

L'évolution de la fraction molaire en fonction de la puissance micro-onde, pour chaque espèce détectée, est présentée sur les figures 3-1 à 3-5. Ces figures mettent en évidence la grande diversité des espèces présentes dans le plasma : des espèces radicalaires ($\text{H}^\bullet$, $\text{OH}^\bullet$, $\text{CH}_3^\bullet$), des produits stables (CO , H_2 , H_2O) et un grand nombre de composés intermédiaires qui, à l'exception de l'éthane, sont des hydrocarbures insaturés comprenant de 2 à 8 atomes de carbone.

L'augmentation de la puissance micro-onde favorise la consommation des réactifs, CO_2 et CH_4 avec une efficacité élevée pour CH_4 qui est totalement consommé dès 350 W. La consommation de CO_2 est nettement plus progressive. A 700 W, environ 16% de la teneur initiale de CO_2 est encore présente dans le plasma.

Les produits majoritaires sont H_2 , H_2O , CO et C_2H_2 . L'augmentation de la puissance injectée affecte de manière différente la fraction molaire de ces espèces :

- une augmentation continue est observée pour CO ;
- pour H_2 et H_2O , la fraction molaire croît puis atteint un palier à partir de 350 W ;
- la fraction molaire de C_2H_2 présente un maximum vers 450 W.

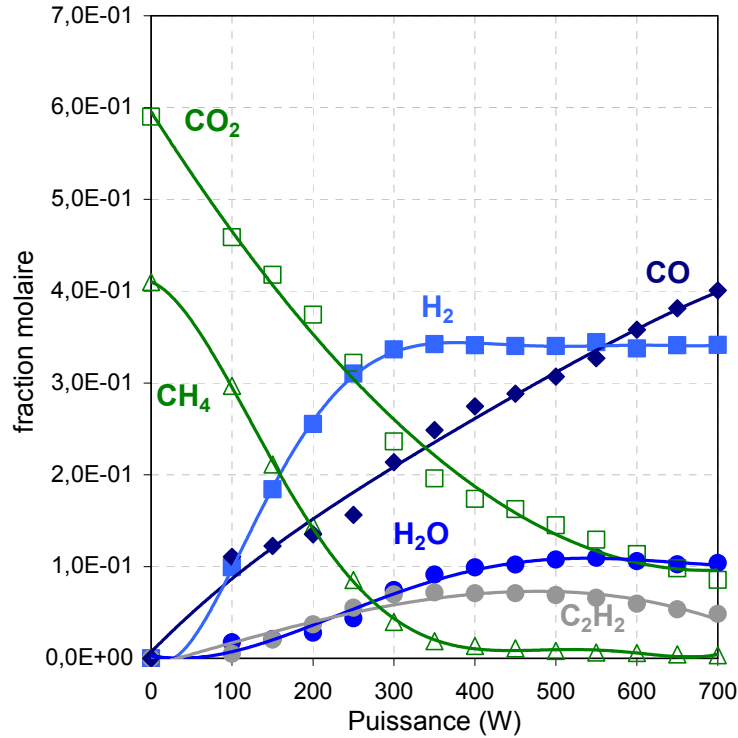


Figure 3-1. Influence de la puissance micro-onde injectée sur les espèces présentes dans le plasma,
 $P = 1,33 \text{ kPa}$; $\% \text{CH}_4 = 41,0$; $d = 2,5 \text{ mm}$, débit = 120 sccm.

Des différences très nettes sont également observées pour l'évolution des fractions molaires des espèces actives légères qui jouent un rôle important dans le mécanisme d'oxydation du méthane. Pour $\text{H}^\bullet$, la fraction molaire augmente régulièrement avec la puissance micro-onde. Pour $\text{OH}^\bullet$ et $\text{CH}_3^\bullet$, la fraction molaire est maximale pour une faible puissance, de l'ordre de 150 à 250 W. Elle décroît progressivement pour $\text{CH}_3^\bullet$ et reste sensiblement constante pour $\text{OH}^\bullet$.

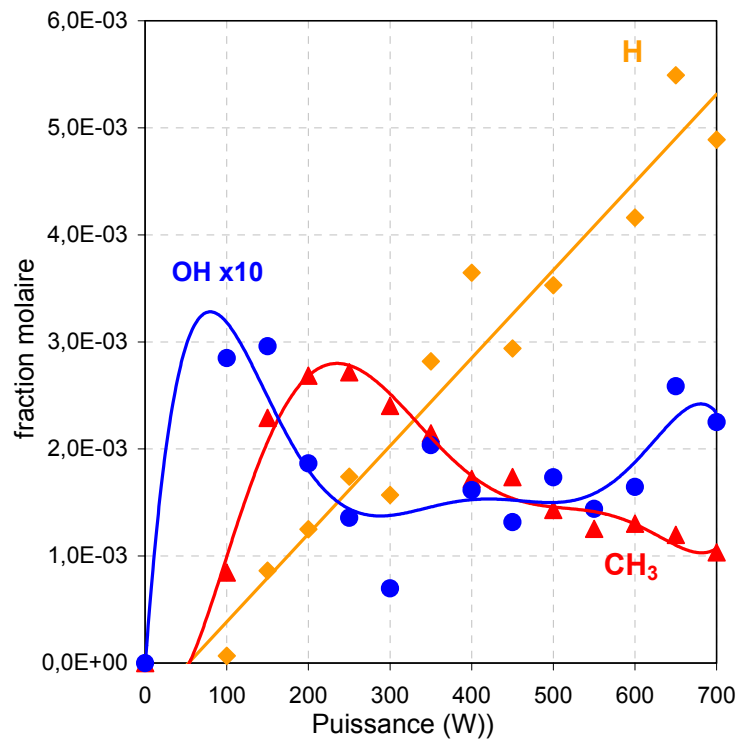


Figure 3-2 Influence de la puissance micro-onde injectée sur les espèces présentes dans le plasma,
 $P=1,33$ kPa ; $\%CH_4=41,0$; $d=2,5$ mm, débit = 120 sccm.

Tous les hydrocarbures présentent un maximum pour une puissance qui varie dans un large domaine compris entre 100 et 400 W. Pour des puissances supérieures à 400 W, ils sont consommés, totalement pour un grand nombre et partiellement pour les plus insaturés. Un examen plus détaillé de la position relative des maxima permet de préciser les étapes principales du mécanisme de consommation du méthane.

A faible puissance (< 100 W), la réaction est limitée à la formation de l'éthane. Pour des puissances plus élevées (100-200 W), l'éthane est également consommé avec la formation d'éthylène, d'acétylène et de propène. Ce domaine de puissance est également marqué par une forte augmentation de la fraction molaire des isomères C_3H_4 (allène et propyne), du vinylacétylène (C_4H_4) et du benzène. A l'exception de l'acétylène, la fraction molaire de toutes ces espèces décroît fortement entre 200 et 400 W. Dans ce domaine de puissance, seules les fractions molaires de l'acétylène et des hydrocarbures polyacétyléniques (C_4H_2 , C_6H_2 , C_8H_2) augmentent.

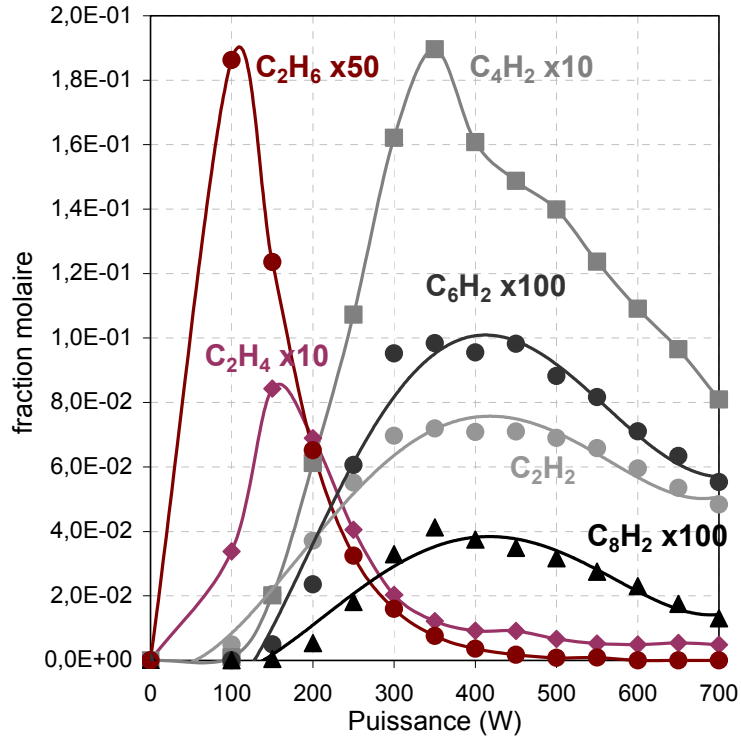


Figure 3-3. Influence de la puissance micro-onde injectée sur les espèces présentes dans le plasma,
 $P=1,33$ kPa ; $\%CH_4 = 41,0$; $d = 2,5$ mm, débit = 120 sccm.

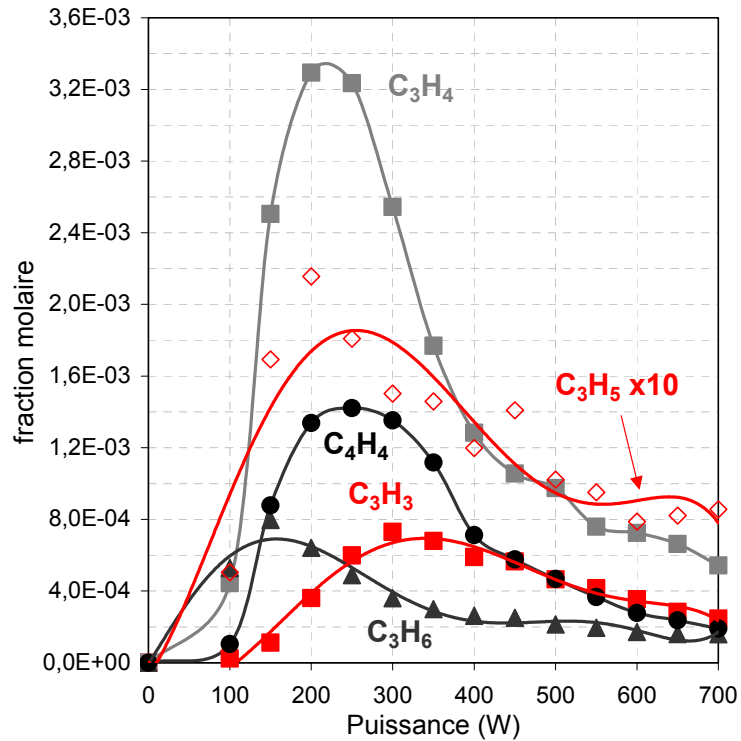


Figure 3-4. Influence de la puissance micro-onde injectée sur les espèces présentes dans le plasma,
 $P=1,33$ kPa ; $\%CH_4 = 41,0$; $d = 2,5$ mm, débit = 120 sccm.

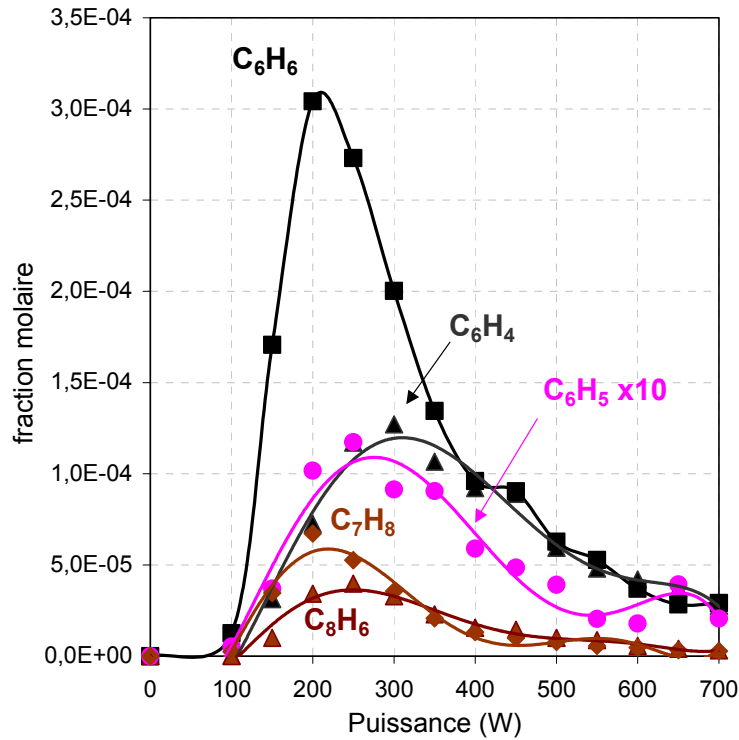


Figure 3-5. Influence de la puissance micro-onde injectée sur les espèces présentes dans le plasma,
 $P = 1,33 \text{ kPa}$; $\%CH_4 = 41,0$; $d = 2,5 \text{ mm}$, débit = 120 sccm.

Un résultat attendu de l'étude de l'influence de la puissance micro-onde est d'optimiser les conditions opératoires en vue de l'obtention d'un dépôt de diamant de bonne qualité. Si nous nous référons aux résultats expérimentaux présentés précédemment et aux informations suivantes :

- le radical méthyle est précurseur du carbone hybridé sp^3 ;
- les hydrocarbures lourds contribuent à des dépôts sp^2 ;
- les espèces radicalaires légères $H^\bullet$ et $OH^\bullet$ sont des espèces gravantes du carbone : sp^2 pour $H^\bullet$ et sp^3 , sp^2 pour $OH^\bullet$.

il est préférable d'opérer avec une puissance micro-onde supérieure à 400 W pour réduire la concentration des hydrocarbures précurseurs de carbone sp^2 . En revanche, une puissance très élevée conduit à la diminution de la concentration de $CH_3^\bullet$. Nous avons donc choisi d'effectuer la suite de ces études en fixant une puissance micro-onde de 600 W. Dans ces conditions, tous les hydrocarbures, excepté les polyacétyléniques ont des concentrations très

faibles. Le niveau de concentration du radical méthyle n'est pas trop faible et la concentration de l'hydrogène atomique est élevée.

1.2. Influence de la composition

La composition initiale du mélange $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ a été modifiée dans un domaine compris entre 23 et 55% de méthane. Ces expériences ont été répétées pour deux valeurs du débit gazeux total : 60 sccm et 120 sccm. La pression et la puissance micro-onde ont été maintenues constantes à 1,33 kPa et 600 W respectivement.

Les figures 3-6 à 3-17 décrivent l'évolution des fractions molaires des espèces en fonction du taux initial de méthane. Ces analyses ont été effectuées avec l'orifice de prélèvement du cône situé à 2,5 mm de la surface d'un substrat. Elles sont donc représentatives de la phase gazeuse sans influence importante du substrat.

Les espèces majoritaires produites sont CO , H_2 , H_2O et C_2H_2 (figures 3-6 et 3-7). Nous pouvons observer que CH_4 est consommé en très grande partie sauf pour les teneurs initiales en méthane les plus élevées. Les produits oxygénés CO et H_2O suivent la même évolution avec une diminution de leur concentration quand la teneur en méthane introduit dans le mélange réactionnel augmente. L'hydrogène moléculaire produit augmente avec le méthane initial.

Nous pouvons observer que C_2H_2 augmente plus particulièrement à partir de 30%. L'ensemble des acétyléniques détectés et analysés (C_4H_2 , C_6H_2 , C_8H_2) suit la même tendance que C_2H_2 (figures 3-8 et 3-9).

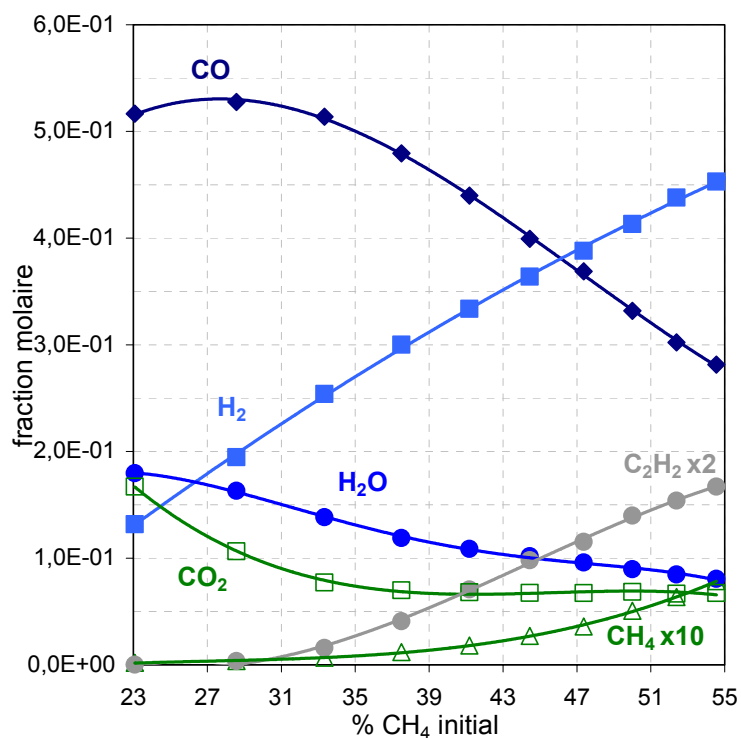


Figure 3-6. Influence de la composition initiale pour un mélange CH₄-CO₂,
P_w = 600 W ; P = 1,33 kPa ; débit = 60 sccm ; d = 2,5 mm.

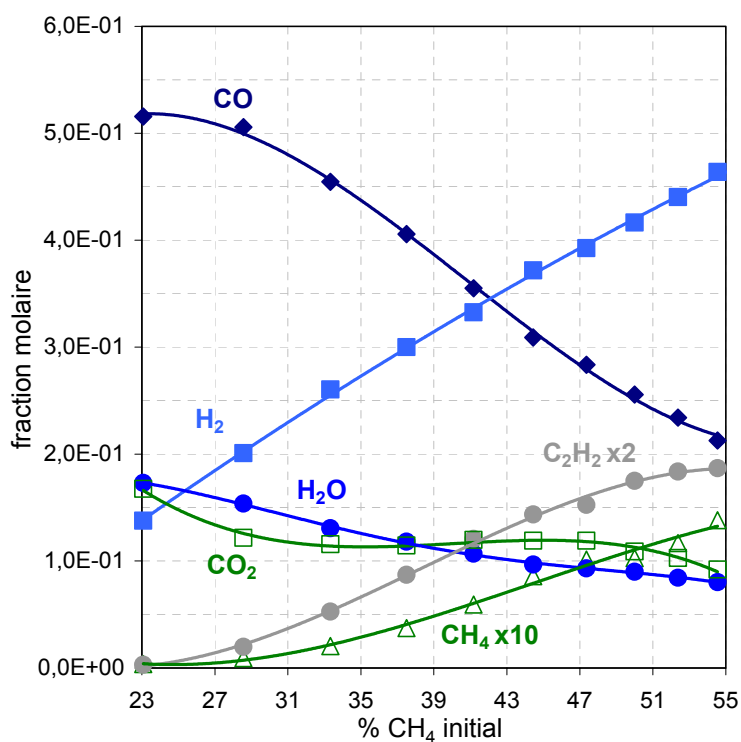


Figure 3-7. Influence de la composition initiale pour un mélange CH₄-CO₂,
P_w = 600 W ; P = 1,33 kPa ; débit = 120 sccm ; d = 2,5 mm.

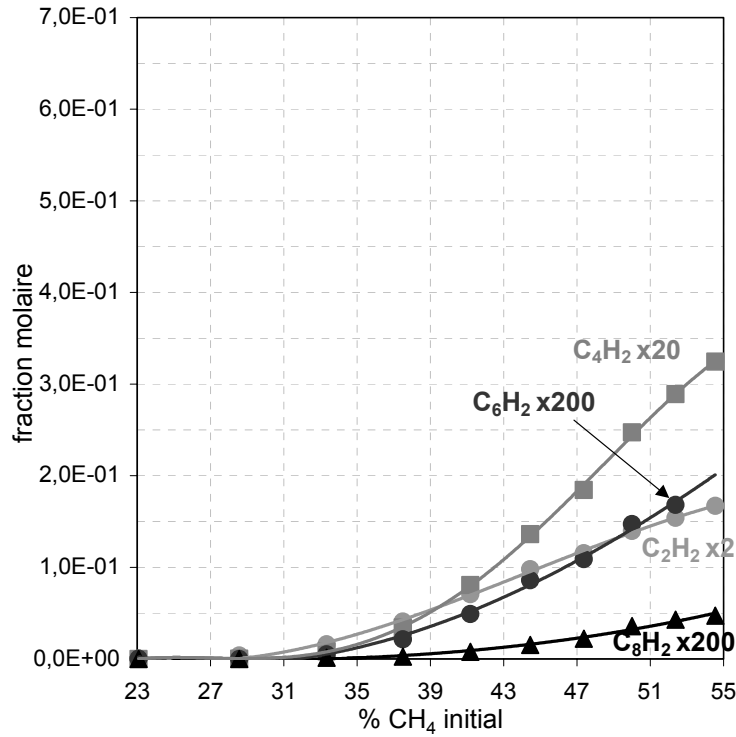


Figure 3-8. Influence de la composition initiale pour un mélange CH₄-CO₂,
P_w = 600 W ; P = 1,33 kPa ; débit = 60 sccm ; d = 2,5 mm.

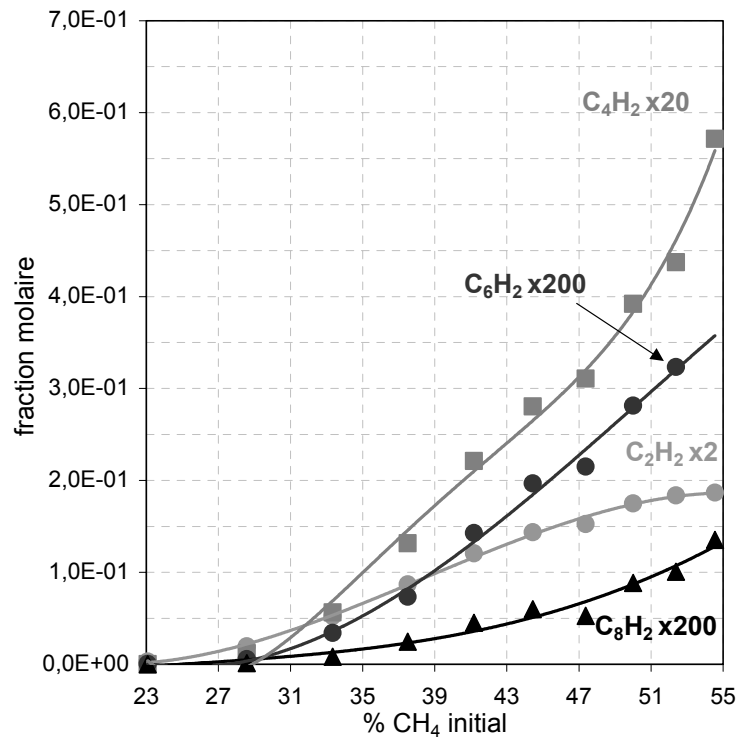


Figure 3-9. Influence de la composition initiale pour un mélange CH₄-CO₂,
P_w = 600 W ; P = 1,33 kPa ; débit = 120 sccm ; d = 2,5 mm.

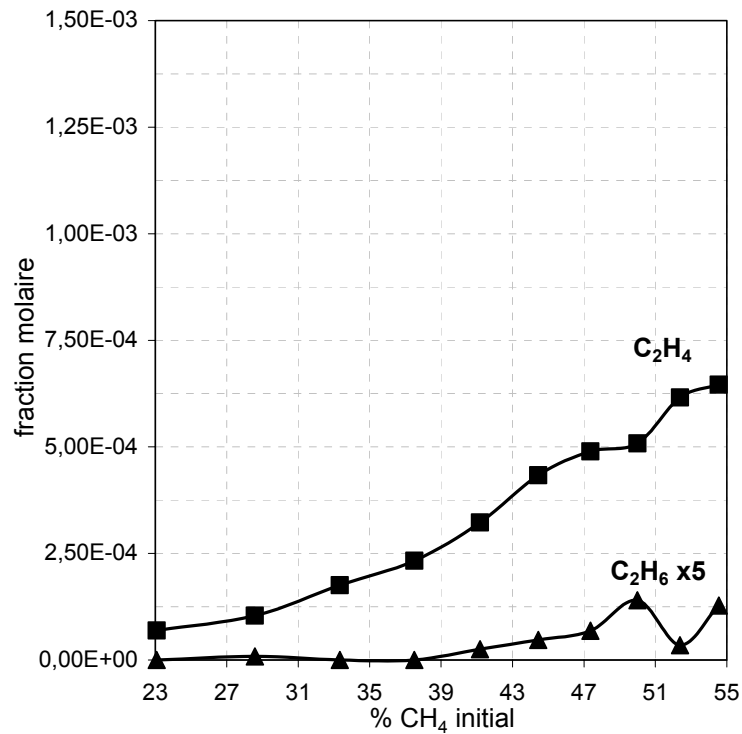


Figure 3-10. Influence de la composition initiale pour un mélange CH₄-CO₂,
P_w = 600 W ; P = 1,33 kPa ; débit = 60 sccm ; d = 2,5 mm..

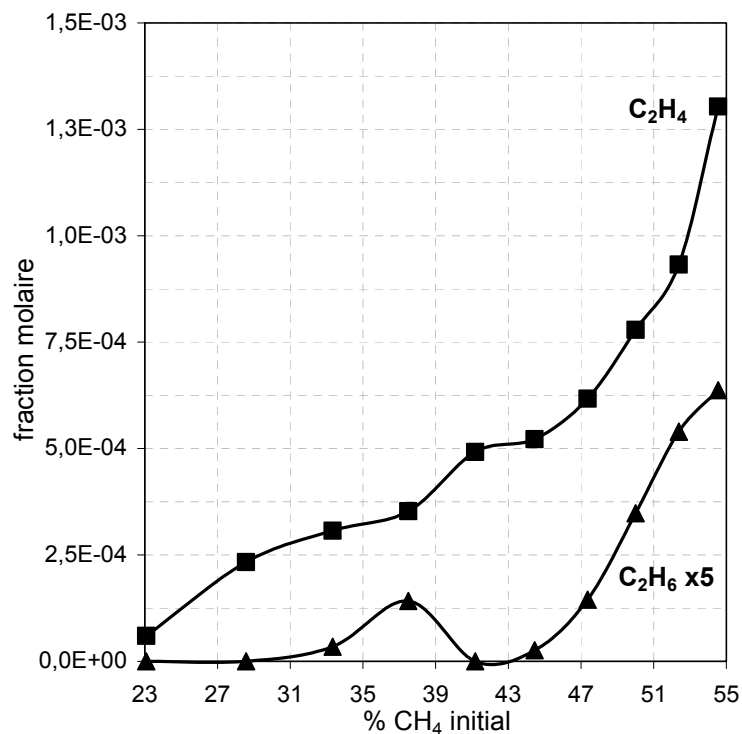


Figure 3-11. Influence de la composition initiale pour un mélange CH₄-CO₂,
P_w=600 W ; P=1,33 kPa ; débit=120 sccm ; d=2,5mm.

Les deux autres espèces en C_2 que nous avons pu suivre sont l'éthane et l'éthylène (figures 3-10 et 3-11). Ces deux dernières espèces ont des évolutions similaires avec une faible production pour des taux de méthane inférieurs à 39% suivie d'une augmentation marquée. Les niveaux de C_2H_6 et de C_2H_4 obtenus sont néanmoins assez faibles ce qui peut être expliqué par une réactivité élevée de ces espèces et une consommation rapide pour former C_2H_2 suivant le chemin réactionnel : $C_2H_6 \rightarrow C_2H_5^\bullet \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_3^\bullet \rightarrow C_2H_2$ où C_2H_6 est formé par des réactions de recombinaison du radical méthyle issu de la décomposition du méthane.

Le radical hydroxyle, $OH^\bullet$ (figure 3-12 et 3-13), connaît une diminution de sa concentration dans le domaine étudié alors que l'hydrogène atomique augmente légèrement entre 23 et 35% pour diminuer par la suite. Le radical méthyle ($CH_3^\bullet$) augmente avec le taux de méthane initial.

Les espèces en C_3 (figures 3-14 et 3-15) détectées sont des espèces stables (C_3H_4 , C_3H_6) mais aussi labiles ($C_3H_3^\bullet$: propargyle, $C_3H_5^\bullet$: allyle). Les concentrations de l'ensemble de ces espèces augmentent avec le taux de méthane introduit dans le mélange réactif.

Les espèces en C_4 (C_4H_2 , C_4H_4) suivent la même évolution que les espèces polyacétyléniques. Nous pouvons observer que le radical phényle ainsi que les autres espèces stables supérieures à C_6 n'ont des concentrations notables qu'à partir d'un taux de méthane de 35%, leurs concentrations augmentent au-dessus de cette limite (figures 3-16 et 3-17).

Nous n'avons pas mis en évidence la présence de O_2 dans le milieu réactionnel même pour les faibles taux de méthane initiaux, sa concentration étant très probablement inférieure au seuil de sensibilité de notre spectromètre de masse. Il en est de même pour les espèces labiles $C_2H_3^\bullet$ et $C_2H_5^\bullet$ mais aussi pour des espèces stables en C_5 alors que ces dernières sont présentes dans des flammes riches acétylène-oxygène.

Ces résultats mettent clairement en évidence l'augmentation de la concentration des espèces hydrocarbonées stables (telles que les espèces acétyléniques et le benzène) mais aussi radicalaires ($C_3H_3^\bullet$, $C_3H_5^\bullet$, $C_6H_5^\bullet$) lorsque le taux de méthane augmente au détriment des espèces radicalaire et atomique $OH^\bullet$ et $H^\bullet$ mais aussi de CO et H_2O .

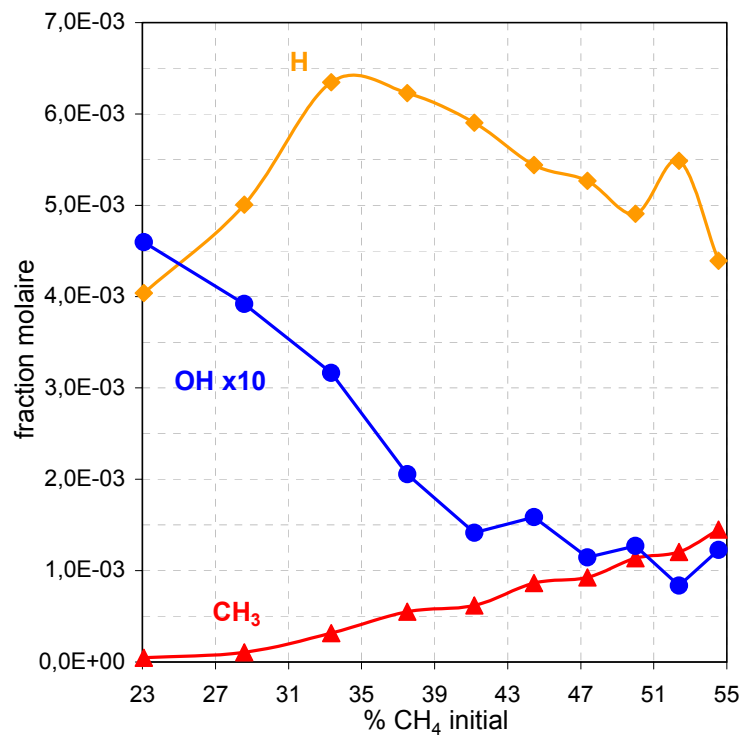


Figure 3-12. Influence de la composition initiale pour un mélange CH₄-CO₂,
P_w = 600 W ; P = 1,33 kPa ; débit = 60 sccm ; d = 2,5 mm.

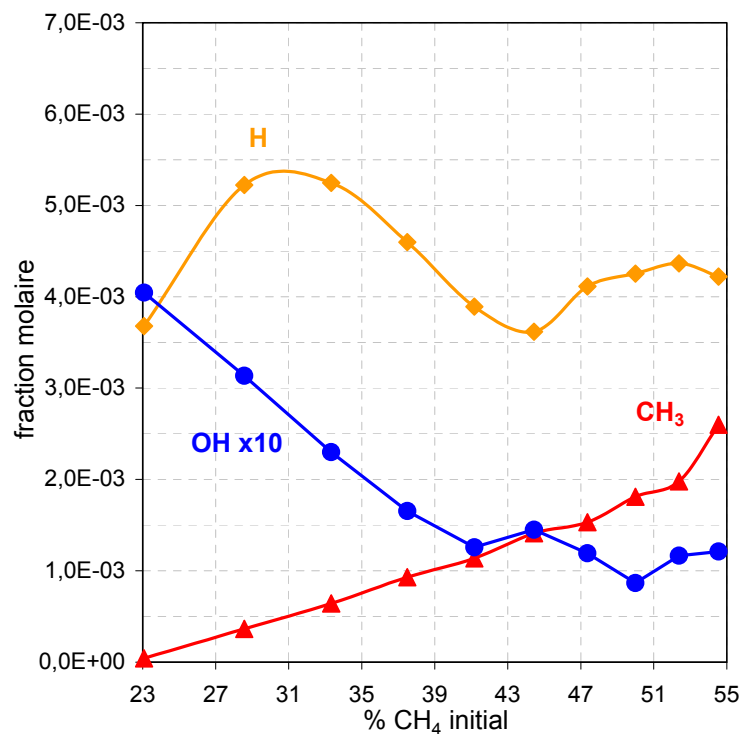


Figure 3-13. Influence de la composition initiale pour un mélange CH₄-CO₂,
P_w = 600 W ; P = 1,33 kPa ; débit = 120 sccm ; d = 2,5 mm.

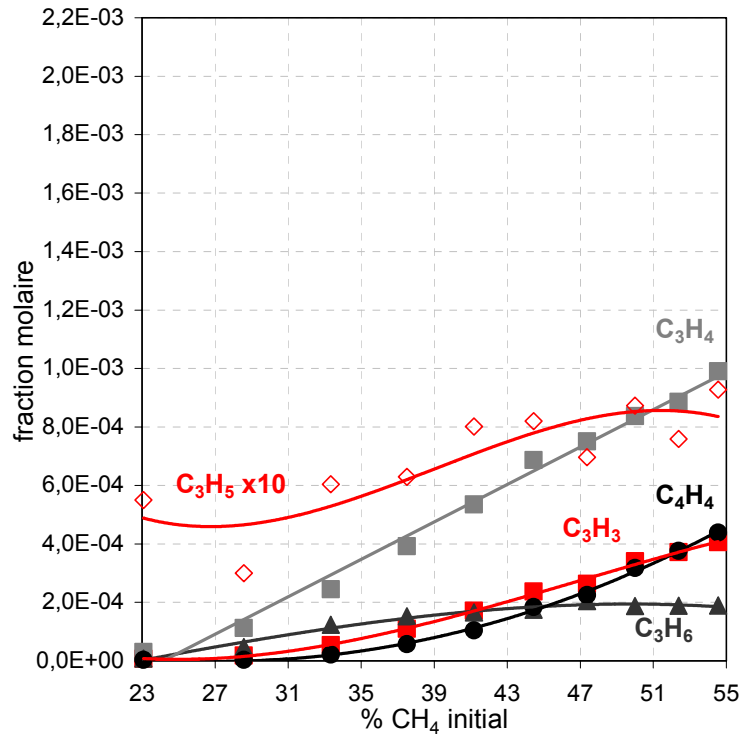


Figure 3-14. Influence de la composition initiale pour un mélange CH₄-CO₂,
P_w = 600 W ; P = 1,33 kPa ; débit = 60 sccm ; d = 2,5 mm.

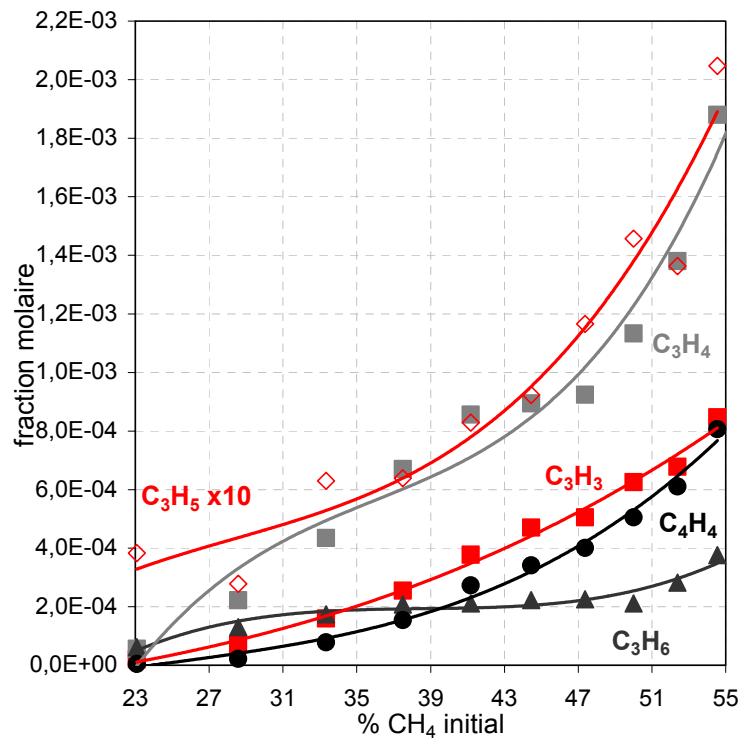


Figure 3-15. Influence de la composition initiale pour un mélange CH₄-CO₂,
P_w = 600 W ; P = 1,33 kPa ; débit = 120 sccm ; d = 2,5 mm.

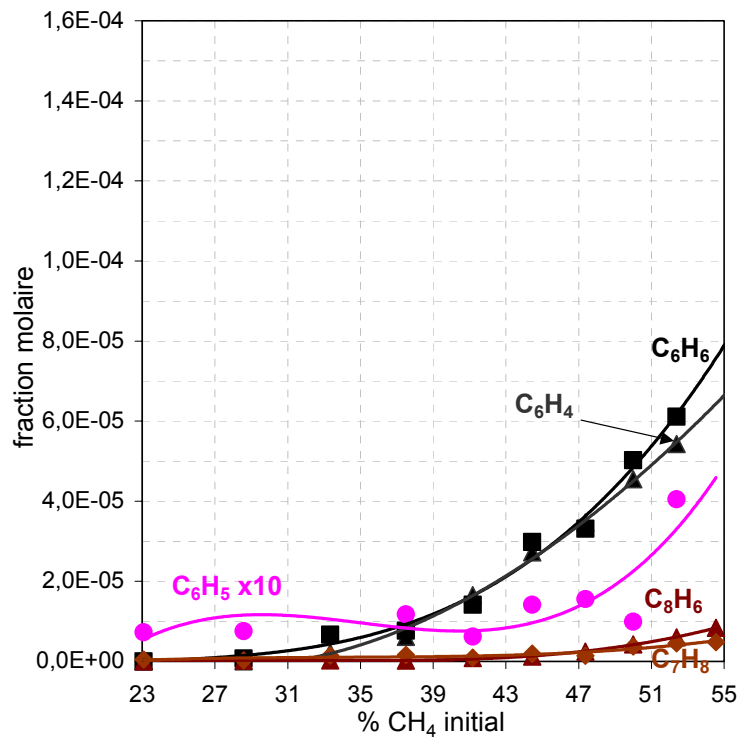


Figure 3-16. Influence de la composition initiale pour un mélange CH₄-CO₂,
P_w = 600 W ; P = 1,33 kPa ; débit = 60 sccm ; d = 2,5 mm.

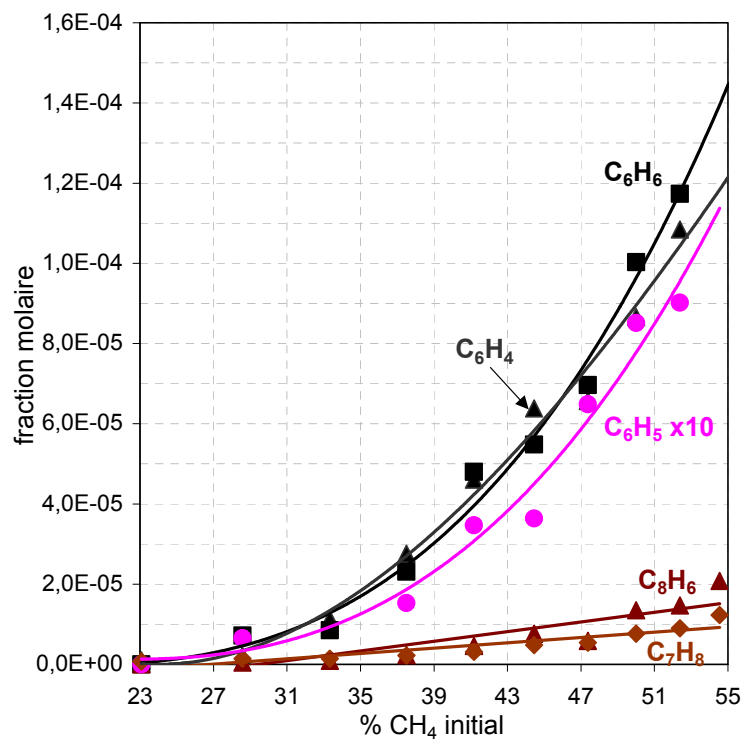


Figure 3-17. Influence de la composition initiale pour un mélange CH₄-CO₂,
P_w = 600 W ; P = 1,33 kPa ; débit = 120 sccm ; d = 2,5 mm.

1.3. Influence du débit total

L'influence du débit total sur les espèces présentes en phase gazeuse a été étudiée pour un taux initial de méthane de 41%. La puissance micro-onde injectée est de 600 W et la pression de 1,33 kPa. Le domaine de débit étudié est compris entre 40 et 270 sccm. Les figures 3-18 à 3-23 montrent l'évolution des concentrations des espèces présentes au sein du plasma.

Les réactifs CH_4 et CO_2 sont moins consommés pour les débits les plus élevés, ce qui correspond à des temps de séjour plus courts au sein du plasma. Par contre, les quantités de H_2 et H_2O produites sont relativement stables même si il existe une légère diminution de la concentration de H_2O et une augmentation de H_2 avec le débit. Cependant, nous observons de fortes évolutions de la concentration de CO qui diminue et de C_2H_2 dont le niveau augmente. Ces résultats montrent que lorsque le débit diminue (c'est-à-dire quand le temps de séjour augmente), le plasma évolue vers les espèces stables : CO , H_2O et H_2 .

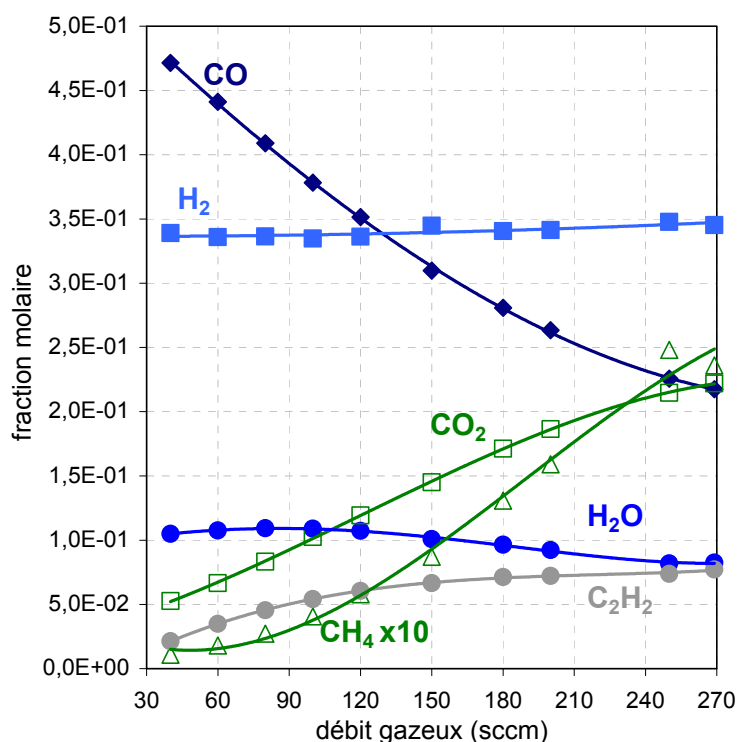


Figure 3-18. Influence du débit total gazeux sur les espèces présentes dans le plasma,

$P_w = 600 \text{ W}$; $P = 1,33 \text{ kPa}$; $\% \text{CH}_4 = 41,0$; $d = 2,5 \text{ mm}$.

Les espèces acétyléniques et polyacétyléniques voient leurs concentrations augmenter avec le débit, celles-ci sont donc formées principalement pour des temps de séjour courts. L'acétylène semble marquer un palier lorsque le temps de séjour augmente ce qui reflète sa plus grande stabilité par rapport aux autres espèces polyacétyléniques : C_4H_2 , C_6H_2 et C_8H_2 (figure 3-19). Nous observons aussi que les concentrations des espèces hydrocarbonées acétyléniques mais aussi aromatiques augmentent d'un facteur 2 en doublant le débit gazeux total (60 à 120 sccm) alors que $H^\bullet$, $OH^\bullet$ et C_2H_2 restent stables (figure 3-20). Nous pouvons penser que pour une composition donnée la qualité diamant et la vitesse de croissance du film dépendent fortement du flux total. Les radicaux et atomes présents n'ont pas tous la même évolution. L'hydrogène atomique a une tendance générale à diminuer avec le débit même si le profil montre un palier de la fraction molaire entre 80 et 210 sccm. $OH^\bullet$ conserve un niveau constant de sa fraction molaire quelque soit le débit. En revanche, la fraction molaire de $CH_3^\bullet$ croît avec le débit, elle suit la même évolution que les espèces hydrocarbonées. Concernant les autres espèces en C_2 (C_2H_4 et C_2H_6) (figure 3-21), les concentrations augmentent assez fortement avec le débit sans stabilisation de la concentration pour les plus forts débits contrairement à C_2H_2 . C_2H_6 et C_2H_4 sont des espèces très réactives formées dès les plus faibles temps de séjour.

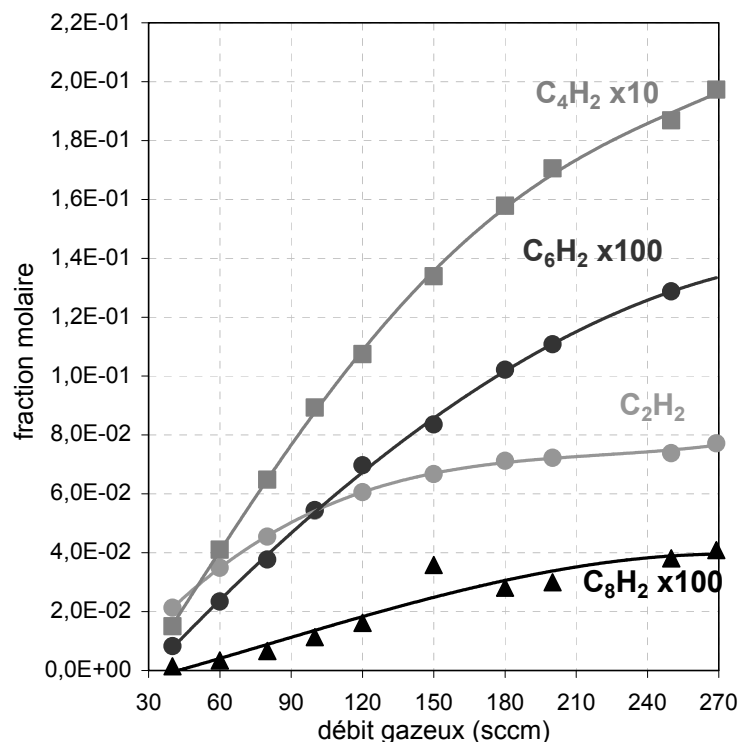


Figure 3-19. Influence du débit total gazeux sur les espèces présentes dans le plasma,

$P_w = 600 \text{ W}$; $P = 1,33 \text{ kPa}$; $\%CH_4 = 41,0$; $d = 2,5 \text{ mm}$.

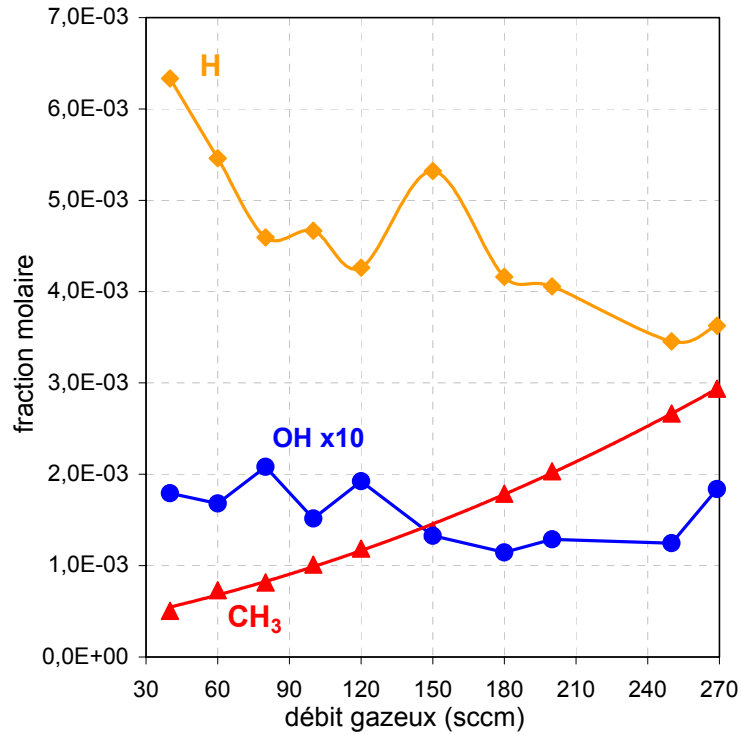


Figure 3-20. Influence du débit total gazeux sur les espèces présentes dans le plasma,
 $P_w = 600 \text{ W}$; $P = 1,33 \text{ kPa}$; $\%CH_4 = 41,0$; $d = 2,5 \text{ mm}$.

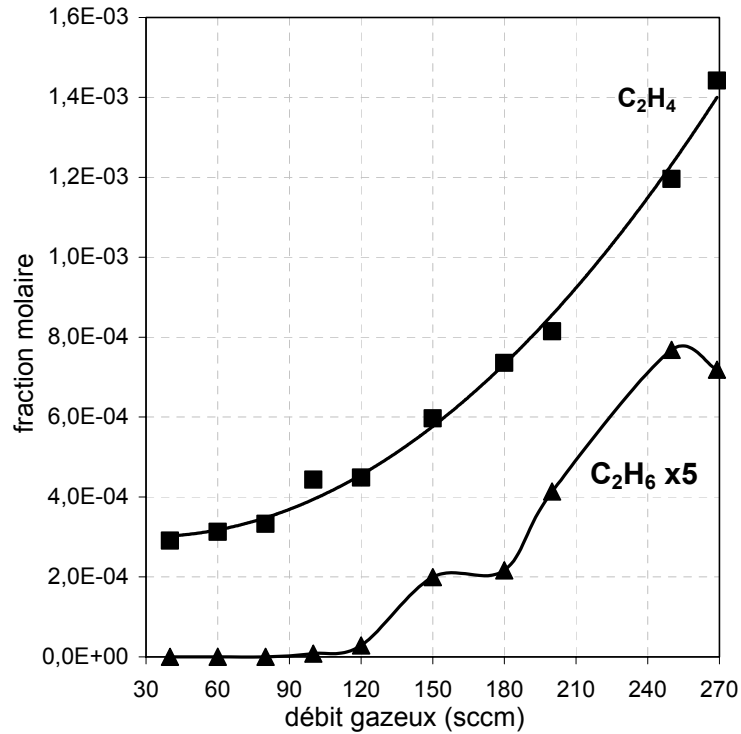


Figure 3-21. Influence du débit total gazeux sur les espèces présentes dans le plasma,
 $P_w = 600 \text{ W}$; $P = 1,33 \text{ kPa}$; $\%CH_4 = 41,0$; $d = 2,5 \text{ mm}$.

Les espèces stables et radicalaires en C₃ suivent l'évolution observée pour les espèces acétyléniques, avec une augmentation de leurs concentrations avec le débit. Néanmoins, C₃H₅• et C₃H₆ semblent moins affectés (figure 3-22).

Cette forte augmentation de la fraction molaire avec le débit total est aussi observée pour les espèces en C₄ (C₄H₄), en C₆ (stables : C₆H₄, C₆H₆ et radicalaires : C₆H₅•) ainsi que pour C₇H₈ et C₈H₆ avec cependant des variations moins marquées (figure 3-23).

Comme pour l'influence du taux de méthane, nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence de O₂ même pour les faibles temps de séjour.

L'ensemble de ces résultats montre un très fort taux d'espèces hydrocarbonées pour les plus forts débits gazeux ce qui correspond à des temps de séjour faibles au sein du plasma. Cette évolution avait été soupçonnée précédemment, elle est ici confirmée.

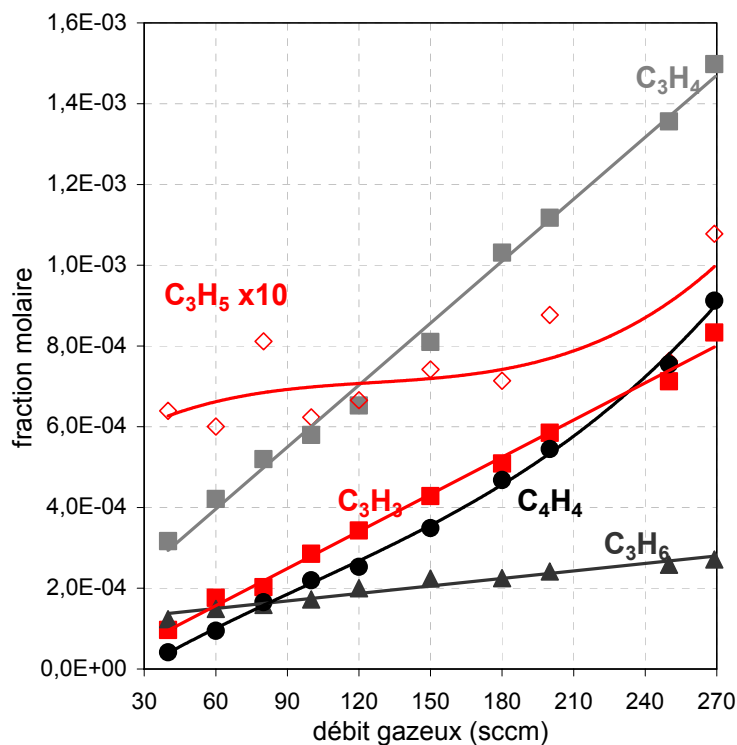


Figure 3-22. Influence du débit total gazeux sur les espèces présentes dans le plasma,
P_w = 600 W ; P = 1,33 kPa ; %CH₄=41,0 ; d = 2,5 mm.

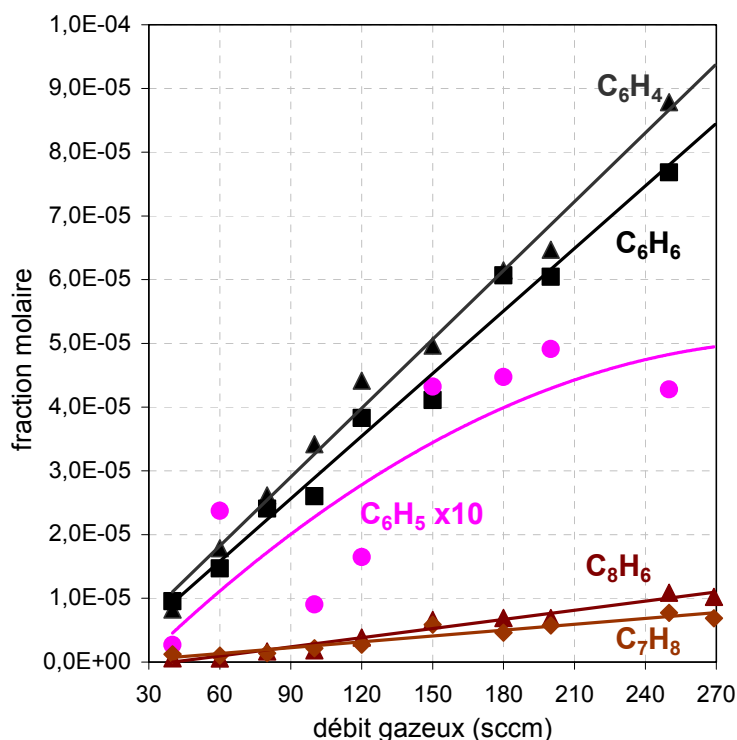


Figure 3-23. Influence du débit total gazeux sur les espèces présentes dans le plasma,

$P_w = 600 \text{ W}$; $P = 1,33 \text{ kPa}$; $\%CH_4 = 41,0$; $d = 2,5 \text{ mm}$.

1.4. Discussion sur l'évolution de la formation des espèces

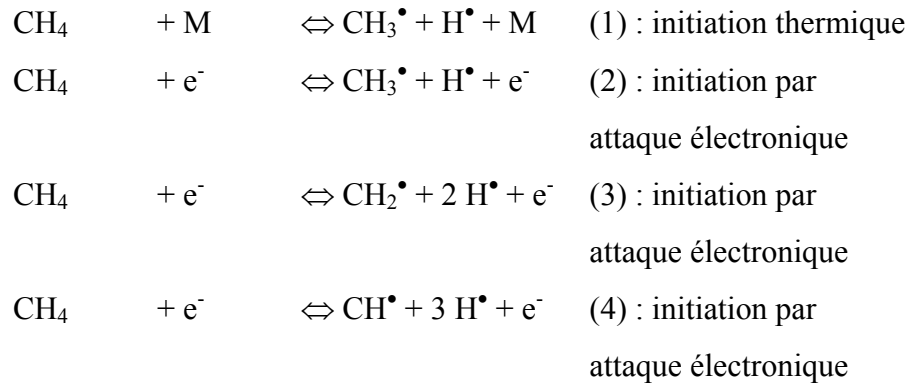
A partir des résultats expérimentaux décrits dans les paragraphes précédents, il est possible de préciser la nature des principales réactions impliquées dans les plasmas CH_4-CO_2 .

1.4.1. Voies réactionnelles principales

1.4.1.a. Consommation des réactifs

Une augmentation régulière de la puissance micro-onde conduit à une consommation totale de CH_4 alors qu'une fraction seulement de CO_2 est consommée. La variation du débit gazeux total fait apparaître un résultat équivalent, les débits les plus faibles donnant une consommation très importante de CH_4 et partielle de CO_2 . Ces résultats montrent que le méthane est le réactif qui se décompose le plus facilement. Sa plus forte réactivité est due à

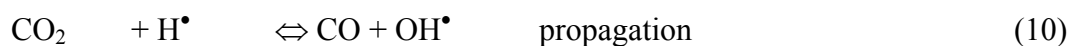
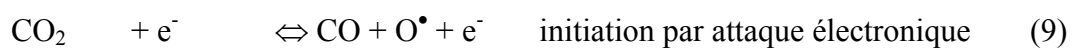
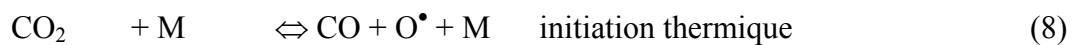
une énergie de liaison ($E_{C-H} = 348 \text{ kJ.mol}^{-1}$) beaucoup plus faible que l'énergie des liaisons $C=O$ de CO_2 ($E_{C=O} = 804 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Les réactifs sont décomposés thermiquement ou par réaction avec les électrons présents au sein du plasma. Dans le premier cas, CH_4 produit $CH_3^\bullet$. Les réactions d'attaque par des électrons peuvent produire également $CH_2^\bullet$ et $CH^\bullet$. Ces deux radicaux n'ont pas été détectés au cours de ce travail.



Une fois la réaction initiée, la consommation du méthane résulte également de réactions de propagation du mécanisme en chaînes. Les atomes d'hydrogène constituent le réactif principal pour ce type de réaction mais $OH^\bullet$ et $O^\bullet$ peuvent également intervenir :



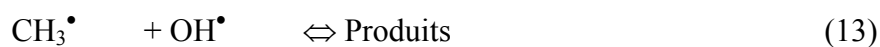
La décomposition de CO_2 , de par ses énergies de liaison, nécessite un temps de séjour long ou une puissance micro-onde élevée pour que la fraction molaire diminue sensiblement. Lorsqu'elle est initiée, la décomposition de CO_2 mène à CO et $O^\bullet$. CO_2 peut aussi être consommé suivant une réaction de propagation des chaînes, l'espèce active impliquée est l'atome d'hydrogène :



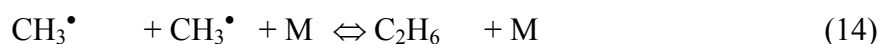
1.4.1.b. Consommation du radical méthyle

Dans les mécanismes de combustion du méthane, les radicaux méthyles réagissent selon deux voies essentielles :

- l'oxydation qui conduit principalement au formaldéhyde, composé consommé très rapidement selon des réactions qui mènent finalement à la formation de CO :



- la recombinaison menant à la formation de l'éthane :



1.4.1.c. Consommation de l'éthane

En milieu riche en atome d'hydrogène par rapport au radical hydroxyle, l'éthane réagit principalement selon un mécanisme de déshydrogénation progressive qui conduit à la formation de l'éthylène comme espèce intermédiaire et à l'acétylène comme produit final :



Si les trois espèces moléculaires de ce mécanisme ont bien été analysées, les radicaux éthyle et vinyle n'ont pas été détectés aux masses 29 et 27. Les seuls signaux mesurés à ces masses ne sont dus qu'aux contributions de $^{13}\text{CCH}_4$ et $^{13}\text{CCH}_2$ respectivement.

En milieu plasma, les ions présents vont aussi mener à l'acétylène (Boenig, 1982, Adams et Smith, 1983) :



Dans ce processus, il n'est pas exclu de former les radicaux $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ et $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$.

1.4.1.c. Consommation de l'acétylène

L'acétylène formé est relativement stable même à température élevée (Duff et Bauer, 1962). Néanmoins, il y a possibilité de produire des espèces plus lourdes à partir de C_2H_2 . Ces espèces polyacétyléniques ont été mises en évidence au sein du plasma. Nous observons préférentiellement ces espèces pour des faibles temps de séjour et/ou lors de l'augmentation du taux initial de méthane du mélange réactif. Le mécanisme généralement proposé pour la formation de ces composés repose sur l'intervention du radical éthyne, $\text{C}_2\text{H}^\bullet$, formé par déshydrogénation de l'acétylène (Bonne *et al.*, 1965) :



En présence d'une concentration élevée du radical méthyle, condition vérifiée dans les plasmas $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, l'acétylène peut aussi conduire à des espèces en C_3 :



$C_3H_5^\bullet$, C_3H_4 et $C_3H_3^\bullet$ ont été analysées au cours de notre travail. D'autres types de réaction d'addition sur la triple liaison conduisent à la formation d'espèces en C_4 :



Parmi ces espèces, seul le vinylacétylène (C_4H_4) a été détecté. En ce qui concerne $C_4H_3^\bullet$ de masse 51, la détection peut être perturbée par la contribution isotopique due à $^{13}CC_3H_2$.

1.4.1.d. Formation d'hydrocarbures aromatiques

La formation du benzène est liée à la présence d'espèces en C_3 et en C_4 , d'après ce que nous avons pu observer lors de la variation de la puissance.

Le mécanisme de formation du benzène peut alors être effectué selon deux voies réactionnelles. Le premier processus est celui passant par la voie en C_4 :



La seconde voie est celle passant par les espèces en C_3 :



A partir du benzène, des réactions de transfert permettent d'interpréter la formation des espèces aromatiques à chaîne latérale telles que le toluène (C_7H_8) et le phénylacétylène (C_8H_6).

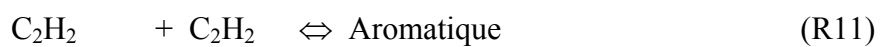
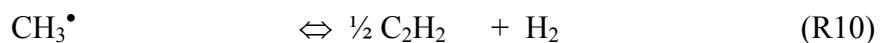


D'autres réactions peuvent également mener à la formation de ces deux espèces :



1.4.2. Influence des paramètres sur l'avancement des réactions

La démarche généralement suivie pour interpréter des expériences dans le domaine de la cinétique consiste à modéliser le phénomène étudié au moyen d'un mécanisme réactionnel détaillé et à comparer les concentrations calculées et mesurées pour les espèces analysées. Nous n'avons pas pu effectuer la modélisation des réactions dans les plasmas $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ car la température des gaz et les caractéristiques du plasma n'ont pas été déterminées et beaucoup de constantes de dissociation par les électrons ne sont pas connues. Nous avons donc fait appel à une procédure plus limitée pour identifier l'impact des paramètres expérimentaux sur les voies réactionnelles principales. Les diverses réactions mentionnées pour rendre compte de la consommation des réactifs et de la formation des produits ont été condensées dans un schéma réactionnel qui comprend les 14 réactions suivantes :



Il convient de noter que si la consommation des réactifs (réactions R1 à R4 pour le méthane, R5 et R6 pour le dioxyde de carbone) est décrite par des réactions élémentaires, la formation de l'acétylène (réaction R10) correspond à un processus global qui résume la formation de l'éthane par recombinaison des radicaux méthyle et la déshydrogénation de l'éthane par étapes successives. De même, la réaction R11 indique seulement que l'acétylène est considéré ici comme le précurseur des hydrocarbures aromatiques et les réactions R12 et R13 représentent globalement la formation de CO par oxydation de l'acétylène.

En utilisant les fractions molaires expérimentales et des hypothèses basées sur les constantes cinétiques de certaines réactions, nous avons calculé le degré d'avancement de ces 14 réactions. Pour ces calculs, nous avons systématiquement considéré que l'état initial correspond à 1 mole du mélange CH₄-CO₂. En désignant par $X_{CH_4}|_0$ la fraction molaire initiale du méthane, et par Δn_r le degré d'avancement de chaque réaction, les relations suivantes doivent être vérifiées :

$$\Delta n_1 + \Delta n_2 + \Delta n_3 + \Delta n_4 = X_{CH_4}|_0 - n_{CH_4} \quad (III-1)$$

$$\Delta n_5 + \Delta n_6 = (1 - X_{CH_4}|_0) - n_{CO_2} \quad (III-2)$$

$$\Delta n_1 + \Delta n_2 + \Delta n_3 + \Delta n_4 - \Delta n_9 - \Delta n_{10} = n_{CH_3} \quad (III-3)$$

$$\frac{1}{2} \Delta n_{10} - 2 \Delta n_{11} - \Delta n_{12} - \Delta n_{13} = n_{C_2H_2} \quad (III-4)$$

$$\Delta n_3 + \Delta n_8 = n_{H_2O} \quad (III-5)$$

$$\Delta n_1 + \Delta n_7 + \Delta n_8 + 2\Delta n_9 + 2 \Delta n_{13} - (\Delta n_2 + \Delta n_6 + 2\Delta n_{14}) = n_H \quad (III-6)$$

$$\Delta n_4 + \Delta n_6 + \Delta n_7 - (\Delta n_3 + \Delta n_8 + \Delta n_9 + 2 \Delta n_{12}) = n_{OH} \quad (III-7)$$

$$\Delta n_5 - (\Delta n_4 + \Delta n_7 + 2 \Delta n_{13}) = n_O \quad (III-8)$$

n_i désigne le nombre de moles de l'espèce i . Pour chaque espèce, n_i est lié à la fraction molaire par la relation III-9 :

$$n_i = X_i \times n_T \quad (III-9)$$

où n_T désigne le nombre total de moles.

n_T a été calculé à partir des relations de conservation des atomes C, H et O. En désignant par v_{Ci} , v_{Hi} , et v_{Oi} les nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène dans chaque espèce analysée, ces relations s'écrivent alors par :

atomes de carbone :

$$\sum_{i=1}^N v_{Ci} n_i = n_{T,C} \sum_{i=1}^N v_{Ci} X_i = X_{CH_4}|_o + (1 - X_{CH_4}|_o) = 1 \quad (III-10)$$

atomes d'hydrogène :

$$\sum_{i=1}^N v_{Hi} n_i = n_{T,H} \sum_{i=1}^N v_{Hi} X_i = 4X_{CH_4}|_o \quad (III-11)$$

atomes d'oxygène :

$$\sum_{i=1}^N v_{Oi} n_i = n_{T,O} \sum_{i=1}^N v_{Oi} X_i = 2(1 - X_{CH_4}|_o) \quad (III-12)$$

Trois valeurs du nombre total de moles $n_{T,C}$, $n_{T,H}$ et $n_{T,O}$ sont ainsi obtenues. Le nombre total de moles n_T a été calculé comme la moyenne de ces trois valeurs.

Afin d'établir des relations supplémentaires entre les degrés d'avancement, les hypothèses suivantes ont été prises en compte :

- Consommation du méthane

Nous avons fixé l'importance relative des 3 premières réactions (R1, R2, R3) de consommation du méthane en introduisant dans les calculs des paramètres α_{R1} , α_{R2} , et α_{R3} . Le nombre de moles consommées par chacune de ces réactions s'exprime alors par :

$$\Delta n_1 = (X_{CH_4}|_o - n_{CH_4}) \alpha_{R1} \quad (III-13)$$

$$\Delta n_2 = (X_{CH_4}|_o - n_{CH_4}) \alpha_{R2} \quad (III-14)$$

$$\Delta n_3 = (X_{CH_4}|_o - n_{CH_4}) \alpha_{R3} \quad (III-15)$$

où les paramètres α_{R1} , α_{R2} , et α_{R3} vérifient :

$$\alpha_{R1} + \alpha_{R2} + \alpha_{R3} \leq 1 \quad (\text{III-16})$$

Le degré d'avancement de la quatrième réaction est obtenu par :

$$\Delta n_4 = \left(X_{\text{CH}_4} \Big|_0 - n_{\text{CH}_4} \right) - (\Delta n_1 + \Delta n_2 + \Delta n_3) \quad (\text{III-17})$$

Pour fixer α_{R2} , et α_{R3} nous avons tenu compte du fait que l'hydrogène atomique est présent en concentration nettement plus élevée que le radical hydroxyle. Les données cinétiques des réactions R2 et R3 ont aussi été prises en compte :

$$k_{R2} = 3.51 \cdot 10^{11} \left(\frac{T}{298} \right)^{3.0} \exp\left(-\frac{33.6}{RT}\right) \quad (\text{Baulch et al., 1992})$$

$$k_{R3} = 5.28 \cdot 10^{11} \left(\frac{T}{298} \right)^{1.83} \exp\left(-\frac{11.6}{RT}\right) \quad (\text{Baulch et al., 1992})$$

Les constantes de vitesses sont exprimées en $\text{cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$, avec la température T en K et les énergies d'activation en kJ mole^{-1} . R est la constante des gaz parfaits en $\text{kJ mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

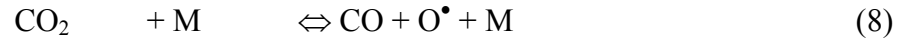
Le tableau 3-1 compare les valeurs des constantes des réactions R2 et R3 pour diverses températures.

T (K)	k_{R2}	k_{R3}
1000	$2,33 \cdot 10^{11}$	$1,19 \cdot 10^{12}$
1200	$7,89 \cdot 10^{11}$	$2,10 \cdot 10^{12}$
1400	$2,03 \cdot 10^{12}$	$3,29 \cdot 10^{12}$
1600	$4,34 \cdot 10^{12}$	$4,77 \cdot 10^{12}$
1800	$8,18 \cdot 10^{12}$	$6,52 \cdot 10^{12}$
2000	$1,41 \cdot 10^{13}$	$8,54 \cdot 10^{12}$
2200	$2,25 \cdot 10^{13}$	$1,08 \cdot 10^{13}$
2400	$3,40 \cdot 10^{13}$	$1,34 \cdot 10^{13}$
2600	$4,92 \cdot 10^{13}$	$1,62 \cdot 10^{13}$
2800	$6,87 \cdot 10^{13}$	$1,93 \cdot 10^{13}$
3000	$9,30 \cdot 10^{13}$	$2,27 \cdot 10^{13}$

Tableau 3-1. Constantes de vitesse des réactions de consommation du méthane.

- Consommation du dioxyde de carbone

A partir des paramètres cinétiques des deux réactions 8 et 10 :



$$k_8 = 1,09 \cdot 10^{14} \exp(-406/RT) \quad (\text{Eremin } et al., 1997)$$

$$k_{10} = 1,51 \cdot 10^{14} \exp(-110/RT) \quad (\text{Tsang et Hampson, 1986})$$

Il est possible de comparer leurs vitesses en fonction de la température avec :

$$v_8 = k_8 \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{M}] \quad (\text{III-18})$$

$$v_{10} = k_{10} \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}^\bullet] \quad (\text{III-19})$$

et
$$v_{10}/v_8 = k_{10} \cdot [\text{H}^\bullet] / k_8 \cdot [\text{M}] \quad (\text{III-20})$$

Les concentrations de l'hydrogène atomique et de M sont liées aux fractions molaires par les expressions :

$$[\text{H}^\bullet] = P \cdot X_H / (R \cdot T) \quad (\text{III-21})$$

$$[\text{M}] = P \cdot X_M / (R \cdot T) \quad (\text{III-22})$$

avec $X_M = 1,0$ et $X_H = 5,0 \cdot 10^{-3}$. Nous avons alors :
$$v_{10}/v_8 = k_{10} \cdot X_H / k_8 \cdot X_M \quad (\text{III-23})$$

Température (K)	$k_8 = k_{R5}$	$k_{10} = k_{R6}$	v_{10} / v_8
1000	$6,59 \cdot 10^{-8}$	$2,69 \cdot 10^8$	$2,04 \cdot 10^{13}$
1200	$2,27 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^9$	$5,39 \cdot 10^{10}$
1400	$7,61 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{10}$	$7,76 \cdot 10^8$
1600	$5,97 \cdot 10^0$	$3,85 \cdot 10^{10}$	$3,23 \cdot 10^7$
1800	$1,78 \cdot 10^2$	$9,67 \cdot 10^{10}$	$2,72 \cdot 10^6$
2000	$2,68 \cdot 10^3$	$2,02 \cdot 10^{11}$	$3,76 \cdot 10^5$
2200	$2,47 \cdot 10^4$	$3,68 \cdot 10^{11}$	$7,45 \cdot 10^4$
2400	$1,57 \cdot 10^5$	$6,08 \cdot 10^{11}$	$1,93 \cdot 10^4$
2600	$7,53 \cdot 10^5$	$9,29 \cdot 10^{11}$	$6,17 \cdot 10^3$
2800	$2,88 \cdot 10^6$	$1,34 \cdot 10^{12}$	$2,32 \cdot 10^3$
3000	$9,22 \cdot 10^6$	$1,83 \cdot 10^{12}$	$9,93 \cdot 10^2$

Tableau 3-2. Calcul des constantes de vitesse des réactions (8) et (10) en fonction de la température.

Le tableau 3-2 montre que la réaction de propagation est nettement plus rapide que la décomposition directe dans le domaine de température 1000-3000 K. Cependant, nous avons conservé la réaction de décomposition car elle permet de prendre en compte la réaction de décomposition par attaque électronique (réaction 9 : $\text{CO}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O}^\bullet + e^-$).

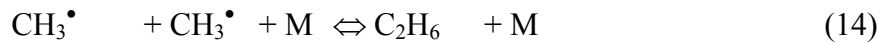
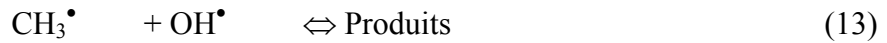
L'importance relative des réactions de décomposition et de consommation du CO_2 par l'atome d'hydrogène est fixée au moyen d'un paramètre α_{R5} où :

$$\Delta n_5 = \left(\left(1 - X_{\text{CH}_4} \right|_0 \right) - n_{\text{CO}_2} \right) \alpha_{R5} \quad (\text{III-24})$$

$$\Delta n_6 = \left(\left(1 - X_{\text{CH}_4} \right|_0 \right) - n_{\text{CO}_2} \right) (1 - \alpha_{R5}) \quad (\text{III-25})$$

- Consommation du radical méthyle

Les paramètres cinétiques des réactions de consommation du radical méthyle (11, 12, 13, 14, et 15) sont réunis dans le tableau 3-3.



Réaction	A	n	Ea (kJ.mole ⁻¹)	Références
11	3,31 10 ¹¹	0	37,415	Baulch <i>et al.</i> , 1992
12	1,32 10 ¹⁴	0	131,369	Baulch <i>et al.</i> , 1992
13	3,00 10 ¹³	0	0	Baulch <i>et al.</i> , 1992
14	6,08 10 ²³	-7	11,557	Baulch <i>et al.</i> , 1994
15	3,01 10 ¹³	0	56,538	Baulch <i>et al.</i> , 1992

Tableau 3-3. Paramètres cinétiques des réactions 11, 12, 13, 14 et 15 de la consommation du radical méthyle exprimés par la relation $k = A (T/298)^n \exp(-E_a/RT)$.

Les valeurs des constantes de vitesse à différentes températures sont rassemblées dans le tableau 3-4. Pour apprécier l'importance relative des réactions, il faut tenir compte, en plus des valeurs des constantes de vitesse, de la concentration de l'espèce qui réagit avec $\text{CH}_3^\bullet$: O_2 (11 et 12), $\text{OH}^\bullet$ (13) et $\text{CH}_3^\bullet$ (14 et 15). Les deux réactions d'oxydation par O_2 peuvent être négligées car elles ont des constantes de vitesse peu élevées et une concentration de O_2 inférieure à la limite de détection de la technique d'analyse. Par contre, la réaction d'oxydation par $\text{OH}^\bullet$ doit être prise en compte car sa constante de vitesse est élevée et la concentration de $\text{OH}^\bullet$ est du même ordre de grandeur que celle de $\text{CH}_3^\bullet$. La réaction 13 est représentée par la réaction R9 dans le modèle proposé et les réactions 14 et 15 sont regroupées dans la réaction R10.

Température K	k_{11}	k_{12}	k_{13}	$k_{14} \cdot [\text{M}]$	k_{15}
400	$4,30 \cdot 10^6$	$9,22 \cdot 10^{-4}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	$9,61 \cdot 10^{14}$	$1,25 \cdot 10^6$
600	$1,83 \cdot 10^8$	$4,82 \cdot 10^2$	$3,00 \cdot 10^{13}$	$1,19 \cdot 10^{14}$	$3,60 \cdot 10^8$
800	$1,19 \cdot 10^9$	$3,49 \cdot 10^5$	$3,00 \cdot 10^{13}$	$2,13 \cdot 10^{13}$	$6,12 \cdot 10^9$
1000	$3,68 \cdot 10^9$	$1,81 \cdot 10^7$	$3,00 \cdot 10^{13}$	$5,07 \cdot 10^{12}$	$3,35 \cdot 10^{10}$
1200	$7,78 \cdot 10^9$	$2,52 \cdot 10^8$	$3,00 \cdot 10^{13}$	$1,49 \cdot 10^{12}$	$1,04 \cdot 10^{11}$
1400	$1,33 \cdot 10^{10}$	$1,66 \cdot 10^9$	$3,00 \cdot 10^{13}$	$5,11 \cdot 10^{11}$	$2,34 \cdot 10^{11}$
1600	$1,99 \cdot 10^{10}$	$6,79 \cdot 10^9$	$3,00 \cdot 10^{13}$	$1,99 \cdot 10^{11}$	$4,29 \cdot 10^{11}$
1800	$2,72 \cdot 10^{10}$	$2,03 \cdot 10^{10}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	$8,53 \cdot 10^{10}$	$6,88 \cdot 10^{11}$
2000	$3,49 \cdot 10^{10}$	$4,89 \cdot 10^{10}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	$3,97 \cdot 10^{10}$	$1,00 \cdot 10^{12}$
2200	$4,28 \cdot 10^{10}$	$1,00 \cdot 10^{11}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	$1,97 \cdot 10^{10}$	$1,37 \cdot 10^{12}$
2400	$5,08 \cdot 10^{10}$	$1,83 \cdot 10^{11}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	$1,04 \cdot 10^{10}$	$1,77 \cdot 10^{12}$
2600	$5,86 \cdot 10^{10}$	$3,03 \cdot 10^{11}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	$5,71 \cdot 10^9$	$2,20 \cdot 10^{12}$
2800	$6,63 \cdot 10^{10}$	$4,67 \cdot 10^{10}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	$3,28 \cdot 10^9$	$2,65 \cdot 10^{12}$
3000	$7,39 \cdot 10^{10}$	$6,81 \cdot 10^{11}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	$1,95 \cdot 10^9$	$3,12 \cdot 10^{12}$

Tableau 3-4. Calcul des constantes de vitesse des réactions 11, 12, 13, 14 et 15 en fonction de la température.

L'importance relative des voies d'oxydation et de recombinaison a été fixée au moyen d'un paramètre α_{R9} . On a ainsi :

$$\Delta n_9 = \left(\left(X_{CH_4} \Big|_o - n_{CH_4} \right) - n_{CH_3} \right) \alpha_{R9} \quad (III-26)$$

$$\Delta n_{10} = \left(\left(X_{CH_4} \Big|_o - n_{CH_4} \right) - n_{CH_3} \right) (1 - \alpha_{R9}) \quad (III-27)$$

- Oxygène atomique

L'oxygène atomique n'ayant pas été détecté au cours des analyses, sa concentration est supposée nulle. On obtient ainsi la relation :

$$\Delta n_5 = \Delta n_4 + \Delta n_7 + 2\Delta n_{13} \quad (III-28)$$

où $\Delta n_4'$ désigne le degré d'avancement calculé à partir de la conservation des atomes d'oxygène.

Les réactions R13a et R13b sont des réactions de consommation de l'acétylène selon deux voies :



L'importance relative des vitesses des réactions de consommation par CH_4 , H_2 et C_2H_2 est fixée sur la base des concentrations de ces 3 réactifs et des données cinétiques k_{R4} , k_{R7} et k_{R13} tirées de la littérature :

Réaction	A	n	Ea (kJ.mole ⁻¹)	Références
R4	$5,01 \cdot 10^{12}$	1,56	35,5	Baulch <i>et al.</i> , 1992
R7	$2,07 \cdot 10^{11}$	2,67	26,3	Baulch <i>et al.</i> , 1992
R13a	$9,04 \cdot 10^{12}$	0,00	35,5	Tsang et Hampson, 1986
R13b	$2,11 \cdot 10^{12}$	1,50	7,1	Warnatz, 1984

Tableau 3-5. Paramètres cinétiques des réactions (R4), (R7), (R13a), (R13b).

Le tableau 3-6 compare les valeurs des constantes de vitesse dans un large domaine de température.

Température (K)	k_{R4}	K_{R7}	k_{R13a}	k_{R13b}
400	$1,82 \cdot 10^8$	$1,68 \cdot 10^8$	$3,01 \cdot 10^{10}$	$3,88 \cdot 10^{11}$
600	$1,21 \cdot 10^{10}$	$6,91 \cdot 10^9$	$2,02 \cdot 10^{11}$	$1,45 \cdot 10^{12}$
800	$1,12 \cdot 10^{11}$	$5,56 \cdot 10^{10}$	$5,22 \cdot 10^{11}$	$3,19 \cdot 10^{12}$
1000	$4,62 \cdot 10^{11}$	$2,22 \cdot 10^{11}$	$9,23 \cdot 10^{11}$	$5,52 \cdot 10^{12}$
1200	$1,25 \cdot 10^{12}$	$6,13 \cdot 10^{11}$	$1,35 \cdot 10^{12}$	$8,37 \cdot 10^{12}$
1400	$2,65 \cdot 10^{12}$	$1,35 \cdot 10^{12}$	$1,77 \cdot 10^{12}$	$1,17 \cdot 10^{13}$
1600	$4,77 \cdot 10^{12}$	$2,55 \cdot 10^{12}$	$2,17 \cdot 10^{12}$	$1,54 \cdot 10^{13}$
1800	$7,72 \cdot 10^{12}$	$4,35 \cdot 10^{12}$	$2,54 \cdot 10^{12}$	$1,95 \cdot 10^{13}$
2000	$1,15 \cdot 10^{13}$	$6,87 \cdot 10^{12}$	$2,89 \cdot 10^{12}$	$2,39 \cdot 10^{13}$
2200	$1,63 \cdot 10^{13}$	$1,02 \cdot 10^{13}$	$3,20 \cdot 10^{12}$	$2,87 \cdot 10^{13}$
2400	$2,19 \cdot 10^{13}$	$1,46 \cdot 10^{13}$	$3,49 \cdot 10^{12}$	$3,38 \cdot 10^{13}$
2600	$2,84 \cdot 10^{13}$	$1,99 \cdot 10^{13}$	$3,76 \cdot 10^{12}$	$3,91 \cdot 10^{13}$
2800	$3,59 \cdot 10^{13}$	$2,65 \cdot 10^{13}$	$4,00 \cdot 10^{12}$	$4,48 \cdot 10^{13}$
3000	$4,43 \cdot 10^{13}$	$3,44 \cdot 10^{13}$	$4,23 \cdot 10^{12}$	$5,07 \cdot 10^{13}$

Tableau 3-6. Constantes de vitesse des réactions de consommation des atomes d'oxygène.

Les paramètres α_{R4} , et α_{R7} sont introduits pour permettre le calcul de $\Delta n'_4$, Δn_7 , et Δn_{13} :

$$\Delta n'_4 = \alpha_{R4} \Delta n_5 \quad \Delta n_7 = \alpha_{R7} \Delta n_5 \quad \Delta n_{13} = \left[\Delta n_5 - (\Delta n'_4 + \Delta n_7) \right] / 2 \quad (\text{III-29})$$

Pour la réaction R4, on obtient ainsi une deuxième expression du degré d'avancement, la première étant liée à la consommation du méthane (III-17). Nous avons utilisé ce résultat pour recalculer le degré d'avancement de la réaction R3 selon :

$$\Delta n'_3 = \left(X_{CH_4} \Big|_0 - n_{CH_4} \right) - (\Delta n_1 + \Delta n_2 + \Delta n'_4) \quad (\text{III-30})$$

On en déduit une nouvelle valeur du paramètre α_{R3} , désignée par α'_{R3} :

$$\alpha'_{R3} = \left(\frac{\Delta n_3}{X_{CH_4}|_0 - n_{CH_4}} \right) \quad (III-31)$$

Le calcul est relancé en prenant comme donnée d'entrée : $\alpha_{R3} = \alpha'_{R3}$ ce qui conduit à $\Delta n'_3 = \Delta n_3$ et $\Delta n'_4 = \Delta n_4$.

- Calcul des autres degrés d'avancement

A partir des expressions III-1 à III-8 et des hypothèses précédentes on déduit les degrés d'avancement des réactions R10, R8, R14, R12 et R11 proposées dans le mécanisme :

$$\Delta n_8 = n_{H_2O} - \Delta n_3 \quad (III-32)$$

$$\Delta n_{14} = [(\Delta n_1 + \Delta n_7 + \Delta n_8 + 2\Delta n_9 + 2\Delta n_{13}) - (\Delta n_2 + \Delta n_6) - n_H] / 2 \quad (III-33)$$

$$\Delta n_{12} = [(\Delta n_4 + \Delta n_6 + \Delta n_7) - (\Delta n_3 + \Delta n_8 + \Delta n_9) - n_{OH}] / 2 \quad (III-34)$$

$$\Delta n_{11} = [\Delta n_{10} / 2 - (\Delta n_{12} + \Delta n_{13}) - n_{C_2H_2}] / 2 \quad (III-35)$$

Le calcul des degrés d'avancement des 14 réactions permet de préciser l'influence exercée par les paramètres étudiés expérimentalement sur la consommation des réactifs et la formation des produits.

1.4.3. Influence de la puissance micro-onde

Nous avons considéré que l'avancement des réactions de décomposition du méthane (réaction R1) et du dioxyde de carbone (R5) augmente progressivement avec la puissance micro-onde injectée. Les autres paramètres ont été fixés selon les critères décrits précédemment. Les valeurs sont regroupées dans le tableau 3-7.

	CH ₄			CO ₂	O•	
P (W)	α_{R1}	α_{R2}	α_{R3}	α_{R5}	α_{R4}	α_{R7}
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
100	0,050	0,751	0,195	0,010	0,440	0,220
150	0,100	0,702	0,194	0,020	0,440	0,220
200	0,150	0,655	0,190	0,030	0,440	0,220
250	0,200	0,608	0,184	0,040	0,440	0,220
300	0,250	0,555	0,181	0,050	0,440	0,220
350	0,300	0,504	0,177	0,060	0,440	0,220
400	0,350	0,452	0,173	0,070	0,440	0,220
450	0,370	0,428	0,172	0,080	0,440	0,220
500	0,380	0,422	0,163	0,090	0,440	0,220
550	0,390	0,415	0,154	0,100	0,440	0,220
600	0,400	0,408	0,144	0,110	0,440	0,220
650	0,410	0,401	0,133	0,120	0,440	0,220
700	0,420	0,394	0,123	0,130	0,440	0,220

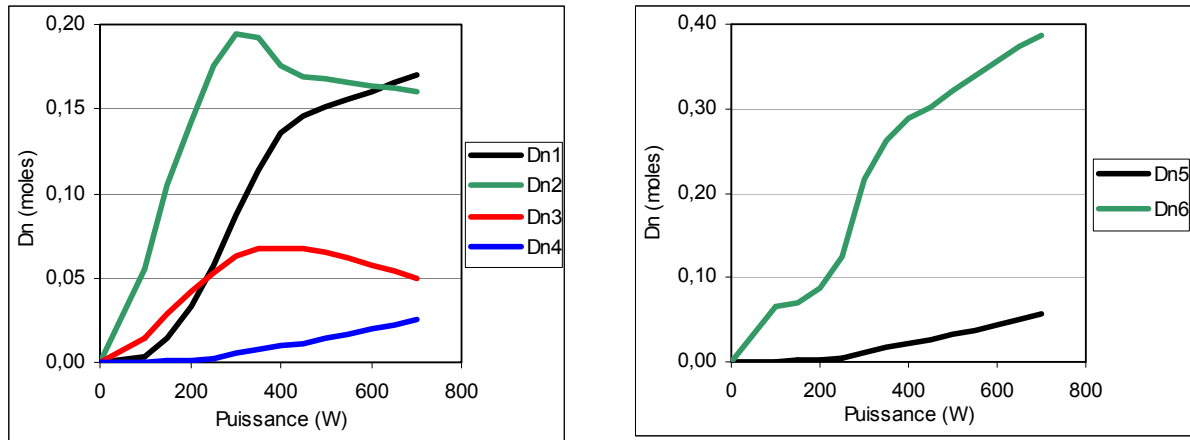
Tableau 3-7. Paramètres utilisés pour le calcul des degrés d'avancement des réactions.

Les figures 3-24 à 3-28 décrivent l'évolution des degrés d'avancement des réactions qui interviennent dans la consommation et la formation de chaque espèce analysée pour une composition initiale de méthane de 41% et pour un débit total de 120 sccm. Les courbes relatives à l'atome d'oxygène ont aussi été ajoutées.

Le choix des paramètres α_{R1} et α_{R2} favorise la réaction de consommation du méthane par l'hydrogène atomique (figure 3-24 a). A partir de 400 W environ, la consommation du méthane étant totale, l'augmentation du degré d'avancement des réactions R1 et R4 est nécessairement compensée par une diminution pour les réactions R2 et R3.

Le monoxyde de carbone est produit principalement à partir de CO₂. Cependant, la consommation de l'acétylène par la réaction R12 contribue aussi à la formation de CO de manière appréciable. H₂ est produit principalement par la déshydrogénation des hydrocarbures en C₂ mais aussi à partir de la consommation du méthane par la réaction R2 et la consommation de l'acétylène par OH• (réaction R12). La réaction R14 se produit dans la

direction inverse de celle indiquée dans le mécanisme : elle consomme donc H_2 . Une autre réaction importante de consommation de H_2 est la réaction R8.



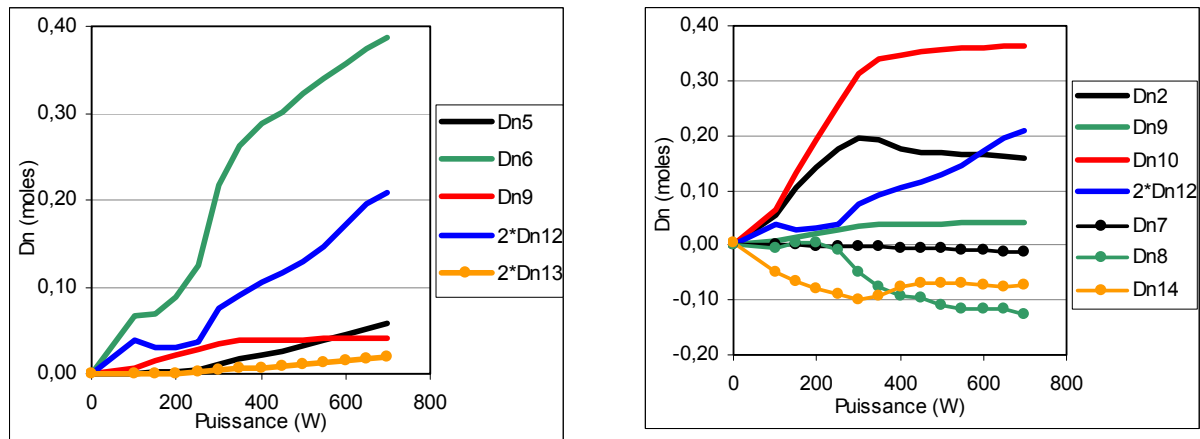
a) CH_4

b) CO_2

Figure 3-24. Influence de la puissance micro-onde injectée sur les degrés d'avancement :

a) des réactions de consommation de CH_4 (R1, R2, R3, R4)

et b) des réactions de consommation de CO_2 (R5 et R6).



a) CO

b) H_2

Figure 3-25. Influence de la puissance micro-onde injectée sur les degrés d'avancement :

a) des réactions de formation de CO (R5, R6, R9, R12, R13)

et b) des réactions de formation (R2, R9, R10, R12) et de consommation (R7, R8, R14) de H_2 .

La réaction R10 constituant la seule voie de consommation des radicaux $CH_3^\bullet$ et de formation de l'acétylène, son degré d'avancement reproduit l'évolution de la fraction molaire du méthane : un palier est atteint à partir de 400 W (figure 3-26 a). La consommation de

l'acétylène s'effectue majoritairement par oxydation par le radical $\text{OH}^\bullet$ (R12). Le degré d'avancement de cette réaction augmente régulièrement avec la puissance ce qui conduit à un maximum pour la fraction molaire de l'acétylène. Les autres réactions de consommation de C_2H_2 , R11 et R13, affectent très peu la fraction molaire de C_2H_2 . La réaction R11 joue cependant un rôle important car elle conduit aux composés aromatiques.

Aux faibles puissances, la formation de H_2O n'est due qu'à la réaction de consommation de CH_4 par les radicaux $\text{OH}^\bullet$ (R3) alors qu'à partir de 300 W, l'hydrogène devient la source principale (R8).

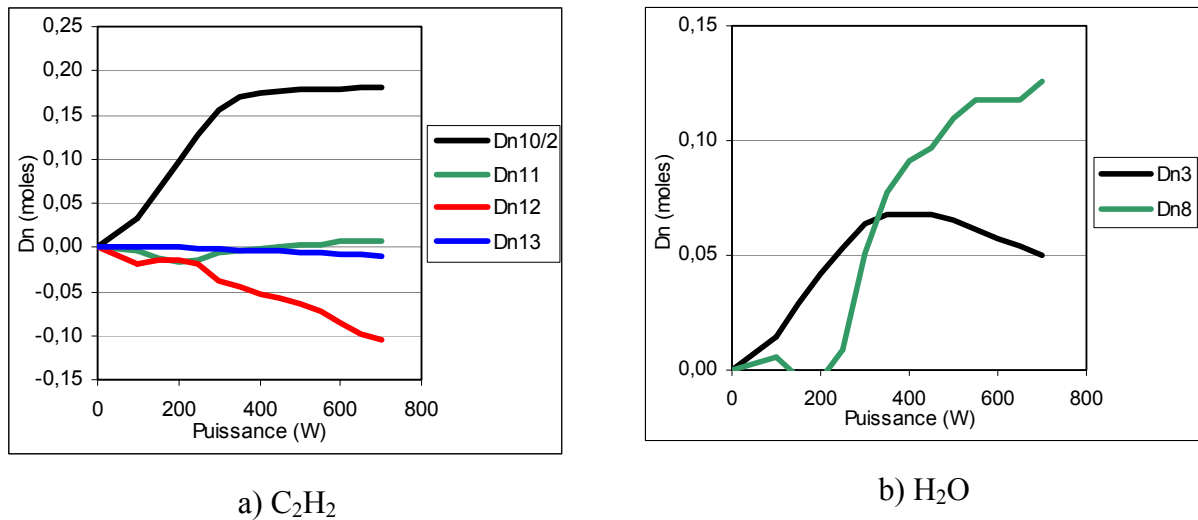
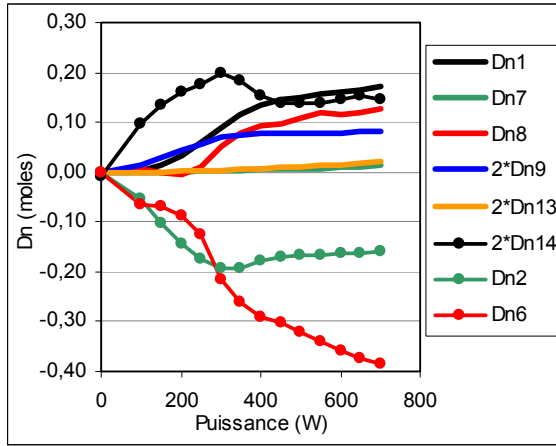


Figure 3-26. Influence de la puissance micro-onde injectée sur les degrés d'avancement :

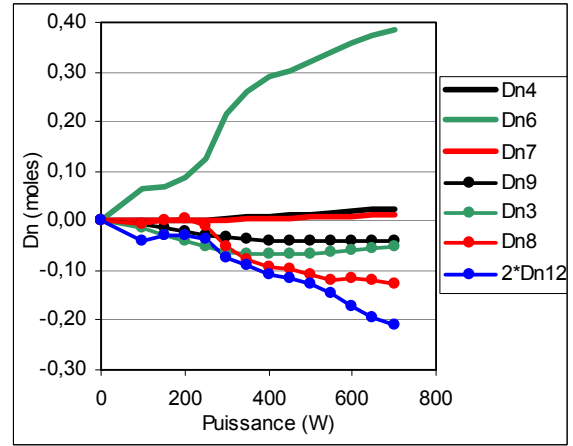
- a) des réactions de formation (R10) et de consommation (R11, R12, R13) de C_2H_2
 et b) des réactions de formation (R3, R8) de H_2O .

La formation des radicaux $\text{CH}_3^\bullet$ correspond à la consommation du méthane, tandis que seulement deux réactions ont été prises en compte pour leur consommation R9 et R10. Le choix de la valeur de α_{R9} maintient à un niveau faible la consommation par $\text{OH}^\bullet$ par rapport à la recombinaison de $\text{CH}_3^\bullet$. Pour les autres espèces actives, on remarque qu'en dessous de 200 W les atomes $\text{H}^\bullet$ sont uniquement formés par décomposition de l'hydrogène (R14). Pour des puissances plus élevées, cette réaction demeure prépondérante mais les réactions R1 et R8 contribuent également. Jusqu'à 300 W la consommation de $\text{H}^\bullet$ est due aux deux réactions avec les réactifs : R2 avec le méthane et R6 avec le dioxyde de carbone. Cette dernière réaction devient prépondérante pour des puissances supérieures à 300 W. La réaction R6 joue aussi un rôle majeur dans la formation du radical $\text{OH}^\bullet$. La consommation de ce radical

s'effectue principalement par réaction avec l'acétylène (R12) mais aussi par réaction avec le méthane et l'hydrogène (R3 et R8 respectivement). Pour l'atome d'oxygène, le choix d'une faible valeur pour le paramètre α_{R5} conduit à un rôle très mineur.

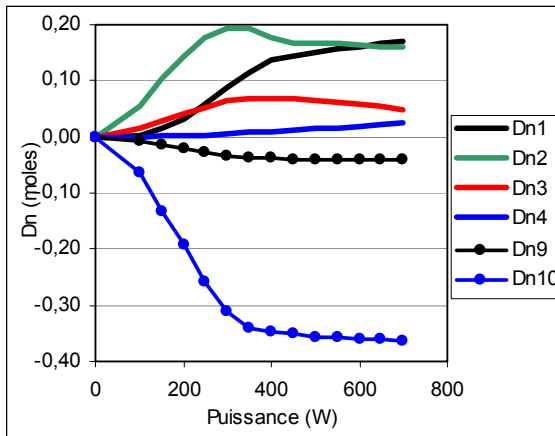


a) $H^{\bullet}$

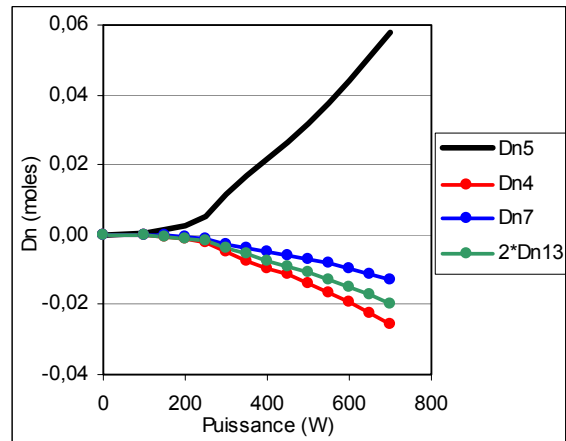


b) $OH^{\bullet}$

Figure 3-27. Influence de la puissance micro-onde injectée sur les degrés d'avancement :
a) des réactions de formation de $H^{\bullet}$ (R1, R7, R8, R9, R13) et de consommation de $H^{\bullet}$ (R2, R6, R14)
et b) des réactions de formation de $OH^{\bullet}$ (R4, R6, R7) et de consommation (R3, R8, R9, R12).



a) $CH_3^{\bullet}$



b) $O^{\bullet}$

Figure 3-28. Influence de la puissance micro-onde injectée sur les degrés d'avancement :
a) des réactions de formation de $CH_3^{\bullet}$ (R1, R2, R3, R4) et de consommation (R9, R10)
et b) des réactions de formation de $O^{\bullet}$ (R5) et de consommation (R4, R7, R13).

1.4.4. Influence du débit total

Rappelons que l'influence de la puissance micro-onde a été étudiée avec un débit gazeux de 120 sccm. Nous avons donc repris pour ce débit les valeurs des 6 paramètres α_{R1} , α_{R2} , α_{R3} , α_{R5} , α_{R4} et α_{R7} déterminées dans l'étude précédente à 600 W. Le tableau 3-8 montre que le débit gazeux n'affecte pas ou très peu les valeurs de chaque paramètre. Le taux initial de méthane est de 0,41.

	CH ₄			CO ₂	O [•]	
Débit (sccm)	α_{R1}	α_{R2}	α_{R3}	α_{R5}	α_{R4}	α_{R7}
40	0,400	0,408	0,133	0,110	0,440	0,220
60	0,400	0,408	0,136	0,110	0,440	0,220
80	0,400	0,408	0,139	0,110	0,440	0,220
100	0,400	0,408	0,142	0,110	0,440	0,220
120	0,400	0,408	0,144	0,110	0,440	0,220
150	0,400	0,410	0,147	0,110	0,440	0,220
180	0,400	0,412	0,149	0,110	0,440	0,220
200	0,400	0,414	0,149	0,110	0,440	0,220
250	0,400	0,416	0,151	0,110	0,440	0,220
269	0,400	0,418	0,150	0,110	0,440	0,220

Tableau 3-8. Paramètres utilisés pour le calcul des degrés d'avancement des réactions.

Pour les degrés d'avancement des réactions, l'influence du débit total est très faible sur la consommation du méthane et marquée sur la consommation du dioxyde de carbone (figure 3-29). Pour ce dernier, la réaction avec l'atome d'hydrogène (R6), qui est la réaction dominante de consommation, a un degré d'avancement qui diminue nettement lorsque le débit augmente. Comme cette réaction est la seule source efficace du radical OH[•], cette variation a des conséquences sur les réactions d'oxydation par ce radical. En fait, la figure 3-32 b) montre que parmi les trois réactions de consommation de OH[•], la réaction avec le méthane (R3) n'est pas affectée par le débit total tandis que les réactions avec H₂ (R8) et C₂H₂ (R12) ont des degrés d'avancement qui diminuent fortement à débit élevé.

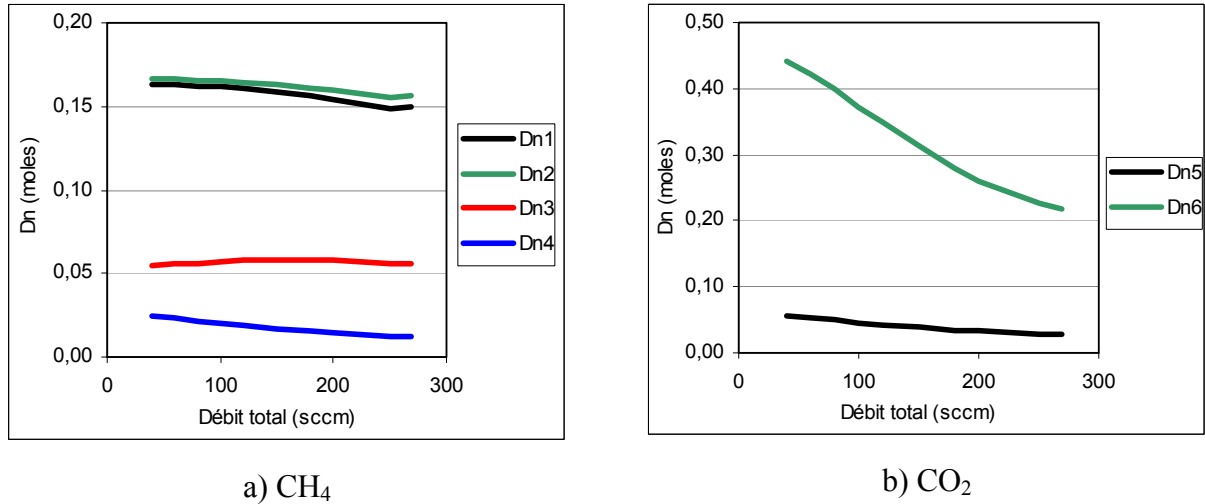
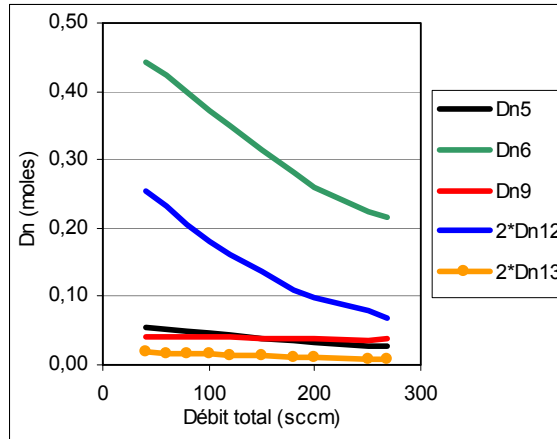


Figure 3-29. Influence du débit sur les degrés d'avancement :

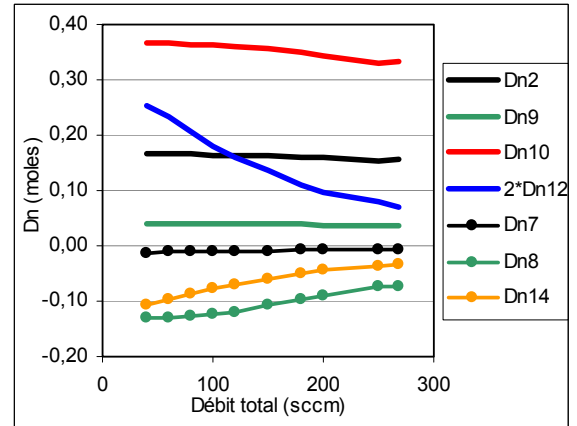
a) des réactions de consommation de CH_4 (R1, R2, R3, R4)
et b) des réactions de consommation de CO_2 (R5 et R6).

La forte réduction de la consommation de CO_2 à débit élevé affecte la formation de CO (figure 3-30 a), soit directement puisque la réaction R6 est la source principale de CO, soit indirectement par la moindre formation du radical $\text{OH}^\bullet$ qui, par réaction avec l'acétylène produit aussi le monoxyde de carbone (réactions R12).

L'hydrogène (figure 3-30 b) est produit majoritairement par la réaction globale de recombinaison des CH_3 suivie par la déshydrogénation des espèces en C_2 (réaction R10). La réaction de consommation du méthane par $\text{H}^\bullet$ avec la réaction R2 contribue aussi à la formation de H_2 , pour 20% environ. Ces deux réactions sont peu sensibles à une variation du débit total dans le réacteur. Une troisième source pour H_2 est la réaction d'oxydation de l'acétylène par le radical $\text{OH}^\bullet$ dont le degré d'avancement diminue lorsque le flux augmente. Cette diminution dans la formation est compensée par une diminution correspondante dans la consommation par les réactions de décomposition de H_2 (R14) et d'oxydation par le radical $\text{OH}^\bullet$ (R8).



a) CO



b) H₂

Figure 3-30. Influence du débit sur les degrés d'avancement :

a) des réactions de formation de CO (R5, R6, R9, R12, R13)

et b) des réactions de formation de H₂ (R2, R9, R10, R12) et de consommation (R7, R8, R14).

Les radicaux $\text{CH}_3^\bullet$, formés par consommation du méthane, étant essentiellement consommés par la réaction de formation de l'acétylène, on retrouve pour cette dernière une très faible dépendance avec le débit total (figure 3-31 a). Par contre, la consommation par le radical $\text{OH}^\bullet$ diminue fortement lorsque le flux augmente, ce qui conduit à un accroissement de la concentration de C_2H_2 à débit élevé.

H_2O étant produit majoritairement par la réaction de consommation de H_2 par le radical $\text{OH}^\bullet$ (R8), l'influence du débit sur la formation de ce radical se retrouve. L'autre réaction de formation, par consommation du méthane (R3), n'est pas influencée par le débit. Sa contribution à la formation de H_2O augmente donc progressivement (figure 3-31 b).

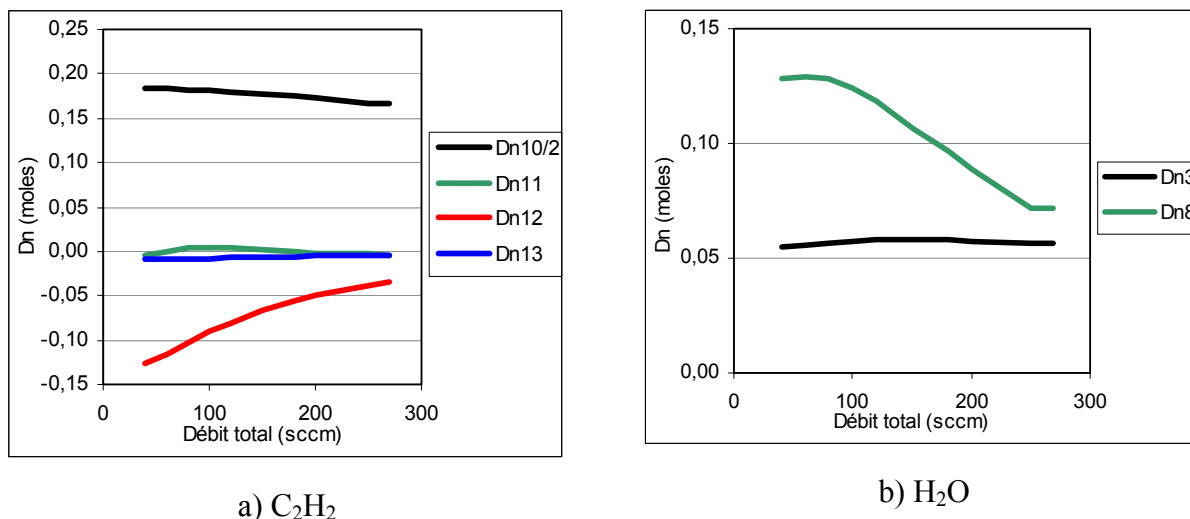


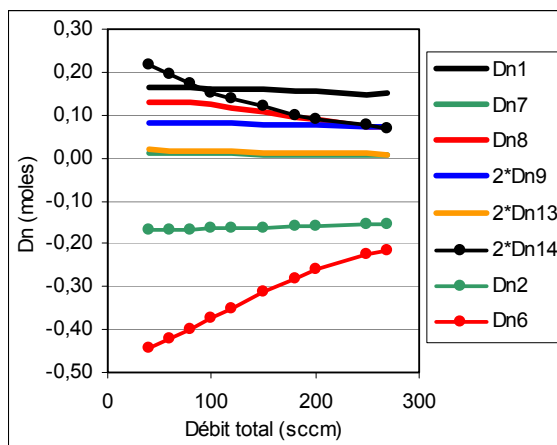
Figure 3-31. Influence du débit sur les degrés d'avancement :

- a) des réactions de formation de C_2H_2 (R9), de consommation (R10, R11, R12)
 et b) des réactions de formation de H_2O (R3, R8).

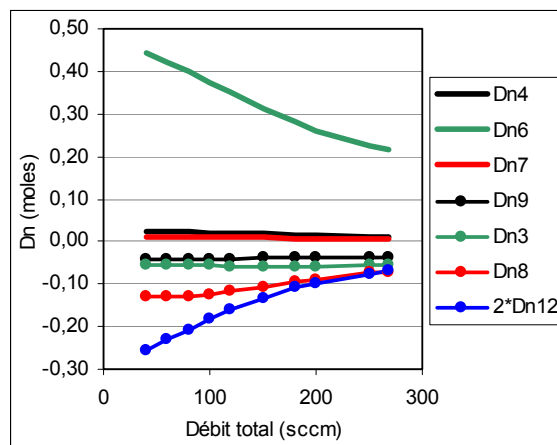
Pour $H^\bullet$ (figure 3-32), on observe la juxtaposition de réactions non affectées par le débit total : décomposition du méthane pour la formation et réaction avec le méthane pour la consommation (R2), et des réactions dont le degré d'avancement diminue quand le débit augmente : décomposition de H_2 (réactions R7 et R8) pour la formation et réaction avec CO_2 pour la consommation (réaction R6).

La formation et la consommation du radical $CH_3^\bullet$ sont très peu sensibles au débit total.

Comme constaté lors de la discussion des résultats sur l'influence de la puissance, l'atome d'oxygène n'a qu'un rôle mineur, surtout pour les débits élevés.



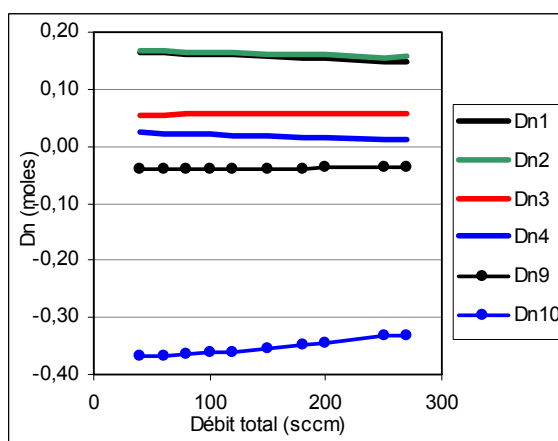
a) $H^{\bullet}$



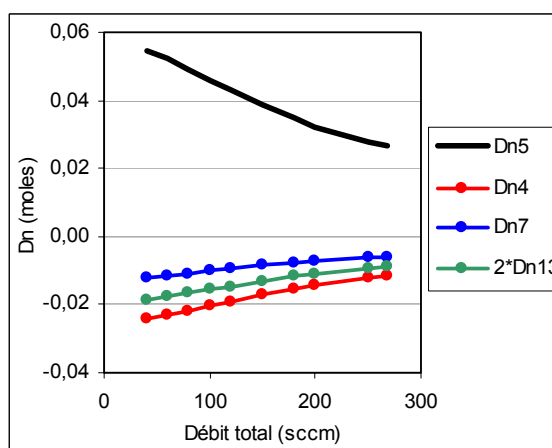
b) $OH^{\bullet}$

Figure 3-32. Influence du débit sur les degrés d'avancement :

a) des réactions de formation de $H^{\bullet}$ (R1, R7, R8, R9, R13, R14) et de consommation (R2, R6)
et b) des réactions de formation de $OH^{\bullet}$ (R4, R6, R7) et de consommation (R3, R8, R9, R12).



a) $CH_3^{\bullet}$



b) $O^{\bullet}$

Figure 3-33. Influence du débit sur les degrés d'avancement :

a) des réactions de formation de $CH_3^{\bullet}$ (R1, R2, R3, R4) et de consommation (R9, R10)
et b) des réactions de formation de $O^{\bullet}$ (R5) et de consommation (R4, R7, R13).

1.4.5. Influence de la composition

L'influence de la puissance a été étudiée avec une composition fixée à 41% de méthane. Les valeurs des 6 paramètres pour une puissance de 600 W ont été reprises pour initier ces calculs sur l'influence de la composition. Elles ont ensuite été conservées pour la composition 41% de méthane et ajustées pour les autres compositions afin d'optimiser l'accord avec l'expérience. Les valeurs adoptées dans le domaine de teneur en méthane considéré sont regroupées dans le tableau 3-9. Le débit total est de 120 sccm.

	CH ₄			CO ₂	O•	
Xi CH ₄	α_{R1}	α_{R2}	α_{R3}	α_{R5}	α_{R4}	α_{R7}
0,231	0,320	0,300	0,270	0,110	0,440	0,220
0,286	0,340	0,340	0,231	0,110	0,440	0,220
0,333	0,360	0,360	0,209	0,110	0,440	0,220
0,375	0,380	0,390	0,172	0,110	0,440	0,220
0,410	0,400	0,408	0,144	0,110	0,440	0,220
0,444	0,400	0,420	0,140	0,110	0,440	0,220
0,474	0,400	0,440	0,126	0,110	0,440	0,220
0,500	0,400	0,470	0,099	0,110	0,440	0,220
0,524	0,400	0,485	0,087	0,110	0,440	0,220
0,545	0,400	0,500	0,073	0,110	0,440	0,220

Tableau 3-9. Paramètres utilisés pour le calcul des degrés d'avancement des réactions.

Les variations observées pour les réactions de consommation des deux réactifs sont conformes à ce qui pouvait être attendu (figure 3-34). Les deux réactions de consommation de CO₂, la réaction avec H• (R6) qui est très nettement dominante et la réaction de décomposition (R5) ont un degré d'avancement qui diminue lorsque la concentration initiale du méthane augmente. Cette diminution est sensiblement linéaire, elle ne résulte donc que de la diminution de la quantité de CO₂ présente dans le mélange injecté dans le réacteur. A l'opposé, les degrés d'avancement des deux réactions de consommation du méthane qui ne font pas intervenir de réactif oxygéné : décomposition et réaction avec H•, augmentent régulièrement avec la fraction molaire initiale de méthane.

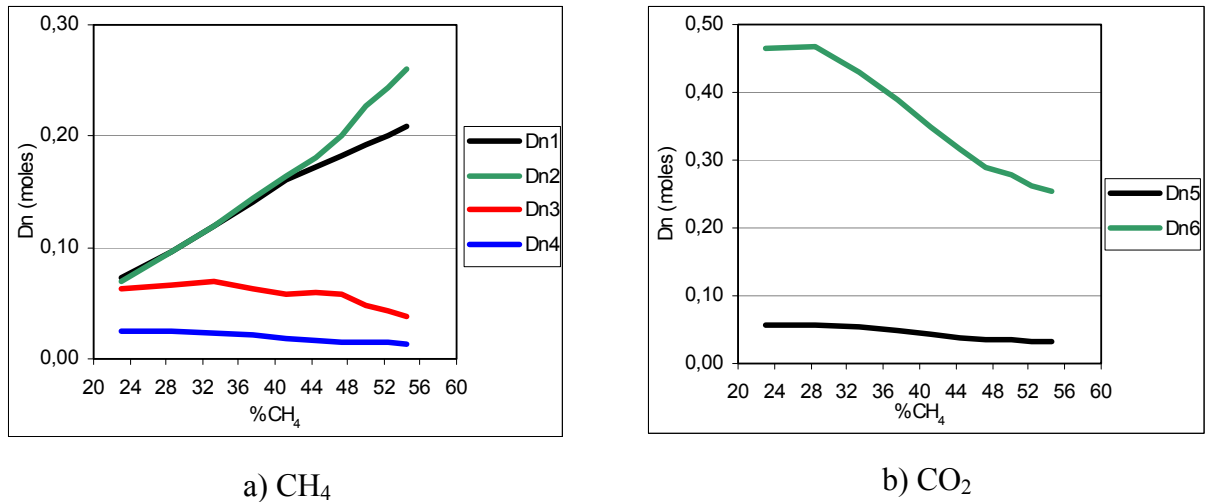


Figure 3-34. Influence de la composition sur les degrés d'avancement :

- a) des réactions de consommation de CH₄ (R1, R2, R3, R4)
 et b) des réactions de consommation de CO₂ (R5 et R6).

Le monoxyde de carbone, CO (figure 3-35 a), est surtout produit à partir du CO₂ par les réactions R5 et R6 mais aussi par l'oxydation de l'acétylène par les radicaux OH[•] et O[•] (R12 et R13). Ces deux dernières réactions ont un degré d'avancement qui diminue quand le taux de méthane dans le mélange initial est augmenté.

La situation est plus complexe pour H₂ (figure 3-35 b) pour lequel les formations à partir du radical méthyle (R10) et par réaction de H[•] (R2) avec le méthane sont favorisées par un accroissement du taux initial de méthane. Par contre, la formation par oxydation de l'acétylène par OH[•] a un degré d'avancement qui diminue, le milieu étant appauvri en réactifs oxygénés. Pour la même raison, la consommation par réaction avec OH[•] (R8) voit son importance diminuer lorsque le taux de méthane augmente.

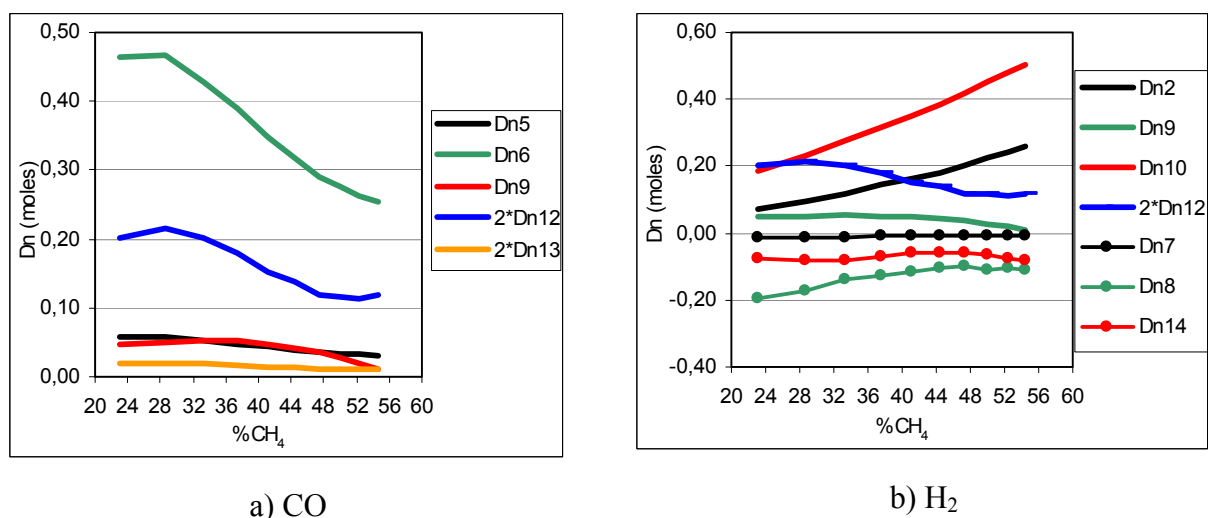


Figure 3-35. Influence de la composition sur les degrés d'avancement :

a) des réactions de formation de CO (R5, R6, R9, R12, R13)

et b) des réactions de formation de H₂ (R2, R9, R10, R12) et de consommation (R7, R8, R14).

La formation de l'acétylène initiée par la recombinaison des radicaux CH₃[•] est naturellement favorisée par l'augmentation de la fraction molaire initiale du méthane. La consommation de l'acétylène s'effectue presque exclusivement par oxydation par le radical OH[•] (R12). Le degré d'avancement de cette réaction présente un maximum vers 30% de méthane en raison des variations opposées sur la formation de l'acétylène et du radical OH[•] (figure 3-36 a).

La formation de H₂O résulte essentiellement de la réaction d'oxydation de H₂ par OH[•]. Son degré d'avancement diminue régulièrement quand le mélange est enrichi en méthane. Pour l'autre réaction de formation : consommation du méthane par OH[•], le degré d'avancement demeure sensiblement constant jusqu'à 45% de méthane environ, au-delà, la diminution de formation de OH[•] l'emporte sur l'accroissement de concentration du méthane et cette réaction devient moins importante.

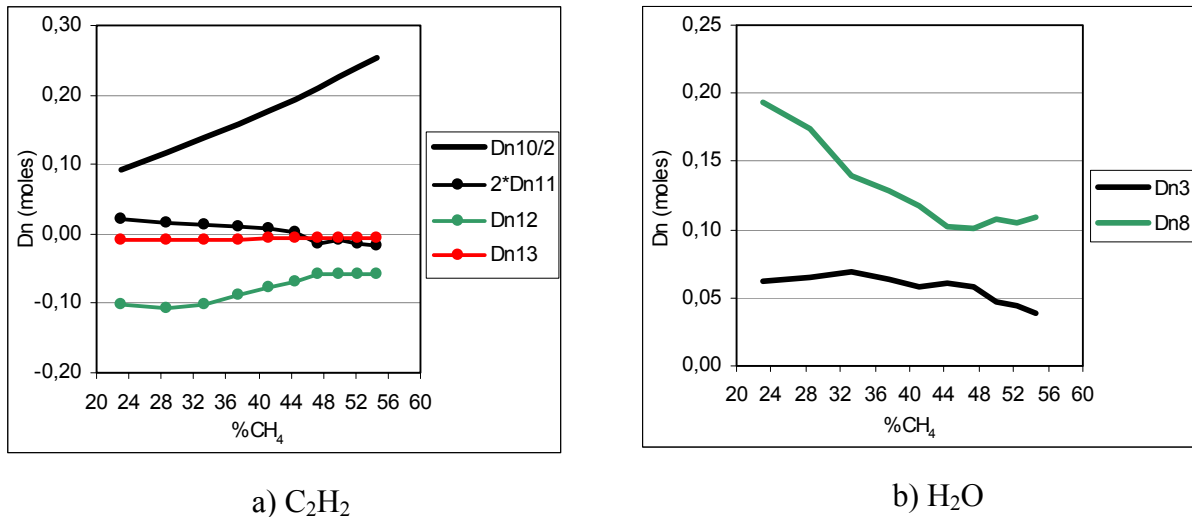


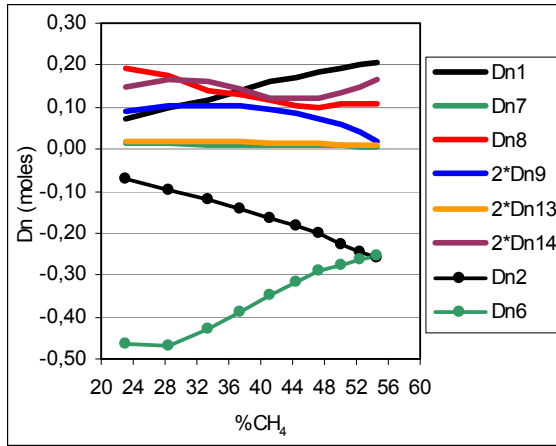
Figure 3-36. Influence de la composition sur les degrés d'avancement :

- a) des réactions de formation de C₂H₂ (R9), de consommation (R10, R11, R12)
et b) des réactions de formation de H₂O (R3, R8).

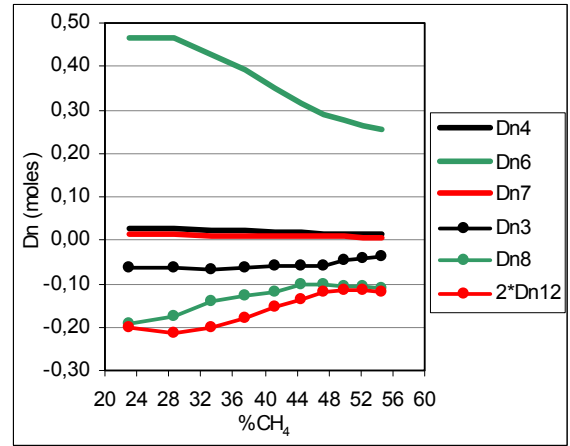
L'atome H[•] (figure 3-37 a) est impliqué dans des réactions avec les deux réactifs et avec H₂, il est donc logique d'observer des variations dans des directions opposées pour ses réactions de formation et de consommation. Les réactions de formation à partir de H₂ : décomposition (R14) et oxydation par OH[•] (R8) majoritaires pour une teneur en méthane de l'ordre de 25%, diminuent progressivement alors que la décomposition de CH₄ augmente (R1). Pour la consommation, on observe un remplacement progressif de la réaction avec CO₂ (R6) par la réaction avec CH₄ (R2).

OH[•] (figure 3-37 b) étant produit presque exclusivement par la réaction R6, CO₂ + H[•], sa formation est limitée par un accroissement du taux de méthane initial. Sa principale réaction de consommation est l'oxydation de l'acétylène pour laquelle l'existence d'un maximum du degré d'avancement a été commentée précédemment.

L'évolution des courbes pour le radical CH₃[•] est aussi conforme aux prévisions : la formation à partir du méthane et la consommation par recombinaison sont favorisées par l'augmentation du taux initial de méthane.



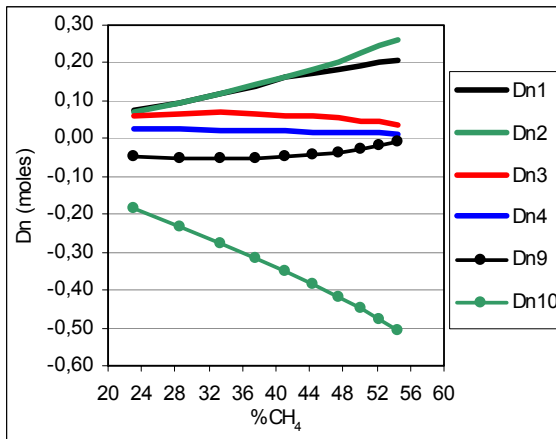
a) $H^{\bullet}$



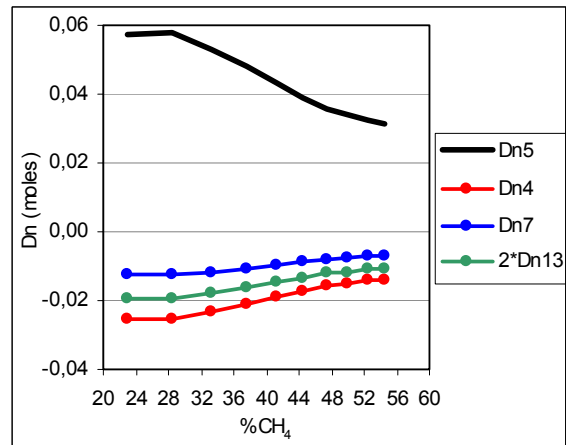
b) $OH^{\bullet}$

Figure 3-37. Influence de la composition sur les degrés d'avancement :

- a) des réactions de formation de $H^{\bullet}$ (R1, R7, R8, R9, R13), de consommation de $H^{\bullet}$ (R2, R6, R14)
et b) des réactions de formation de $OH^{\bullet}$ (R4, R6, R7) et de consommation (R3, R8, R9, R12).



a) $CH_3^{\bullet}$



b) $O^{\bullet}$

Figure 3-38. Influence de la composition sur les degrés d'avancement :

- a) des réactions de formation (R1, R2, R3, R4) et de consommation (R9, R10) de $CH_3^{\bullet}$
et b) des réactions de formation (R5) et de consommation (R4, R7, R13) de $O^{\bullet}$.

1.5. Influence de la distance surface du substrat – pointe du cône de prélèvement

Dans cette partie, nous avons suivi l'influence d'une surface solide en molybdène sur les espèces présentes au sein du plasma. Plusieurs substrats d'épaisseurs variables ont été placés sur le cône de prélèvement, de sorte que ce dernier dépasse de la surface d'une distance comprise entre 0 et 2,5 mm. Dans la position 0 mm l'orifice de prélèvement est situé dans le plan de la surface du substrat. Nous n'avons pas noté de modification notable de la température de la surface au cours de ces expériences. Le schéma du dispositif expérimental a été présenté chapitre 2.

Deux séries d'expériences ont été réalisées pour cette étude sur l'influence d'un substrat. Dans la première, la composition initiale a été fixée à 41,0 % de méthane et le débit total a été modifié entre 40 et 260 sccm. La seconde a été conduite avec un débit constant de 120 sccm et un taux initial de méthane compris entre 28,5 % et 50,0 %. Les autres paramètres expérimentaux ont été maintenus à 600 W pour la puissance micro-onde et à 1,33 kPa pour la pression.

1.5.1. Expériences à débit variable

Les figures 3-39 à 3-41 présentent les profils des fractions molaires des espèces analysées pour divers débits du mélange réactif.

Nous n'observons pas de variation notable avec la distance pour la fraction molaire des deux réactifs CH_4 et CO_2 . Nous retrouvons pour ces deux composés les évolutions décrites précédemment sur l'influence du débit : une consommation quasi-totale de CH_4 et une consommation très partielle de CO_2 en particulier à débit élevé. L'absence de gradient au niveau de la surface du substrat ne signifie pas nécessairement que CH_4 et CO_2 ne jouent aucun rôle : les faibles vitesses de croissance et le faible taux de carbone déposé font que si ces espèces jouent un rôle, la décroissance de leur concentration est négligeable par rapport au niveau des concentrations observées.

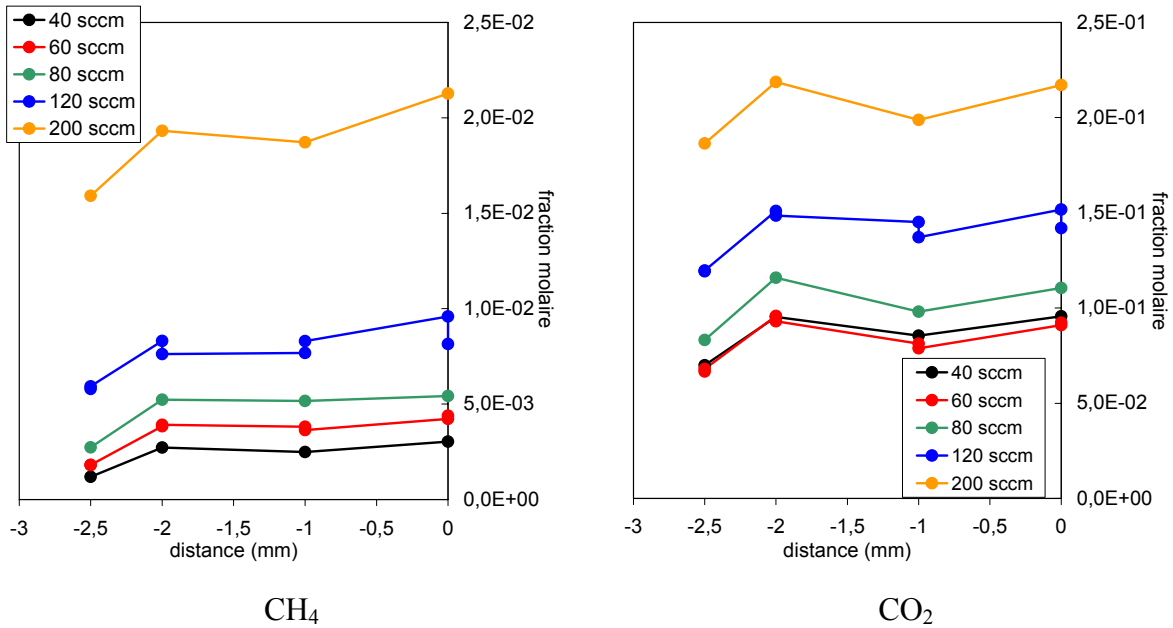


Figure 3-39. Influence de la distance surface du substrat-cône de prélèvement sur la fraction molaire des espèces pour diverses valeurs du débit total. a) CH₄ et b) CO₂.

CO qui est le produit principal conserve également une fraction molaire sensiblement constante pour les quatre positions étudiées (figure 3-40 a). Les concentrations de H₂ et H₂O ont tendance à varier avec la distance. Le gradient est positif pour H₂ et négatif pour H₂O. L'évolution de la concentration à la surface n'est pas identique. Elle est quasi constante pour H₂ sauf pour le plus faible débit alors que la fraction molaire de H₂O à la surface diminue régulièrement lorsque le débit augmente. Ce résultat est à relier à la moindre consommation de CO₂ et par conséquent à une limitation des réactions d'oxydation quand le débit augmente. Cette remarque est aussi valable pour C₂H₂ dont la concentration à la surface augmente régulièrement avec le débit total. Si nous examinons la variation avec la distance, nous observons un gradient positif pour les débits les plus faibles alors qu'à débit élevé, le profil de fraction molaire devient plat.

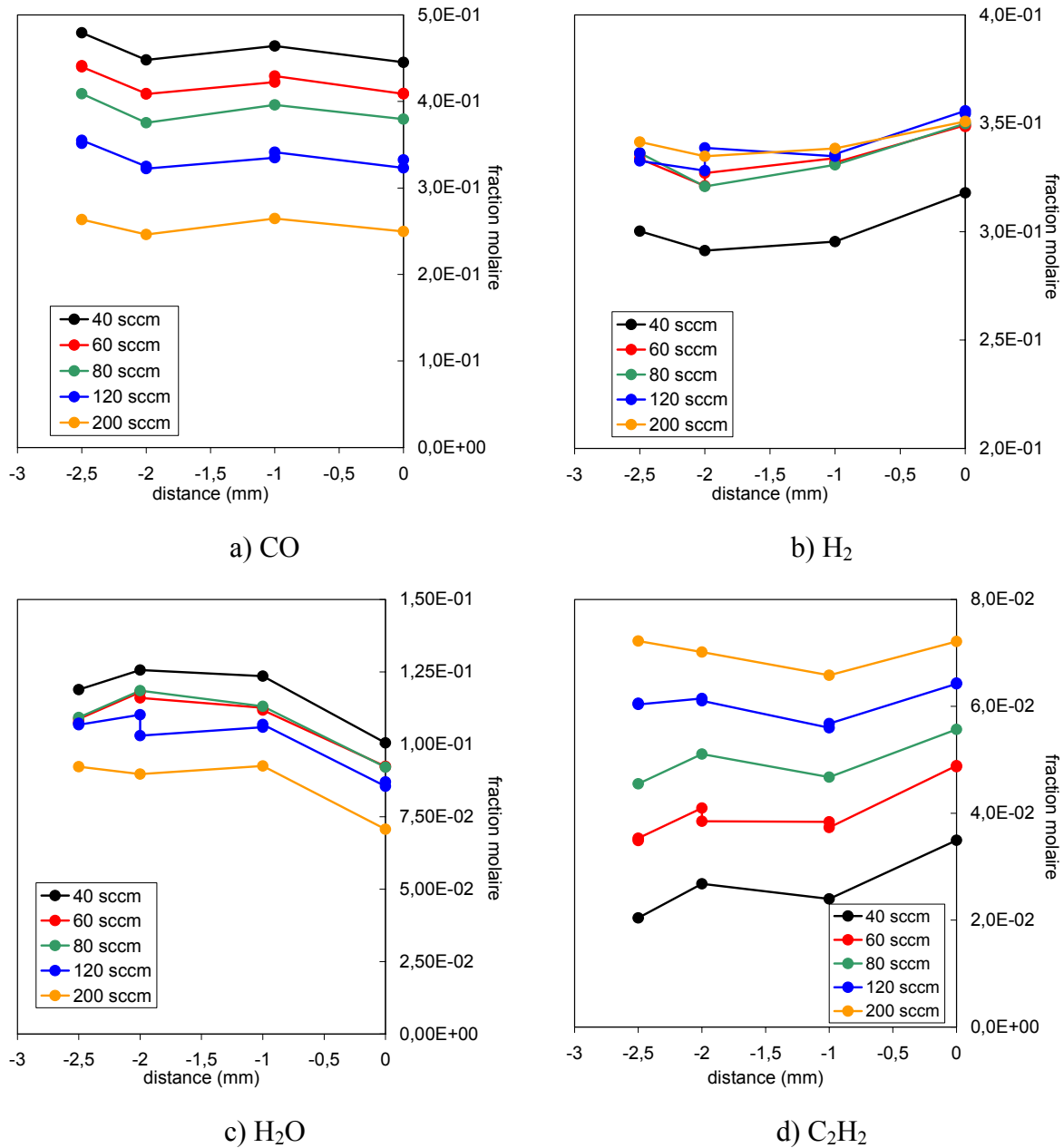


Figure 3-40. Influence de la distance surface du substrat-cône de prélèvement sur la fraction molaire des espèces pour diverses valeurs du débit total. a) CO, b) H₂, c) H₂O et d) C₂H₂.

Il est particulièrement intéressant d'étudier l'influence du substrat sur la fraction molaire des espèces actives. Nous avons regroupé sur la figure 3-41 les résultats obtenus pour H[•], OH[•], CH₃[•], C₃H₃[•]. Un gradient très marqué est observé pour H[•] et OH[•]. Les fractions molaires de ces deux espèces radicalaires diminuent fortement près de la surface pour atteindre une valeur voisine de 1,0 10⁻³ pour H[•] et inférieure au seuil de détection du couplage faisceau moléculaire/spectromètre de masse pour OH[•]. Le gradient de H[•] diminue en valeur

absolue lorsque le débit gazeux augmente. Comme sa concentration à la surface varie peu, la diminution est due à la variation observée dans la phase gazeuse. Pour $\text{OH}^\bullet$, l'évolution est moins nette, sa fraction molaire à 2,5 mm ne présente pas de variation régulière avec le débit gazeux. Nous devons plutôt considérer que le gradient reste sensiblement constant. $\text{CH}_3^\bullet$ a un comportement similaire à celui de $\text{C}_3\text{H}_3^\bullet$. Un gradient négatif est observé à la surface du substrat mais contrairement aux résultats obtenus avec $\text{H}^\bullet$ et $\text{OH}^\bullet$, la concentration à la surface du substrat ne reste pas constante, elle augmente avec le débit gazeux.

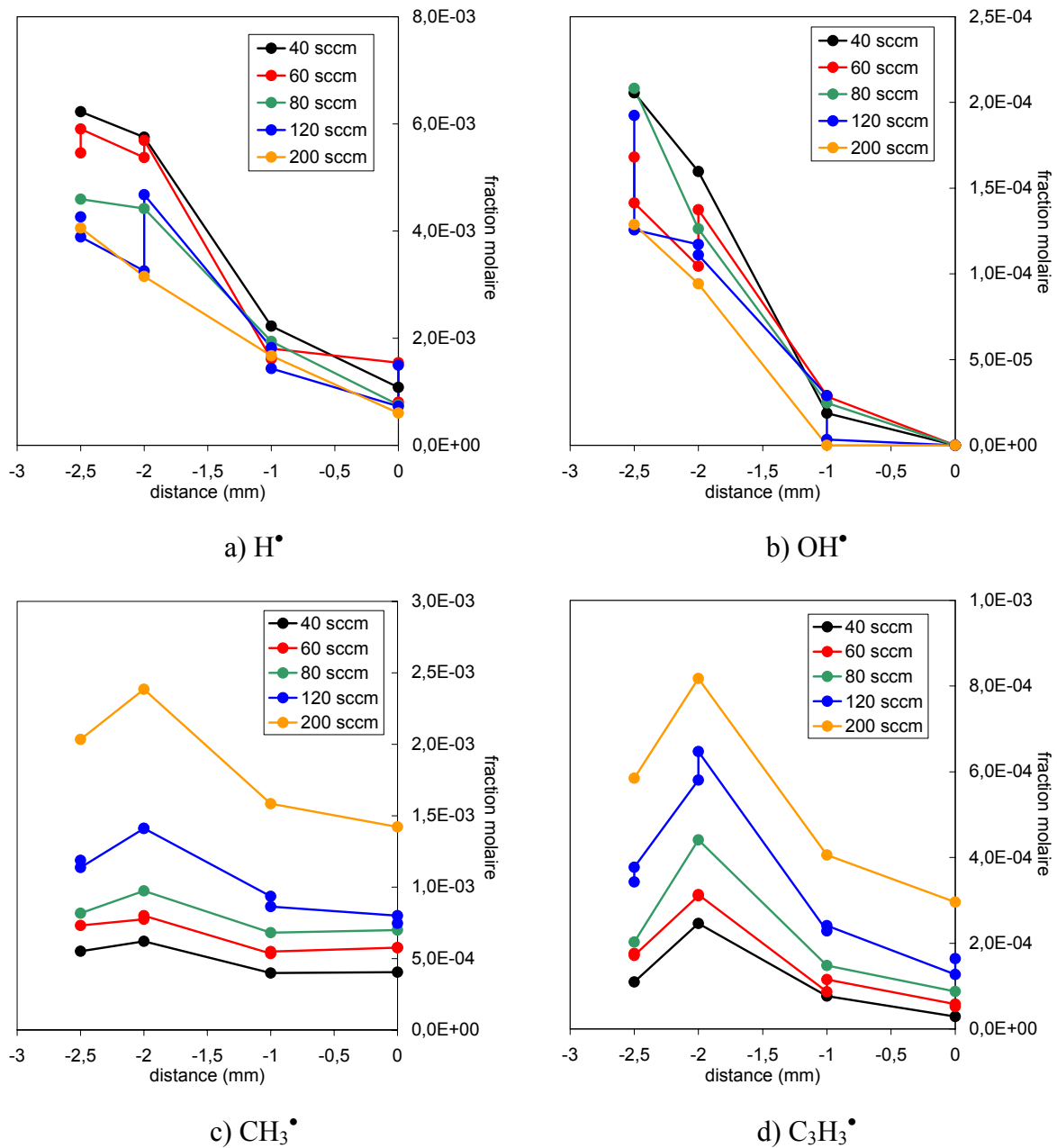


Figure 3-41. Influence de la distance surface du substrat-cône de prélèvement sur la fraction molaire des espèces pour diverses valeurs du débit total. a) $\text{H}^\bullet$, b) $\text{OH}^\bullet$, c) $\text{CH}_3^\bullet$ et d) $\text{C}_3\text{H}_3^\bullet$.

Parmi les précurseurs potentiels des dépôts figurent les composés aromatiques. Pour le benzène et le radical phényle, les gradients sont peu marqués. Pour ces deux espèces, la fraction molaire à la surface augmente régulièrement avec le débit gazeux (Fig. 3-42).

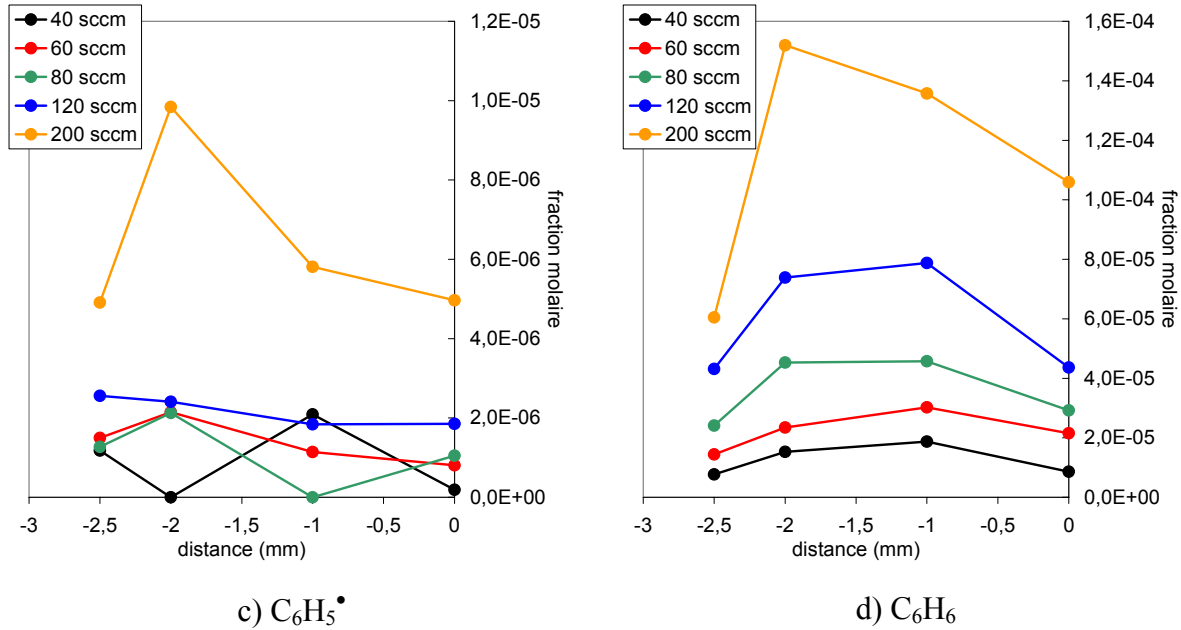


Figure 3-42. Influence de la distance surface du substrat-cône de prélèvement sur la fraction molaire des espèces pour diverses valeurs du débit total. a) $C_6H_5^\bullet$, b) C_6H_6 .

1.5.2. Expériences à composition variable

La concentration résiduelle du méthane est faible mais augmente avec le taux initial introduit dans le mélange. Pour le taux le plus élevé (50%), un léger gradient positif est observé qui peut être dû à un effet inhibiteur de la surface sur la consommation du méthane. Le profil de fraction molaire de CO_2 est quasiment sans gradient.

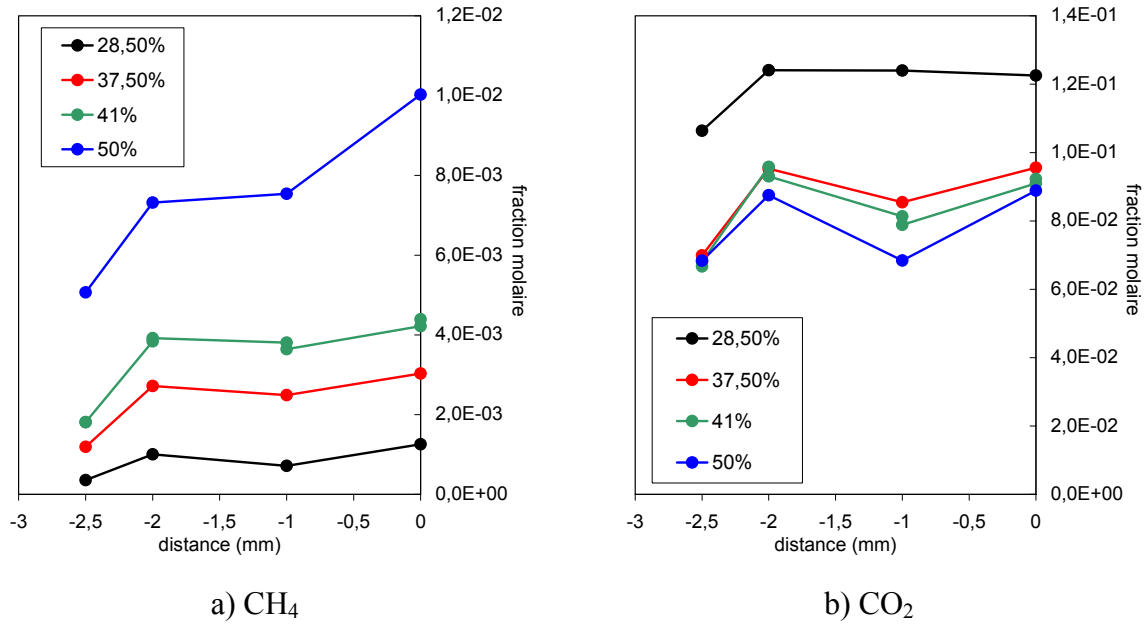


Figure 3-43. Influence de la distance surface du substrat-cône de prélèvement sur la fraction molaire des espèces pour diverses valeurs du taux initial de méthane. a) CH₄ et b) CO₂.

En ce qui concerne les principaux produits (figure 3-44), nous n'observons pas de gradient pour CO. Pour H₂ et H₂O de légers gradients sont observés : positifs pour H₂ et négatifs pour H₂O. Les concentrations en surface évoluent en sens inverse quand le taux de méthane augmente : augmentation pour H₂ et diminution pour H₂O, ce qui est en accord avec le caractère oxydant du milieu. La même remarque s'applique pour C₂H₂ dont la fraction molaire augmente avec le taux de méthane initial. Son gradient à la surface est légèrement positif.

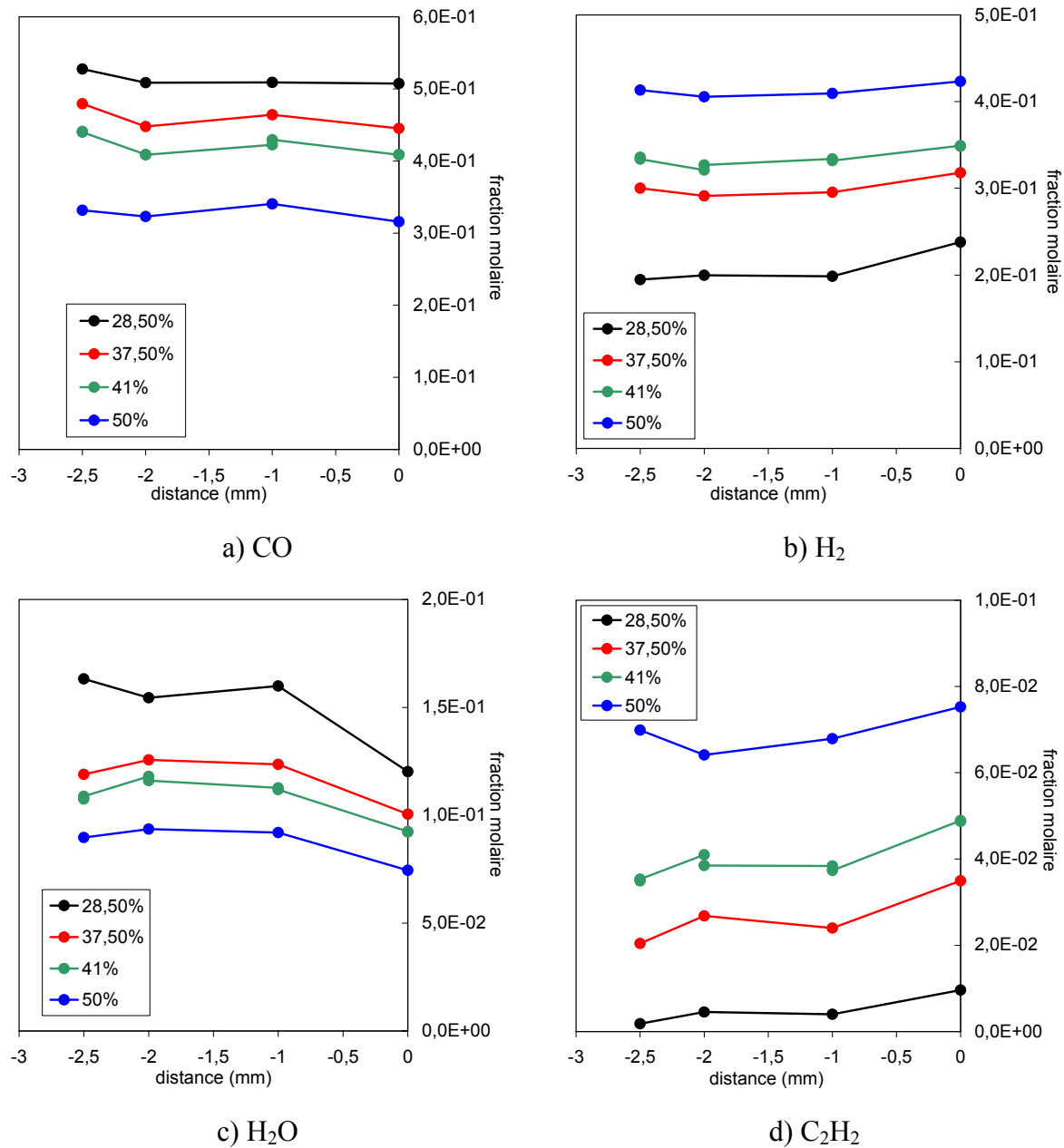


Figure 3-44. Influence de la distance surface du substrat-cône de prélèvement sur la fraction molaire des espèces pour diverses valeurs du taux initial de méthane. a) CO, b) H₂, c) H₂O et d) C₂H₂.

Les espèces actives présentent des gradients négatifs très marqués (figure 3-45). Pour H[•], l'influence du taux initial de méthane est faible. Si la fraction molaire de OH[•] à la surface reste inférieure au seuil de détection pour toutes les compositions étudiées, nous constatons qu'elle augmente dans la phase gazeuse, au voisinage immédiat de la surface pour le mélange à 28,5% de méthane. Nous observons un léger gradient négatif pour CH₃[•] au niveau de la surface. Sa fraction molaire en surface et dans la phase gazeuse augmente avec le taux de

méthane. $C_3H_3^\bullet$ a un gradient négatif à la surface qui augmente en valeur absolue avec le taux initial de méthane : sa fraction molaire à la surface reste faible alors qu'elle augmente rapidement dans la phase gazeuse avec le taux initial de méthane.

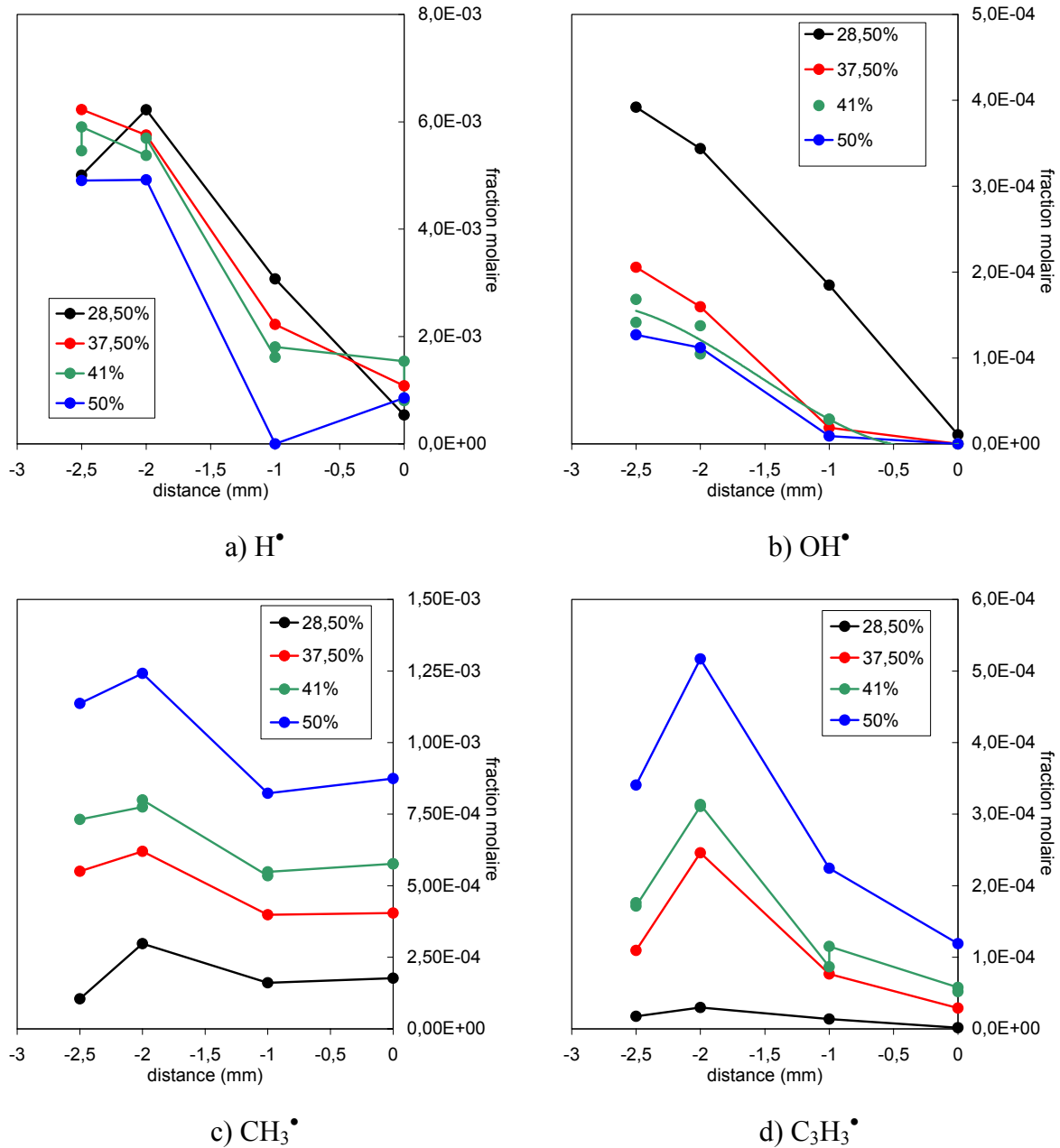


Figure 3-45. Influence de la distance surface du substrat-cône de prélèvement sur la fraction molaire des espèces, pour diverses valeurs du taux initial de méthane. a) $H^\bullet$, b) $OH^\bullet$, c) $CH_3^\bullet$ et d) $C_3H_3^\bullet$.

Le radical phényle est détecté avec des fractions molaires voisines du seuil de détection de la technique analytique. Un gradient négatif semble cependant exister au

voisinage de la surface. Le benzène est présent en faible concentration pour des taux de méthane inférieurs à 41%. Une nette augmentation apparaît dans le mélange à 50% de méthane avec un gradient négatif à la surface (Figure 3-46).

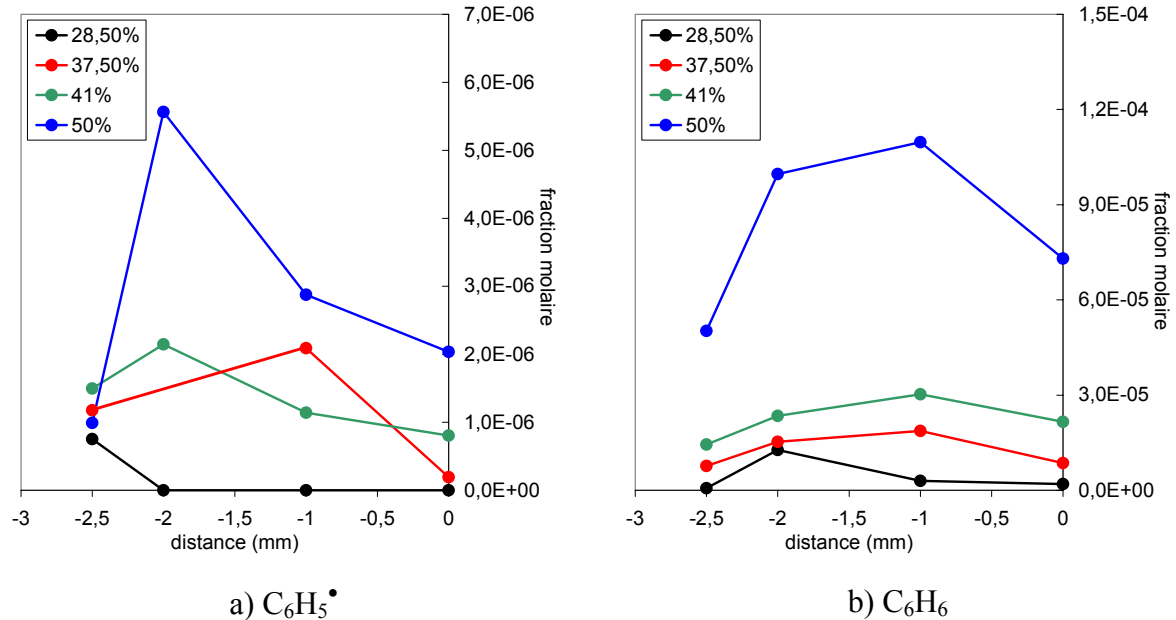


Figure 3-46. Influence de la distance surface du substrat-cône de prélèvement sur la fraction molaire des espèces, pour diverses valeurs du taux initial de méthane.

1.5.3. Bilan de l'étude des gradients au voisinage d'une surface

L'étude de l'influence d'une surface sur les profils de fraction molaire des espèces menée dans deux types de conditions :

- composition constante (41,0 % de méthane) et débit variable (40 – 200 sccm)
- débit constant (120 sccm) et composition variable (28,5 – 50,0 % de méthane)

fournit des résultats convergents sur la nature des espèces affectées par la présence de la surface.

Les réactifs et les produits majeurs présentent tous des gradients très faibles ou nuls. On doit peut-être distinguer H_2O dont la concentration à la surface est systématiquement légèrement plus faible que celle observée dans la phase gazeuse. Ce résultat peut s'interpréter par une participation de H_2O à des réactions de surface. Pour les autres espèces majeures, l'absence de gradient peut mener à conclure que ces espèces ne participent pas directement

aux réactions de dépôt. Mais comme nous l'avons mentionné précédemment, les flux de matière très faibles mis en jeu dans les dépôts se traduisent par des variations négligeables des concentrations des composés majoritaires.

Indépendamment de cette remarque, il est probable que les espèces qui participent à la formation des dépôts sont des produits intermédiaires formés dans le plasma à partir des réactifs. Les forts gradients négatifs observés pour les espèces actives : $H^\bullet$, $OH^\bullet$, $CH_3^\bullet$ et $C_3H_3^\bullet$ montrent que ces espèces ont des concentrations en surface nettement plus faibles que dans la phase gazeuse. Il semble donc légitime de considérer que ce sont ces espèces qui jouent un rôle direct dans la formation des dépôts. Les radicaux hydrocarbonés fournissent le carbone nécessaire à la croissance des films. $H^\bullet$, $OH^\bullet$ ont un rôle de gravure qui réduit la vitesse de dépôt et affecte la qualité diamant.

1.6. Influence des conditions expérimentales sur les films déposés

Des études visant à optimiser les procédés de dépôt de films diamant à partir de plasma CH_4-CO_2 effectuées au LCSR, en parallèle des travaux sur l'évolution de la composition de la phase gazeuse, fournissent des informations intéressantes sur l'influence des paramètres tels que la composition initiale du mélange réactif et le débit total. Les conditions expérimentales utilisées : pression de 1,33 kPa et puissance micro-onde de 600 W sont identiques. Une interprétation des observations réalisées sur la vitesse de dépôt et la qualité des dépôts peut donc être recherchée sur la base des évolutions constatées dans la phase gazeuse.

- vitesse de croissance

Le débit total et le taux initial de CH_4 dans le mélange sont deux paramètres qui ont des effets comparables sur les films déposés (figure 3-47). Il existe dans les deux cas un domaine où aucun dépôt n'est obtenu. Les conditions limites sont 30 sccm pour le débit et 30% pour le taux de CH_4 . Il est donc nécessaire de se placer au-dessus de ces conditions pour obtenir un dépôt. Les vitesses de croissance varient ensuite fortement entre 30 et 55% de

méthane et pour des débits compris entre 30 et 60 sccm. Au-dessus de ces valeurs, la vitesse de croissance du solide est constante (de l'ordre de $0,3 \mu\text{m.h}^{-1}$).

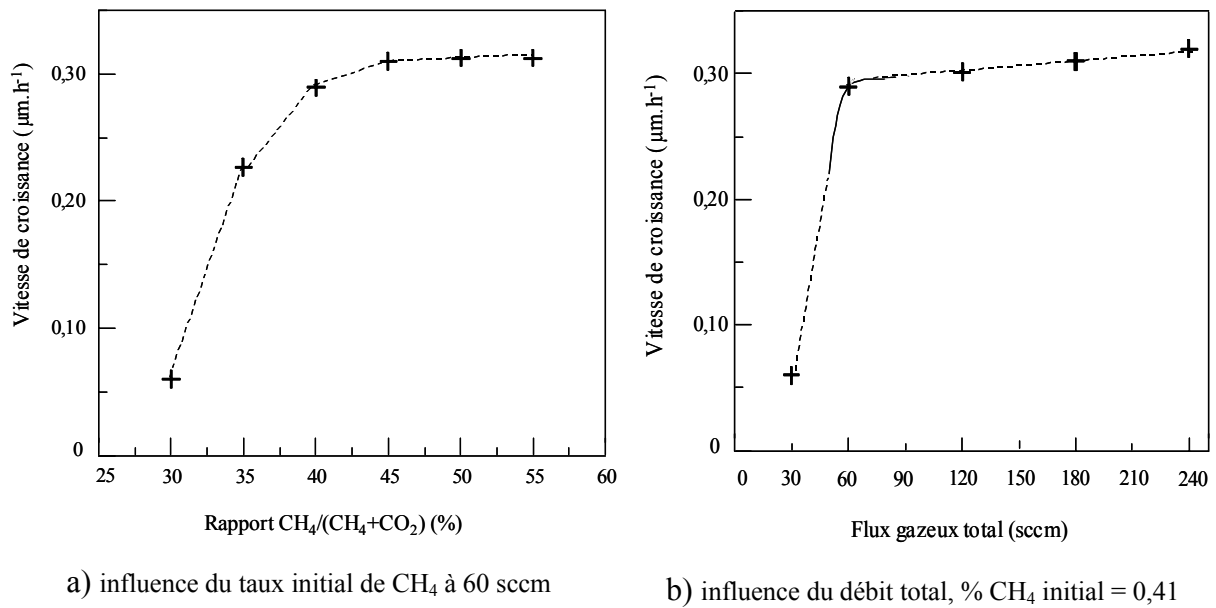


Figure 3-47. Evolution de la vitesse de croissance des couches de carbone (De Barros, 2000).

- Structure du dépôt

Les débits gazeux et le taux de méthane initial jouent également un rôle important sur la structure des films déposés.

L'augmentation de ces deux paramètres, dans le domaine de dépôt, conduit à une diminution progressive de la taille des grains de diamant des couches déposées. Une variation du taux initial de méthane permet d'obtenir plusieurs types de dépôts allant de films polycristallins, de très bonne qualité diamant mais de rugosité élevée, à des revêtements contenant du carbone amorphe et par conséquent de moins bonne qualité diamant, en passant par des couches nanocristallines de rugosité faible (30 à 15 nm pour des taux de méthane de 37,5 et 50% respectivement). L'incorporation de carbone sp^2 entraîne une diminution des propriétés mécaniques intrinsèques mais les films nanocristallins n'en demeurent pas moins des revêtements ultra-durs (De Barros *et al.*, 2001 ; Djemia *et al.*, 2001 ; Vandenbulcke et De Barros, 2001).

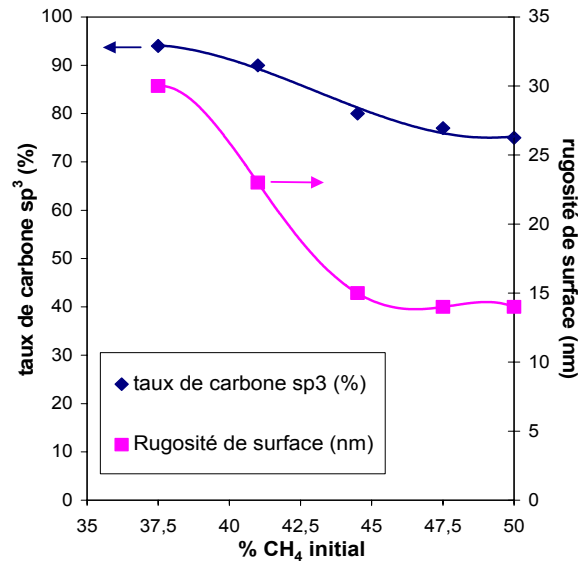


Figure 3-48. Influence du taux initial de méthane sur la qualité diamant (C-sp³) et sur la rugosité de surface des films déposés (De Barros *et al.*, 2001).

La dégradation de la qualité des couches diamant déposées en fonction du taux initial de méthane ou du débit gazeux total est mise en évidence par les spectres Raman présentés figures 3-49 et 3-50. Les contributions de carbones hybridés sp² augmentent significativement par rapport au pic diamant à 1332 cm⁻¹. En effet, pour des taux initiaux élevés de méthane ou des débits élevés, des carbones amorphes, caractérisés par des bandes à 1480 cm⁻¹, et polyaromatiques, présentant de larges bandes à 1350 et 1580 cm⁻¹, sont incorporés au film déposé. La qualité diamant, exprimée par le rapport $\frac{C_{sp^3}}{C_{sp^3} + C_{sp^2}} \times 100$, décroît de 97% à 75% quand le taux de méthane est augmenté de 37,5% à 50%.

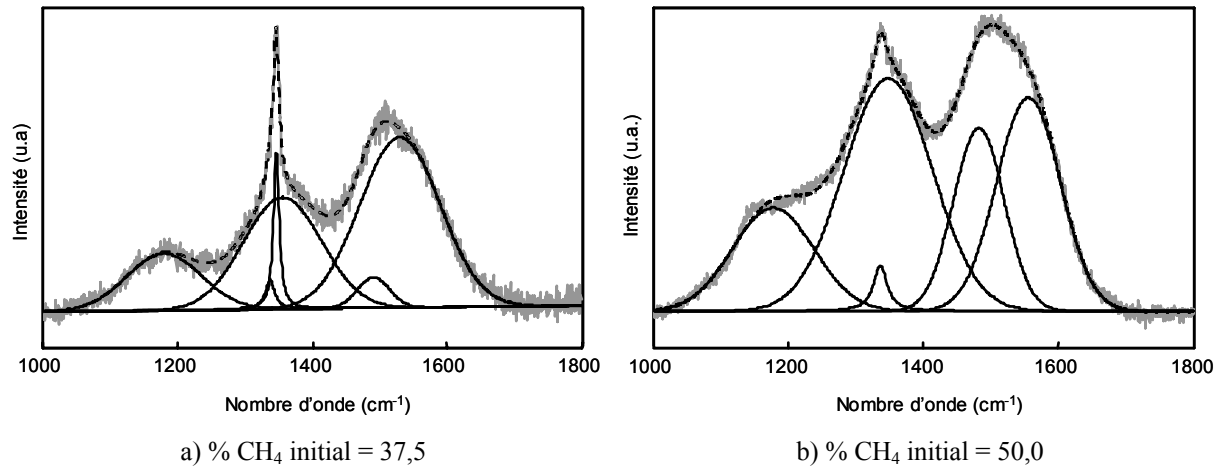


Figure 3-49. Spectres Raman de dépôts obtenus à 60 sccm, 600 W (De Barros *et al.*, 2001).

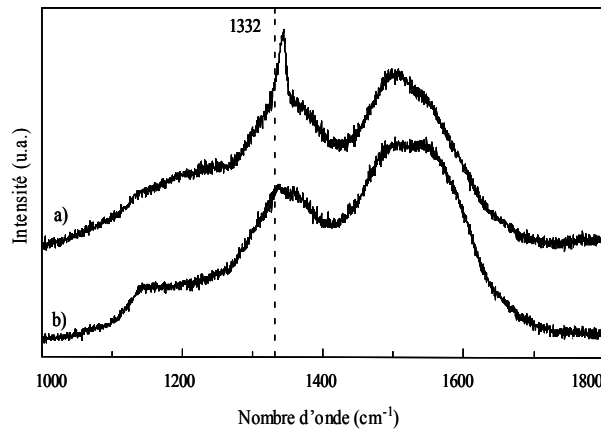


Figure 3-50. Spectres Raman de couches de carbone déposées à partir d'un mélange CH₄(41%) - CO₂ (59%) avec des débits égaux à : a) 60 sccm et b) 240 sccm (De Barros, 2000).

Le taux de 50% pour le méthane correspond à un rapport C/O égal à 1 ce qui est considéré dans la littérature comme la valeur à adopter pour réaliser des dépôts diamant (Bachmann *et al.*, 1991, 1994). Le taux de 30% correspondant au seuil inférieur pour obtenir une vitesse de dépôt appréciable coïncide avec un rapport C/O de 0,71. La meilleure qualité diamant obtenue au voisinage de cette valeur donne un intérêt particulier aux travaux visant à améliorer la cinétique de dépôt dans ces conditions.

1.7. Corrélation espèces en phase gazeuse – dépôt

Les changements observés sur la vitesse de croissance et la qualité diamant des films peuvent être reliés aux modifications de la composition de la phase gazeuse ainsi qu'à l'évolution des gradients de concentration au voisinage de la surface de dépôt.

- Variation du taux de méthane

La vitesse de dépôt ne devient appréciable qu'à partir de 30%. C'est aussi à partir de cette valeur que nous observons un accroissement marqué des rapports $\text{CH}_3^\bullet/\text{OH}^\bullet$ et $\text{CH}_3^\bullet/\text{H}^\bullet$ (figure 3-51). Ce seuil inférieur correspond donc à des variations rapides et en sens opposés des concentrations des radicaux précurseurs du dépôt et des espèces gravantes. Les forts gradients de fraction molaire observés pour ces espèces au voisinage de la surface d'un substrat conforte leur implication dans le mécanisme de dépôt.

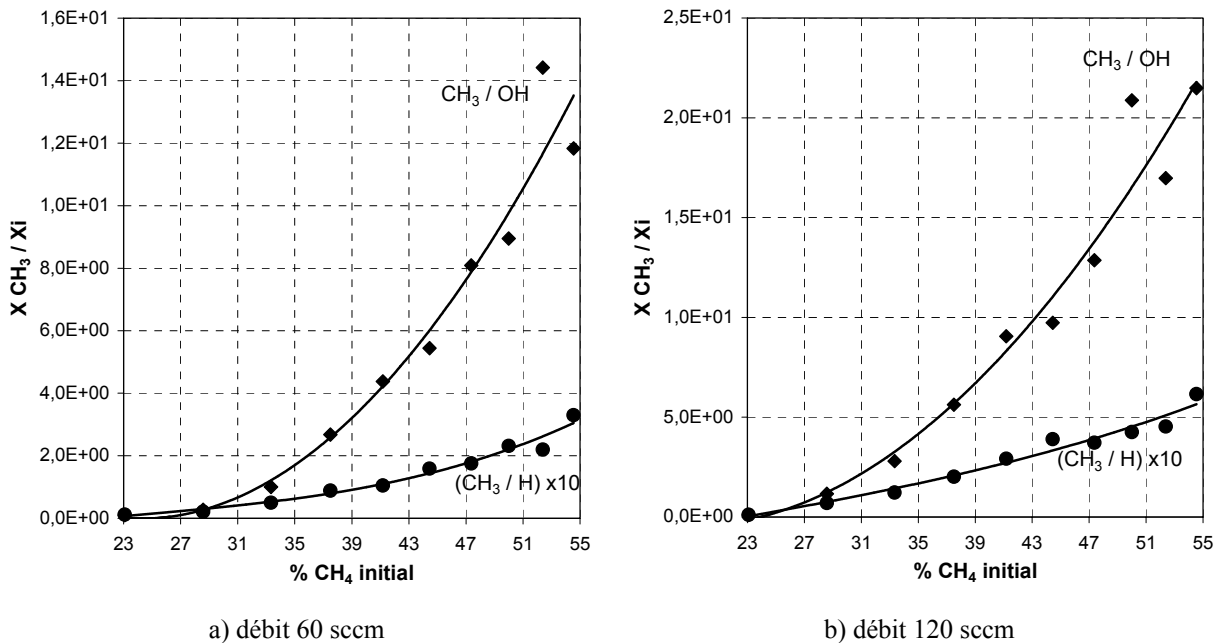


Figure 3-51. Evolution des rapports des fractions molaires des espèces précurseurs et gravantes en fonction du taux initial de méthane. Puissance = 600 W ; P = 1,33 kPa ; d = 2,5mm

Ces rapports $\text{CH}_3^\bullet/\text{OH}^\bullet$ et $\text{CH}_3^\bullet/\text{H}^\bullet$ augmentent continûment avec le taux de méthane dans le mélange $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ laissant penser que les conditions de dépôt sont d'autant plus

favorables que le taux de méthane est élevé. Cependant, à partir du même taux de 30% les rapports $C_3H_3^{\bullet}/H^{\bullet}$ et $C_3H_3^{\bullet}/OH^{\bullet}$ augmentent aussi (Fig. 3-52a et 3-53a) et à partir de 38% environ, la concentration des espèces lourdes, représentées par le radical phényle $C_6H_5^{\bullet}$, augmente rapidement par rapport à celles de $H^{\bullet}$ et $OH^{\bullet}$. (fig. 3-52b et 3-53b).

La diminution de la qualité diamant constatée dans ce domaine de composition peut être interprétée comme résultant de l'augmentation de la concentration des radicaux plus lourds que $CH_3^{\bullet}$: $C_3H_3^{\bullet}$, $C_6H_5^{\bullet}$ considérés comme précurseurs d'espèces carbonées hybridées sp^2 (Marinov *et al.*, 1996). L'évolution du rapport $C_3H_3^{\bullet}/CH_3^{\bullet}$ (Fig 3-52a et 3-53a) montre que pour les deux débits étudiés, l'accroissement du taux de méthane augmente plus la fraction molaire du radical allyle que celle du radical méthyle.

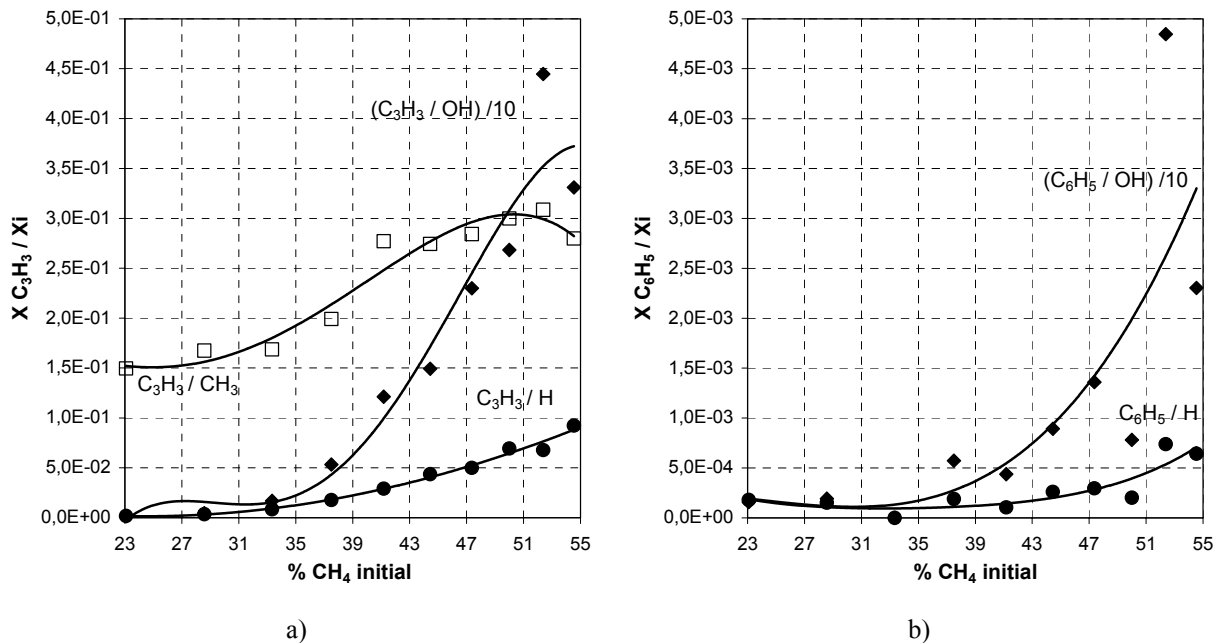


Figure 3-52. Evolution des rapports des fractions molaires des espèces précurseurs et gravantes en fonction du taux initial de méthane. Puissance = 600 W ; P = 1,33 kPa ; d = 2,5mm ; débit = 60 sccm

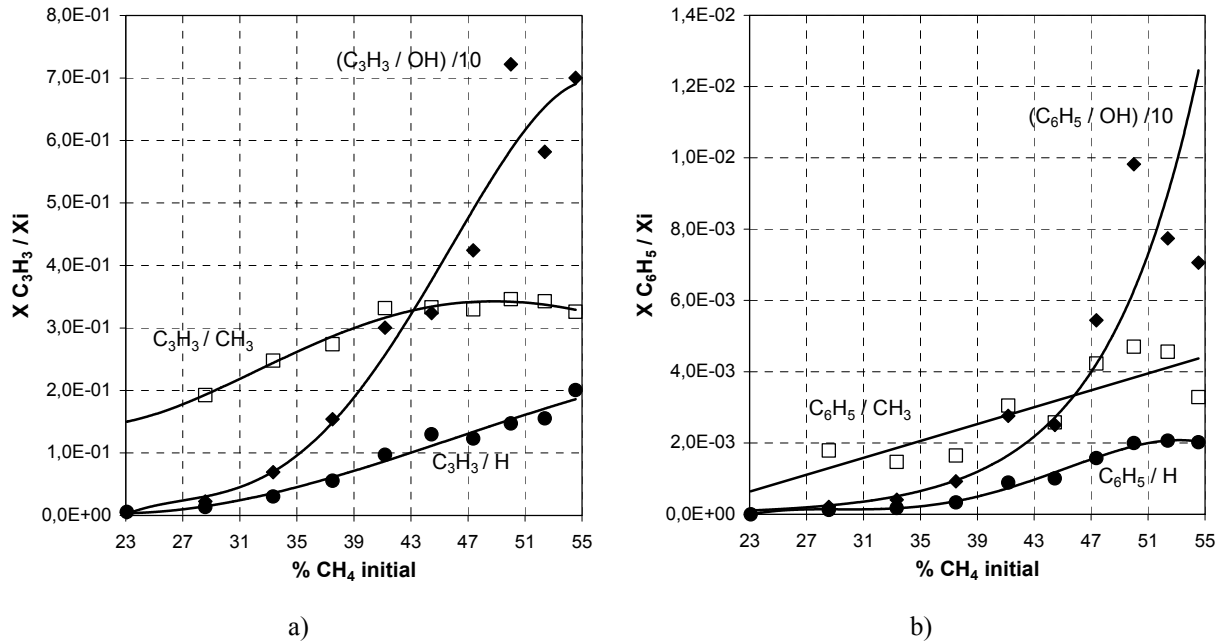


Figure 3-53. Evolution des rapports des fractions molaires des espèces précurseurs et gravantes en fonction du taux initial de méthane. Puissance = 600 W ; P = 1,33 kPa ; d = 2,5mm ; débit = 120 sccm

- Variation du débit total

Nous avons vu que l'augmentation du débit gazeux (diminution du temps de séjour), dans le domaine 30-60 sccm permet d'accroître la vitesse de croissance et de conserver une très bonne qualité diamant pour le dépôt puisque le rapport $Csp^3 / (Csp^2 + Csp^3)$ est voisin de 0,97. Ces conditions conduisent aussi à une structure polycristalline de rugosité élevée, proche de 80 nm. Comme pour le seuil en composition de méthane, l'augmentation rapide de la vitesse de dépôt à partir d'un débit de 30 sccm peut être interprétée par la compétition entre les radicaux $CH_3^\bullet$, précurseurs du dépôt, et les espèces gravantes : $H^\bullet$ et $OH^\bullet$. L'augmentation rapide des rapports $CH_3^\bullet / H^\bullet$ et $CH_3^\bullet / OH^\bullet$ dès que le débit atteint 30 sccm (Fig 3-54) montre qu'en dessous de cette valeur le dépôt est nécessairement lent par défaut de $CH_3^\bullet$ et de plus, consommé par $H^\bullet$ et $OH^\bullet$.

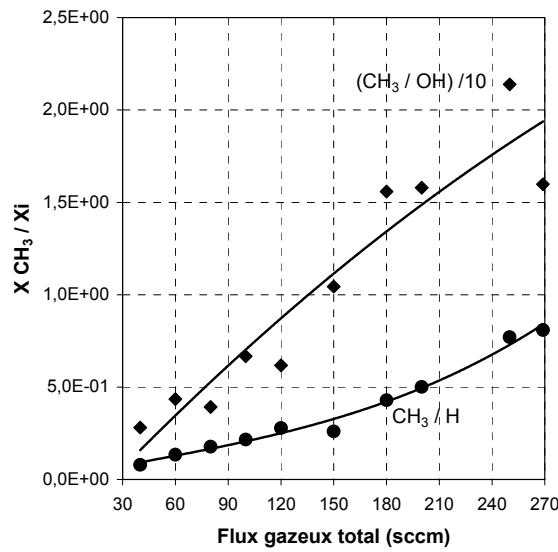


Figure 3-54. Evolution des rapports des fractions molaires de $CH_3^\bullet/H^\bullet$ et $CH_3^\bullet/OH^\bullet$ en fonction du débit gazeux total. Puissance = 600 W ; P = 1,33 kPa ; %CH₄ = 41,0 ; d = 2,5mm.

Au-delà de 60 sccm, la vitesse de croissance se stabilise et les films obtenus ont tendance à subir une dégradation de la qualité diamant avec l'obtention dans un premier temps de diamant à grains fins moins rugueux que les films polycristallins. Ces effets sont liés à la présence au sein du plasma d'espèces hydrocarbonées plus lourdes que le radical méthyle et à la réduction relative de $OH^\bullet$ et $H^\bullet$. Ces évolutions sont illustrées par la figure 3-55 pour les radicaux $C_3H_3^\bullet$ et $C_6H_5^\bullet$.

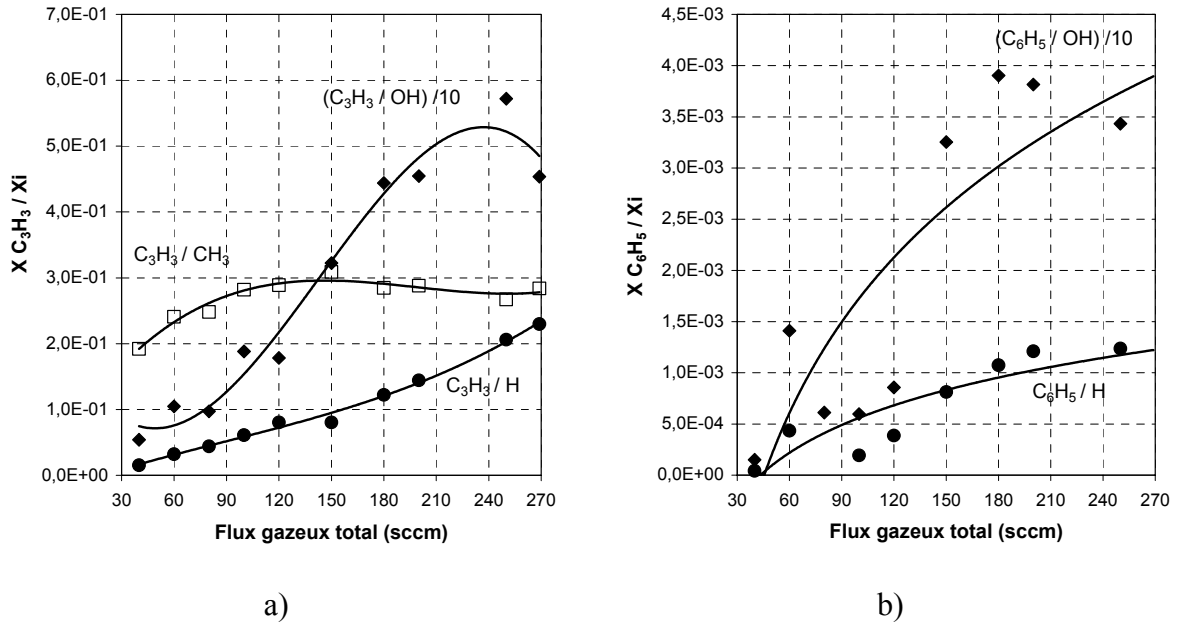


Figure 3-55. Evolution des rapports des fractions molaires des espèces précurseurs et gravantes en fonction du débit gazeux total. Puissance = 600 W ; P = 1,33 kPa ; %CH₄ = 41,0 ; d = 2,5mm.

Pour la comparaison entre $C_3H_3^\bullet$ et $CH_3^\bullet$, en plus de l'augmentation du rapport des fractions molaires dans la phase gazeuse dans le domaine 30-100 sccm, il faut ajouter que le gradient au voisinage de la surface d'un substrat devient plus marqué pour $C_3H_3^\bullet$ que pour $CH_3^\bullet$. L'augmentation du débit favorise donc l'apport de $C_3H_3^\bullet$ à la surface.

Si la nette augmentation des rapports $CH_3^\bullet/OH^\bullet$, $CH_3^\bullet/H^\bullet$, $C_3H_3^\bullet/OH^\bullet$ et $C_3H_3^\bullet/H^\bullet$ permet d'interpréter l'augmentation rapide de la vitesse à partir de valeurs seuils de la teneur en méthane et du débit total, elle ne permet pas de rendre compte du changement vers une vitesse de dépôt constante lorsque ces deux paramètres augmentent. Pour expliquer l'existence de ce palier, nous pouvons supposer qu'une saturation intervient au niveau de la surface et que l'augmentation des concentrations de $CH_3^\bullet$ et $C_3H_3^\bullet$ ne contribue plus à accroître la vitesse de dépôt. Cette hypothèse peut être illustrée par un modèle cinétique simple :



avec : -S : site libre de la surface, -S-CH₃ : radical CH₃• chimisorbé à la surface, C_s : carbone déposé à la surface.

La vitesse de dépôt est donnée par :

$$\frac{d[C_s]}{dt} = k_3[-S - CH_3] - k_4[C_s][OH^\bullet] \quad (III-36)$$

En supposant que la concentration des radicaux méthyle chimisorbés atteint un état stationnaire, on a :

$$k_1[-S][CH_3^\bullet] = (k_2 + k_3)[-S - CH_3] \quad (III-37)$$

$$[-S - CH_3] = \frac{k_1[-S][CH_3^\bullet]}{(k_2 + k_3)} \quad (III-38)$$

Le nombre de sites à la surface est constant :

$$[-S] + [-S - CH_3] = [-S]_0 \quad (III-39)$$

$$[-S - CH_3] = \frac{k_1([[-S]_0 - [-S - CH_3]])[CH_3^\bullet]}{(k_2 + k_3)} \quad (III-40)$$

$$[-S - CH_3] = \frac{k_1[-S]_0[CH_3^\bullet]}{(k_2 + k_3 + k_1[CH_3^\bullet])} \quad (III-41)$$

En reportant dans l'équation III-36, on obtient :

$$\frac{d[C_s]}{dt} = k_3 \frac{k_1[-S]_0[CH_3^\bullet]}{(k_2 + k_3 + k_1[CH_3^\bullet])} - k_4[OH^\bullet][C_s] \quad (III-42)$$

Le premier terme qui assure l'augmentation de la vitesse croît avec la concentration de CH₃• tant que k₁[CH₃•] << k₂ + k₃. Par contre, pour des valeurs élevées de [CH₃•] on tend vers k₁[CH₃•] >> k₂ + k₃ et le premier terme devient indépendant de la concentration de CH₃•.

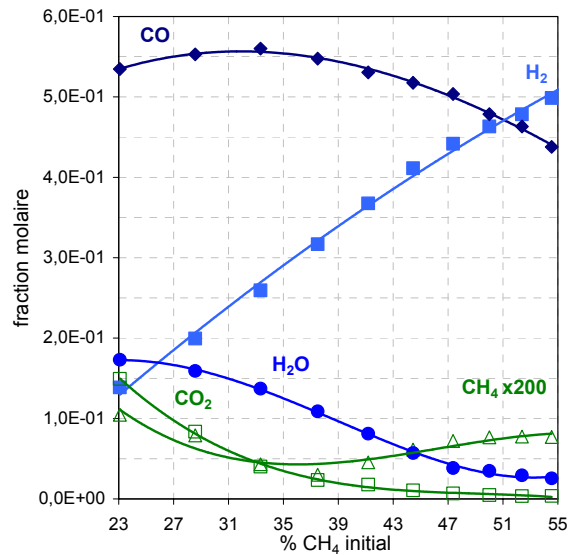
1.8. Influence de la densité de puissance

Une augmentation de la densité de puissance (par celles simultanées de la pression totale et de la puissance micro-onde) maintient le volume du plasma, augmente la densité électronique, la température des gaz, ... Ces variations s'accompagnent de changements au niveau des films diamant déposés. Une plus forte densité de puissance augmente la vitesse de croissance et améliore la qualité diamant des films : taille des grains, microstructure polycristalline,... (Vandenbulcke *et al.*, 1991 ; Wei *et al.*, 1990 ; Gicquel *et al.*, 1994 ; Fayette, 1995).

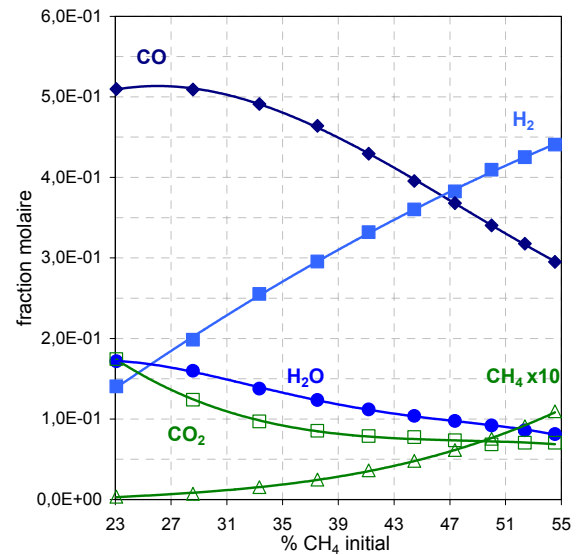
Nous avons étudié l'influence de la densité de puissance (DP) sur les espèces présentes au sein du plasma en réalisant une nouvelle série d'expériences à partir du mélange CH₄-CO₂ avec une puissance micro-onde de 1100 W et une pression de 4 kPa pour deux valeurs du débit total : 60 et 120 sccm. La distance entre l'orifice de prélèvement et la surface du substrat était 1 mm. Ces conditions de puissance et de pression se rapprochent de celles étudiées par Petherbridge *et al.* (2001) qui ont travaillé à 1000 W et 6 kPa. Pour comparer les résultats à ceux obtenus à puissance et pression plus faibles, des prélèvements et analyses des espèces ont aussi été effectués à 600 W et 1,33 kPa pour la même position du cône de prélèvement.

- Résultats expérimentaux

L'examen des courbes d'évolution des fractions molaires en fonction de la composition du mélange CH₄-CO₂ montre que l'élévation de la densité de puissance modifie notablement la composition du plasma par rapport aux résultats obtenus précédemment à une pression de 1,33 kPa et une puissance de 600 W.



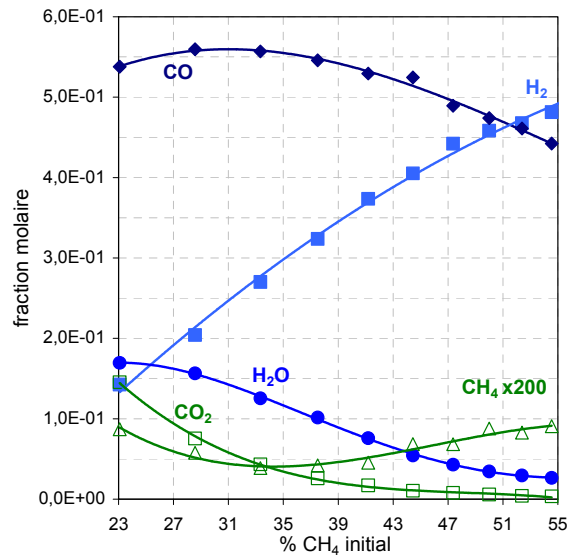
a) 1100 W ; 4 kPa



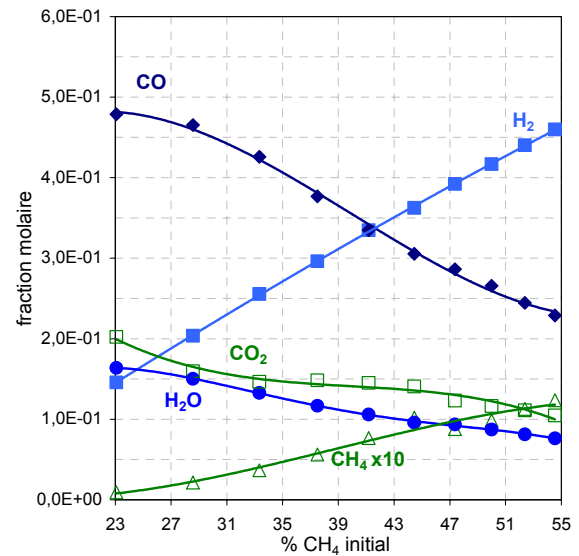
b) 600 W ; 1,33 kPa

Figure 3-56. Evolution avec le taux de méthane des fractions molaires des réactifs et des produits majeurs.

Debit total : 60 sccm ; d = 1,0 mm



a) 1100 W ; 4 kPa



b) 600 W ; 1,33 kPa

Figure 3-57. Evolution avec le taux de méthane des fractions molaires des réactifs et des produits majeurs.

Debit total : 120 sccm ; d = 1,0 mm

La consommation des réactifs est plus avancée, en particulier pour CO₂ qui n'est plus présent qu'en faible concentration (fraction molaire inférieure à $2,0 \cdot 10^{-2}$) à partir de 37% de méthane. A 600 W et 1,33 kPa, la fraction molaire minimum, obtenue avec le mélange à 55%

de méthane est voisine de $1,0 \cdot 10^{-1}$. Cette consommation totale de CO_2 s'accompagne d'une nette augmentation de la fraction molaire de CO dans les mélanges riches en méthane. Pour le taux initial de méthane le plus élevé (55%), la fraction molaire de CO passe de $3,0 \cdot 10^{-1}$ à $4,4 \cdot 10^{-1}$ avec l'augmentation de la densité de puissance. Pour le second produit majeur formé par oxydation, H_2O , nous observons une diminution de la fraction molaire avec l'augmentation de la densité de puissance : pour un taux de 55% de méthane, la fraction molaire est de $7,5 \cdot 10^{-2}$ à 600 W et seulement $2,5 \cdot 10^{-2}$ à 1100 W . A faible taux de méthane, les niveaux de concentration de CO sont également supérieurs à ceux mesurés à 600 W .

Une augmentation du débit gazeux total n'entraîne pas de modification notable sur les concentrations de CO, H_2 , H_2O , CO_2 et CH_4 (figures 3-56 a et 3-57 a) contrairement à ce que nous avons observé précédemment à 600 W (figure 3-56 b et 3-57 b).

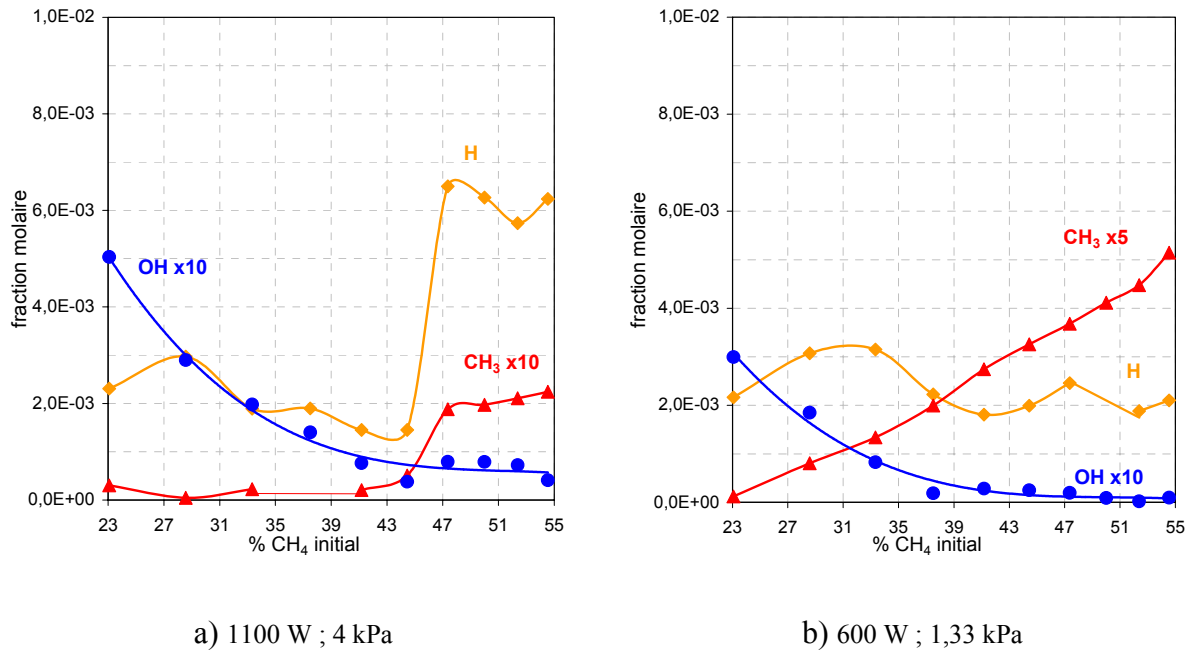


Figure 3-58. Evolution avec le taux de méthane des fractions molaires des espèces actives.

Debit total : 60 sccm ; d = 1,0 mm.

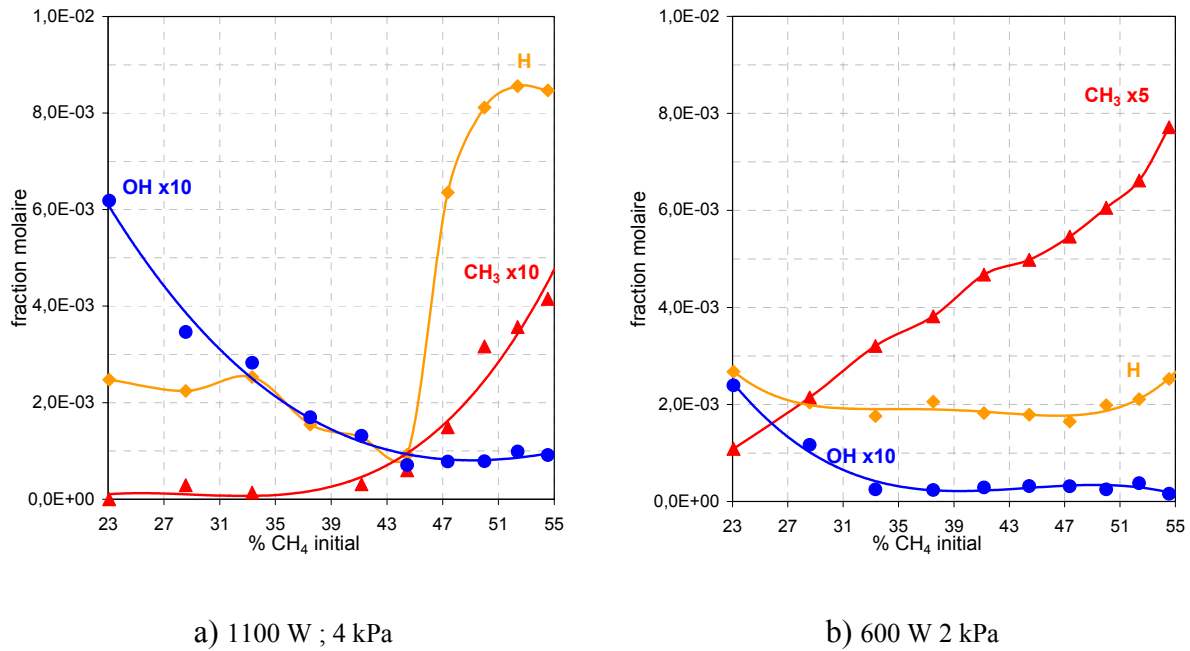


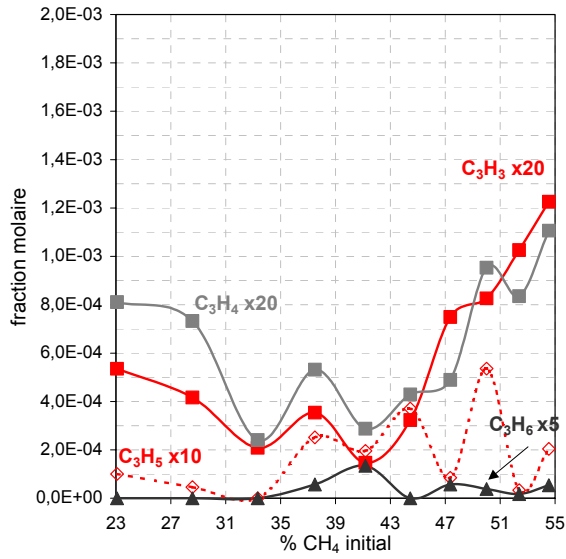
Figure 3-59. Evolution avec le taux de méthane des fractions molaires des espèces actives.

Debit total : 120 sccm ; d = 1,0 mm.

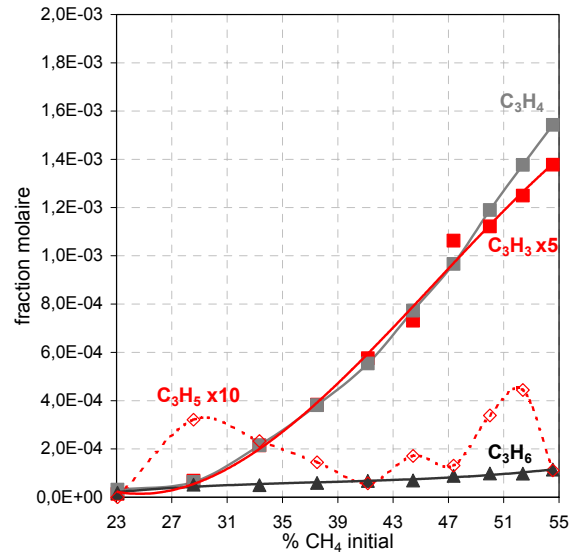
OH[•] diminue avec le taux de méthane (figures 3-58 et 3-59). Ce radical conserve un profil similaire à celui observé à faible densité de puissance mais les concentrations sont plus élevées à 1100 W. Le rapport des fractions molaires à 1100 et 600 W augmente avec le débit gazeux. Il est voisin de 2 à 60 sccm et voisin de 3 à 120 sccm.

Pour l'atome d'hydrogène, on observe un changement marqué dans l'évolution de la fraction molaire avec le taux initial de méthane. A 600 W, une valeur sensiblement constante ($2,0 \cdot 10^{-3}$) est obtenue sur tout le domaine de compositions couvert. A 1100 W, on retrouve le même comportement et le même niveau, mais seulement sur une plage réduite de composition : 23-43%. La fraction molaire augmente ensuite brusquement pour atteindre un second palier : $6,0 \cdot 10^{-3}$ à 60 sccm et $8,0 \cdot 10^{-3}$ à 120 sccm.

La variation de la fraction molaire du radical méthyle est aussi fortement modifiée entre 600 et 1100 W. A basse puissance, pour les deux débits étudiés, on observe une augmentation linéaire avec le taux de méthane. La fraction molaire est plus élevée à 120 sccm qu'à 60 sccm. A 1100 W, la fraction molaire est quasiment nulle entre 23 et 43% de méthane. Elle augmente ensuite vers une valeur plus élevée à 120 sccm qu'à 60 sccm.



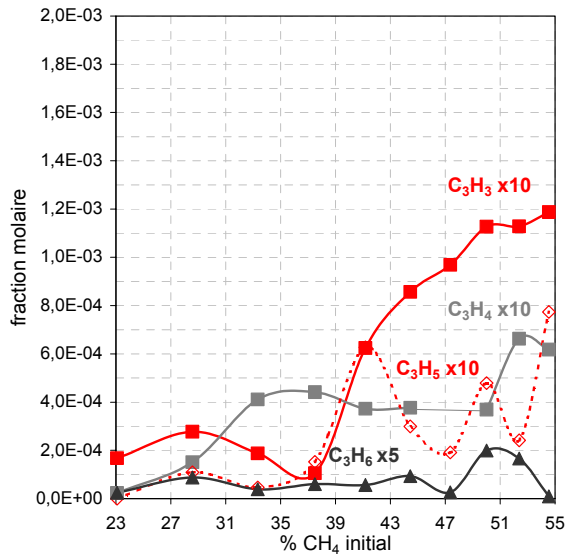
a) 1100 W ; 4 kPa



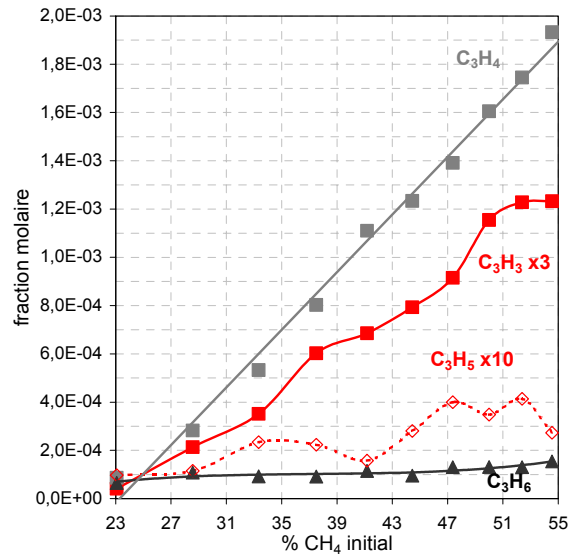
b) 600 W ; 1,33 kPa

Figure 3-60. Evolution avec le taux de méthane des fractions molaires des espèces en C_3 .

Debit total : 60 sccm ; d = 1,0 mm



a) 1100 W ; 4 kPa



b) 600 W ; 1,33 kPa

Figure 3-61. Evolution avec le taux de méthane des fractions molaires des espèces en C_3 .

Debit total : 120 sccm ; d = 1,0 mm

L'influence de la densité de puissance et du taux initial de méthane sur la fraction molaire du radical allyle ($C_3H_3^\bullet$), figures 3-60 et 3-61, est similaire à celle qui vient d'être décrite pour le radical méthyle. A 600 W, une augmentation régulière avec le taux de méthane

est observée. A 1100 W, les mélanges pauvres en méthane donnent une fraction molaire de $C_3H_3^\bullet$ très faible. A partir de 43% à 60 sccm et de 40% à 120 sccm, la fraction molaire augmente mais reste cependant à des valeurs plus faibles que celles obtenues à 600 W.

Les résultats obtenus pour le radical $C_3H_5^\bullet$ doivent être considérés avec prudence car les fractions molaires mesurées sont à la limite de détection de la technique d'analyse. Il en est de même pour C_3H_4 qui n'est présent qu'à l'état de trace dans le plasma à 1100 W. On retrouve donc pour cette espèce une forte influence de la densité de puissance puisque la fraction molaire à 600 W augmente régulièrement avec le taux de méthane pour atteindre $1,6 \cdot 10^{-3}$ à 60 sccm et $1,9 \cdot 10^{-3}$ à 120 sccm.

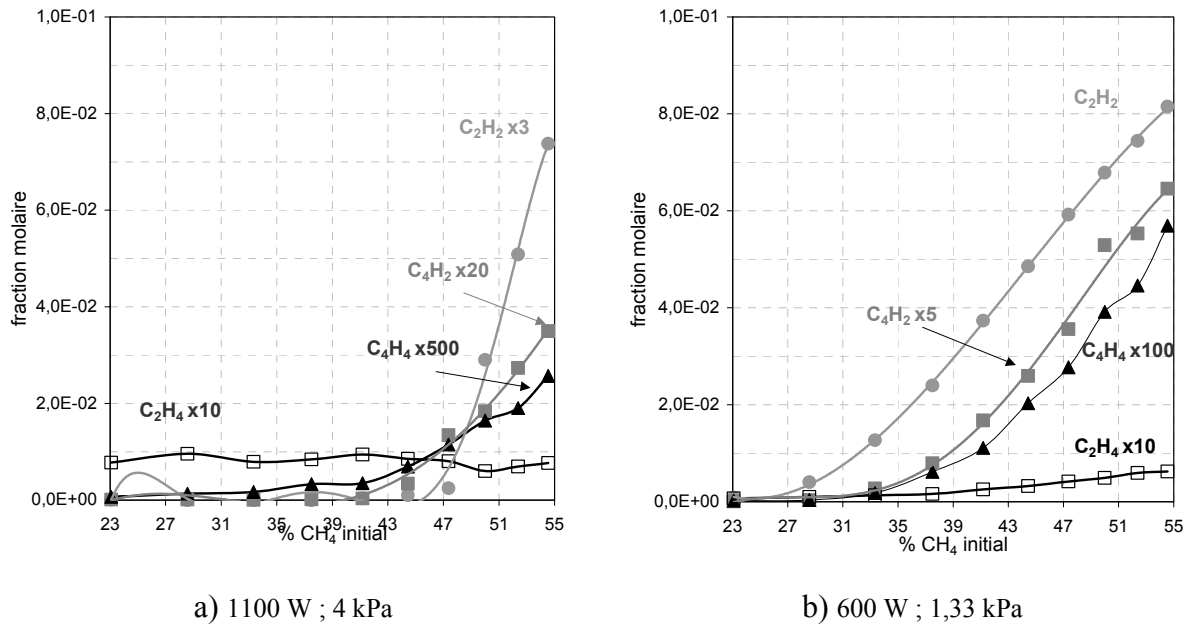


Figure 3-62. Evolution avec le taux de méthane des fractions molaires des espèces en C₂ et C₄.

Debit total : 60 sccm ; d = 1,0 mm

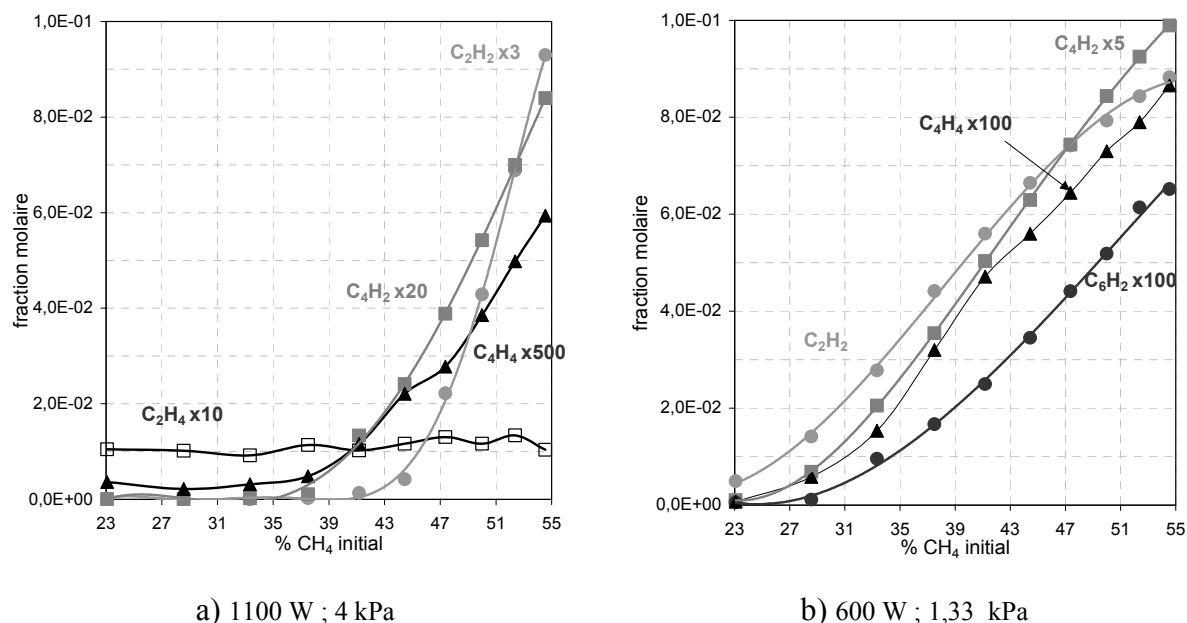


Figure 3-63. Evolution des fractions molaires des espèces en C₂ et C₄ avec le taux de méthane.

Debit total : 120 sccm ; d = 1,0 mm

La formation de l'acétylène, du diacétylène et du vinylacétylène est fortement affectée par l'augmentation de la densité de puissance (figures 3-62 et 3-63). Dans les expériences réalisées à 600 W et un débit total de 60 sccm, la fraction molaire de ces composés commence à croître avec le taux de méthane à partir de 27% pour C₂H₂ et 33% pour les deux espèces en C₄. A 1100 W, il faut atteindre 45% de méthane pour observer cette croissance. L'augmentation du débit d'un facteur 2 décale le seuil de formation de ces espèces vers des taux de méthane légèrement inférieurs. Ce décalage est observé à 600 et 1100 W, l'influence de la densité de puissance est donc similaire à 60 et 120 sccm. Les figures 3-62 et 3-63 montrent aussi que les fractions molaires à 1100 W sont nettement inférieures à celles mesurées à 600 W.

Une autre différence importante concerne les hydrocarbures aromatiques. Les composés analysés dans le plasma à 600 W et 1,33 kPa, aux deux débits étudiés (figure 3-64) n'ont pas été détectés dans le plasma à 1100 W et 4 kPa.

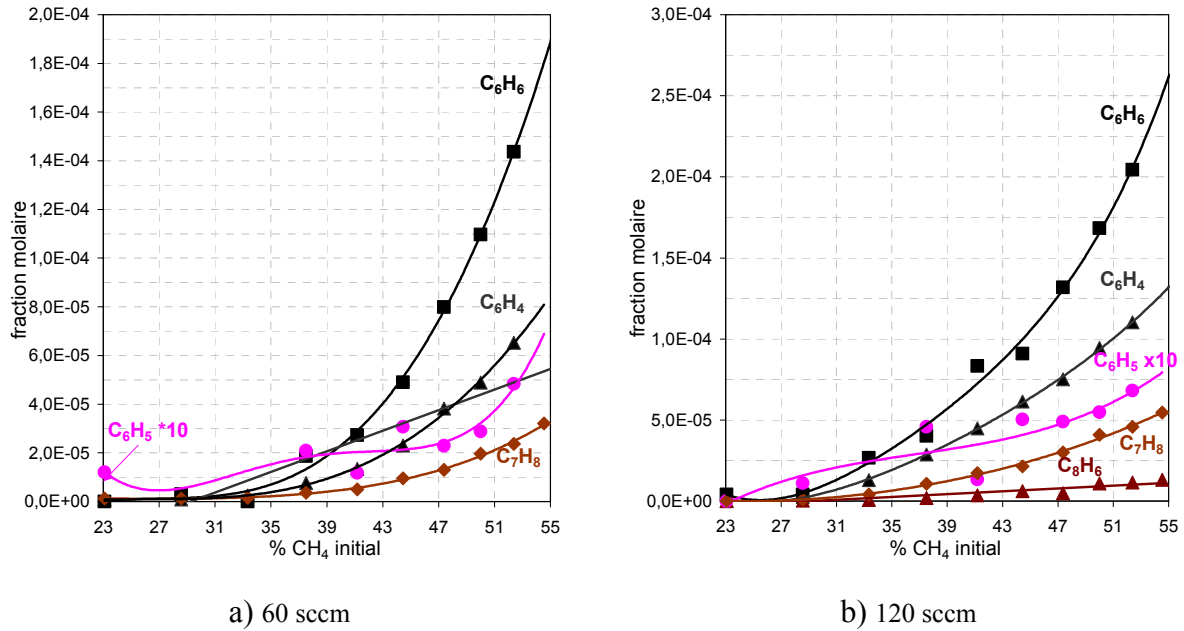


Figure 3-64. Evolution des fractions molaires des espèces en C₆ et supérieures avec le taux de méthane.

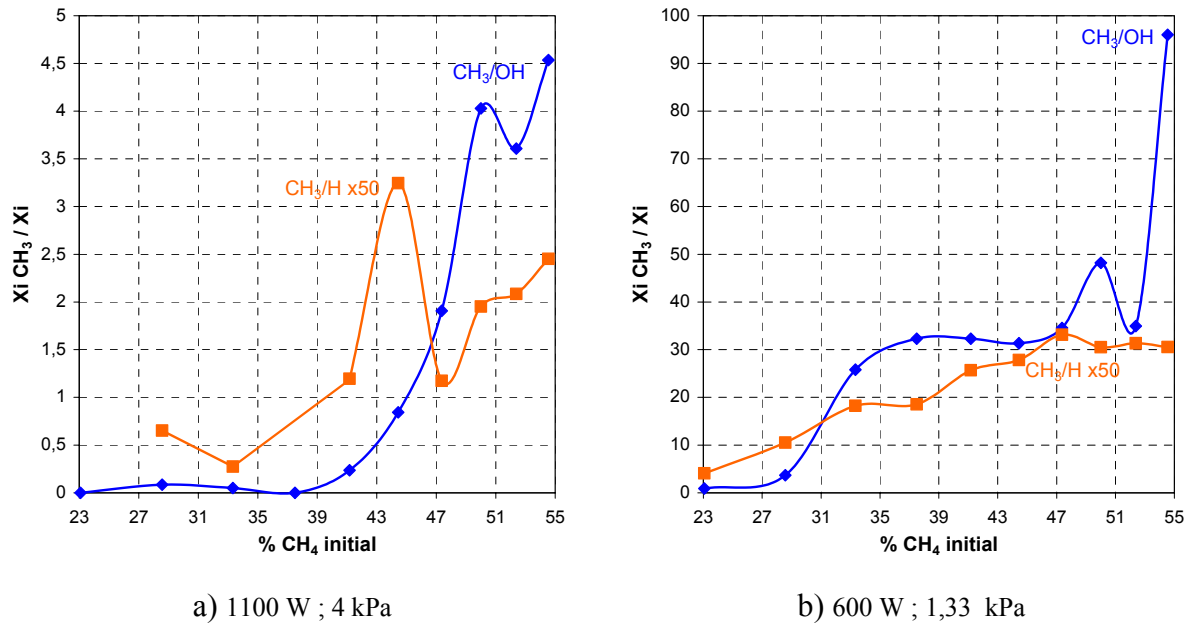
Puissance 600 W ; P = 1,33 kPa ; d = 1,0 mm

• Discussion

Les résultats des expériences de dépôt effectuées au laboratoire par Christophe Met (Met, 2002) semblent indiquer que l'augmentation de la densité de puissance décale la zone de dépôt vers les taux de méthane élevés. Les résultats des analyses dans les plasmas à 600 et 1100 W confortent ce résultat.

Les espèces que nous considérons comme précurseurs des dépôts : CH₃• et C₃H₃• ont des concentrations quasiment nulles pour des taux de méthane inférieurs à 40% environ. Il en est de même pour C₂H₂ et C₄H₄. La fraction molaire de tous ces composés ne devient appréciable que dans les mélanges contenant plus de 40% de méthane. Mais même dans les mélanges riches en méthane, ils ont aussi presque tous des fractions molaires nettement plus faibles à 1100 W qu'à 600 W. La variation la moins marquée est observée pour CH₃• dont le rapport des fractions molaires maximum : Xi (1100)/Xi (600) est égal à 0,44 à 60 sccm et 0,6 à 120 sccm. Pour C₃H₃• les rapports correspondants sont égaux à 0,2 à 60 sccm et 0,3 à 120 sccm.

L'influence de la densité de puissance et de la composition initiale du mélange CH_4/CO_2 peut être précisée à partir de l'évolution des rapports de concentration des espèces actives qui interviennent comme précurseurs ou pour la gravure. La comparaison des rapports des concentrations $\text{CH}_3^\bullet/\text{OH}^\bullet$, $\text{CH}_3^\bullet/\text{H}^\bullet$, $\text{C}_3\text{H}_3^\bullet/\text{OH}^\bullet$ et $\text{C}_3\text{H}_3^\bullet/\text{H}^\bullet$ à 1100 W et 600 W montre que les espèces $\text{H}^\bullet$ et $\text{OH}^\bullet$ sont en proportions très élevées par rapport aux espèces actives responsables des dépôts en-dessous de 40% (Fig. 3-65 et 3-66). Ce seuil est déplacé vers un taux de méthane encore plus élevé lorsque les rapports $\text{C}_2\text{H}_2/\text{OH}$ et $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}$ sont considérés (Fig. 3-67). En plus du décalage, on constate que dans les mélanges riches en méthane, tous les rapports ont des valeurs nettement plus faibles à 1100 W qu'à 600 W.



a) 1100 W ; 4 kPa

b) 600 W ; 1,33 kPa

Figure 3-65. Evolution avec le taux de méthane
des rapports de concentration des espèces précurseurs et gravantes
Debit total : 120 sccm ; d = 1,0 mm

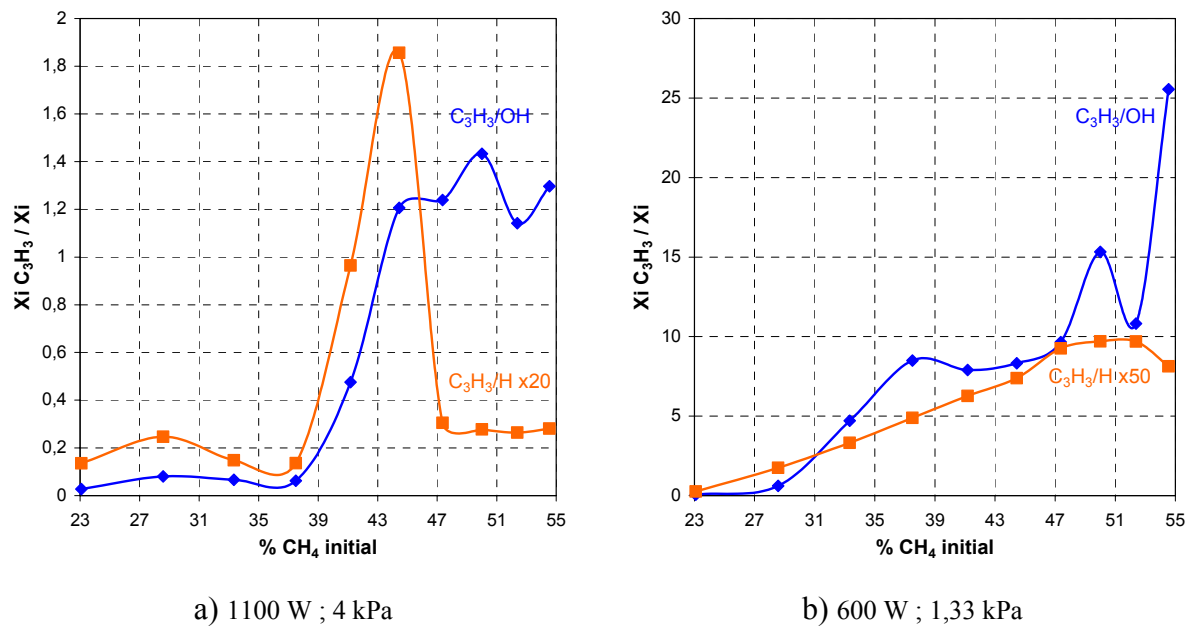


Figure 3-66. Evolution avec le taux de méthane
des rapports de concentration des espèces précurseurs et gravantes
Debit total : 120 sccm ; d = 1,0 mm

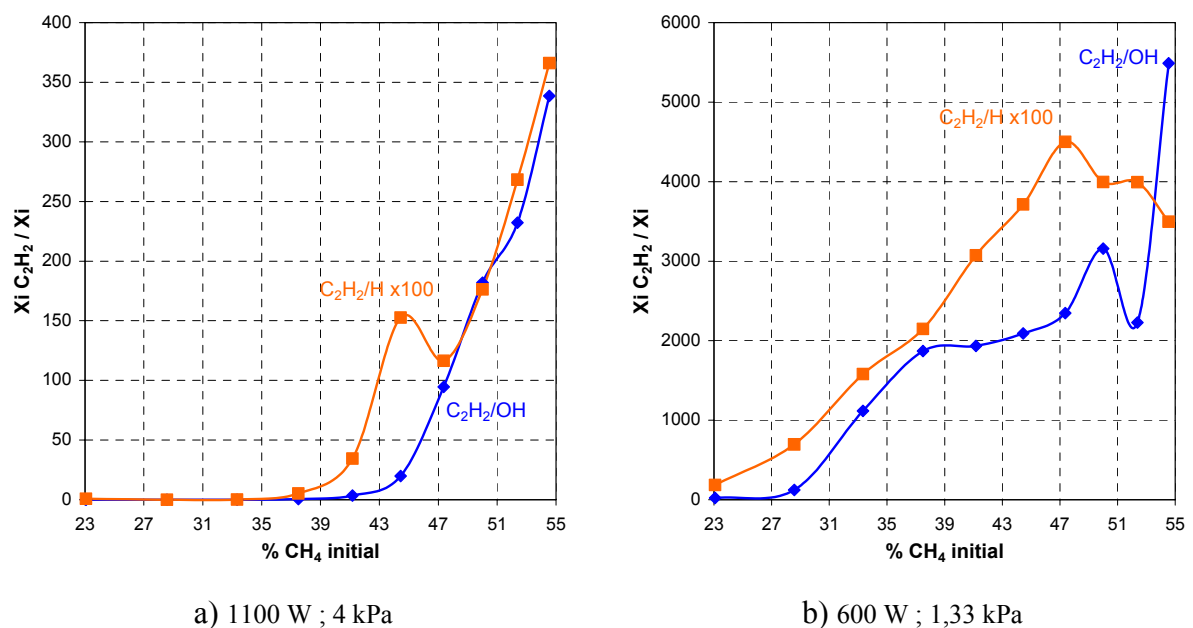


Figure 3-67. Evolution avec le taux de méthane
des rapports de concentration des espèces précurseurs et gravantes
Debit total : 120 sccm ; d = 1,0 mm

Petherbridge *et al.*, 2001 ont observé des dépôts diamant à 1000 W, 80 sccm et 6 kPa avec un mélange à 50% de CH_4 . N'ayant pas détecté d'espèces actives oxygénées, en

particulier le radical $\text{OH}^\bullet$, ils considèrent que CO est l'espèce précurseur dans ces conditions. Cette hypothèse sur le rôle de CO est soutenue par Itoh et Matsumoto (1998) qui ont identifié des liaisons C-O à la surface des dépôts par XPS. A l'inverse, Eaton et Sunkara (2000) ont conclu que même si CO est une espèce majoritaire dans la phase gazeuse, il ne participe pas aux réactions chimiques à la surface.

Nos résultats expérimentaux montrent que l'augmentation de densité de puissance ne conduit pas à une disparition de $\text{OH}^\bullet$ puisque nous obtenons une fractions molaire plus élevée à 1100 W qu'à 600 W. L'attribution d'un rôle majeur pour CO en raison de l'absence de $\text{OH}^\bullet$ doit donc être reconsidérée.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons penser que les conditions requises pour obtenir un dépôt ne peuvent être obtenues que pour un taux de méthane proche de 50% où $\text{OH}^\bullet$ serait en faible concentration et où $\text{CH}_3^\bullet$ et $\text{H}^\bullet$ seraient présents en quantités suffisantes dans le milieu.

2. Autres mélanges étudiés

Vandenbulcke *et al.* (1996, 1998) ont mis au point un procédé de dépôt diamant en deux étapes. Celles-ci ont pour but d'éviter la détérioration des propriétés intrinsèques des alliages de titane et de remédier au manque d'adhérence des couches de diamant déposées à température élevée. La première étape de ce procédé sert à déposer une précouche destinée à limiter les interactions entre le titane ou son carbure et les plasmas utilisés lors de la deuxième étape (étape de dépôt de la couche diamant proprement dit). Cette précouche ne doit pas être trop épaisse afin d'éviter qu'elle ne diffuse partiellement ou totalement.

Un mélange 16% $\text{CH}_4\text{-H}_2$ est utilisé dans la première étape du dépôt. Il permet une meilleure adhérence des films sur les substrats métalliques utilisés. Un mélange 8% CO-H_2 est ensuite utilisé dans les plasmas servant à la deuxième étape de croissance des films diamant polycristallins (Rats *et al.*, 1995). Ce mélange produit de faibles proportions d'hydrocarbures et d'espèces oxygénées. Il conduit à des films de rugosité élevée (150 nm) qui nécessitent un traitement tel qu'un polissage pour abaisser la rugosité et améliorer les

propriétés de frottement. C'est pour éviter ce traitement que le procédé utilisant CH₄ et CO₂ a été mis au point. Ce mélange donne des revêtements similaires à ceux obtenus avec 1% CH₄-H₂-Ar (Gruen *et al.*, 1995) mais permet de travailler à plus basse température du substrat ce qui permet d'élargir la gamme des matériaux pouvant être utilisés comme substrats.

Il était intéressant d'analyser la phase gazeuse correspondant aux plasmas de ces différents mélanges. Les résultats obtenus peuvent permettre une meilleure identification des espèces responsables des dépôts polycristallins, amorphes et/ou polyaromatiques et de comprendre les mécanismes mis en place dans le cas du mélange CH₄-CO₂.

2.1. Caractéristiques des mélanges

2.1.1. Mélange 16% CH₄-H₂

Les mélanges CH₄-H₂ ont été beaucoup étudiés. En général, le taux de méthane injecté ne représente que quelques % et conduit à un dépôt diamant de bonne qualité dont les propriétés structurales dépendent fortement du taux initial de méthane.

Un mélange réactif plus riche en méthane est utilisé, dans les procédés mis au point au LCSR, comme précurseur pour le dépôt de la précouche pour protéger le substrat. L'optimisation de cette étape a été effectuée en étudiant l'influence du taux de méthane sur les caractéristiques de la précouche déposée. Cette étude a montré que la vitesse de croissance augmente de 0,1 à 0,18 $\mu\text{m.h}^{-1}$ avec le taux de méthane dans le domaine 6-20 %. La vitesse maximale est déjà atteinte à 16%. La rugosité du revêtement déposé (pour une durée de 4 heures) diminue quand le taux de méthane augmente : de 25 nm pour 6% à 15 nm dès 16% de CH₄. Cette évolution est accompagnée d'une diminution de la taille des grains déposés : de 1 μm pour 6% à 100 nm pour 16% CH₄. Cet effet semble provenir d'un processus de renucléation à la surface du dépôt qui devient de plus en plus rapide quand le taux de méthane est augmenté. La qualité diamant des films déposés avec un taux initial de méthane à 16% est équivalente à celle obtenue avec un mélange 50% CH₄-50% CO₂ à faible densité de puissance, soit une valeur de 0,75 pour le rapport $\text{Csp}^3/(\text{Csp}^3+\text{Csp}^2)$. Il s'est donc avéré que le

mélange composé de 16% de CH₄ est celui qui présente le meilleur compromis entre vitesse de croissance, densité de nucléation et pureté diamant (De Barros, 2000).

2.1.2. Mélange 8% CO – H₂

Par rapport aux mélanges CH₄-H₂ utilisés classiquement pour déposer des revêtements diamant polycristallin, ce mélange permet d'opérer avec des températures de substrat plus faibles, de l'ordre de 600°C, grâce à l'introduction d'une espèce oxygénée. La qualité diamant des revêtements obtenus est proche de 0,99 et la rugosité est élevée (Rats, 1996).

2.2. Description des résultats expérimentaux

Nous avons étudié les espèces présentes au sein du plasma pour les deux mélanges réactifs décrits précédemment. Nous avons aussi comparé les résultats à ceux obtenus avec deux mélanges caractéristiques CH₄-CO₂. Les conditions d'étude des plasmas et les propriétés structurales des films sont présentées dans le tableau 3-10.

Mélanges	Débit (sccm)	Pression (kPa)	Puissance (W)	microstructure	Rugosité de surface (nm)	Qualité diamant (%)
A : 16% CH ₄ – H ₂	200	1,33	600	-	15	75
B : 8% CO – H ₂	430	1,33	600	Diamant polycristallin	110	99
C : 37,5% CH ₄ – CO ₂	60	1,33	600	Diamant grains fins	30	>90
D : 50% CH ₄ – CO ₂	60	1,33	600	Diamant grains fins	14	75

Tableau 3-10. Conditions expérimentales et caractéristiques des films obtenus (De Barros, 2000).

L'analyse des espèces présentes dans la phase gazeuse pour ces quatre mélanges a été réalisée avec un substrat placé à 2,5 mm de l'orifice du cône de prélèvement. Les fractions molaires des espèces détectées sont présentées dans les tableaux 3-11 à 3-13.

Mélanges	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂
A : 16% CH ₄ -H ₂	8,96 10 ⁻¹	6,77 10 ⁻²	2,22 10 ⁻²			
B : 8% CO-H ₂	9,19 10 ⁻¹	1,87 10 ⁻³	3,36 10 ⁻⁴	2,89 10 ⁻³	6,81 10 ⁻²	5,17 10 ⁻⁴
C : 37,5% CH ₄ -CO ₂	3,00 10 ⁻¹	1,19 10 ⁻³	2,04 10 ⁻²	1,19 10 ⁻¹	4,79 10 ⁻¹	7,00 10 ⁻²
D : 50% CH ₄ -CO ₂	4,13 10 ⁻¹	5,07 10 ⁻³	6,99 10 ⁻²	8,97 10 ⁻²	3,32 10 ⁻¹	6,84 10 ⁻²

Tableau 3-11. Fractions molaires des espèces détectées pour les mélanges : A, B, C et D.

Mélanges	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₂	C ₄ H ₄
A : 16% CH ₄ -H ₂	3,10 10 ⁻³	4,82 10 ⁻⁴	4,88 10 ⁻⁴	1,26 10 ⁻⁴	8,42 10 ⁻⁴	1,15 10 ⁻⁴
B : 8% CO-H ₂	1,55 10 ⁻³	3,35 10 ⁻⁵	4,21 10 ⁻⁵	2,02 10 ⁻⁵	3,40 10 ⁻⁶	4,55 10 ⁻⁶
C : 37,5% CH ₄ -CO ₂	2,33 10 ⁻⁴	0	3,92 10 ⁻⁴	1,52 10 ⁻⁴	1,71 10 ⁻³	5,67 10 ⁻⁵
D : 50% CH ₄ -CO ₂	5,08 10 ⁻⁴	2,80 10 ⁻⁵	8,37 10 ⁻⁴	1,87 10 ⁻⁴	1,24 10 ⁻²	3,17 10 ⁻⁴

Tableau 3-12. Fractions molaires des espèces détectées pour les mélanges : A, B, C et D.

Mélanges	H•	CH ₃ •	C ₃ H ₃ •	C ₃ H ₅ •	OH•
A : 16% CH ₄ -H ₂	5,12 10 ⁻³	3,41 10 ⁻³	1,45 10 ⁻⁴	2,94 10 ⁻⁵	
B : 8% CO-H ₂	4,87 10 ⁻³	3,44 10 ⁻⁴	2,27 10 ⁻⁵	3,58 10 ⁻⁵	4,40 10 ⁻⁵
C : 37,5% CH ₄ -CO ₂	6,23 10 ⁻³	5,50 10 ⁻⁴	1,10 10 ⁻⁴	6,29 10 ⁻⁵	2,06 10 ⁻⁴
D : 50% CH ₄ -CO ₂	4,91 10 ⁻³	1,14 10 ⁻³	3,41 10 ⁻⁴	8,73 10 ⁻⁵	1,27 10 ⁻⁴

Tableau 3-13. Fractions molaires des espèces détectées pour les mélanges : A, B, C et D.

Il est intéressant d'identifier les modifications liées à l'apport d'oxygène dans les mélanges B, C, D par rapport au mélange A.

Nous observons très peu d'influence sur l'hydrogène atomique : la fraction molaire est voisine pour les quatre mélanges. Pour le radical OH•, le mélange A est nécessairement particulier puisqu'il ne contient pas d'oxygène. La fraction molaire mesurée pour le mélange B est plus faible que celle obtenue avec les mélanges C et D. Ce résultat direct est important car il conditionne le rôle que peut jouer OH dans le dépôt. Mais pour tenir compte des

différences importantes au niveau des taux initiaux d'oxygène, on peut calculer des rapports X_{OH}/X_{Oini} . Les valeurs suivantes sont obtenues :

$$B : 5,5 \cdot 10^{-4}$$

$$C : 1,6 \cdot 10^{-4}$$

$$D : 1,3 \cdot 10^{-4}$$

C'est alors avec le mélange B que le rendement en OH est le plus élevé.

La comparaison des fractions molaires de CO et CO₂ montre que la consommation de CO dans le mélange B est très faible puisque la fraction molaire finale : $6,8 \cdot 10^{-2}$ est proche de la valeur initiale. La consommation de CO₂ dans les mélanges C et D est nettement plus avancée.

Pour le radical méthyle, la fraction molaire la plus élevée est obtenue avec le mélange A. Les mélanges C et D donnent des valeurs inférieures, en dépit d'un taux de méthane plus élevé. Dans le mélange B, la fraction molaire n'est que légèrement plus basse que celle du mélange C alors que la composition initiale du mélange semble peu favorable à la formation de ce radical.

En ce qui concerne les radicaux C₃H₃[•], les concentrations sont similaires pour les mélanges A et C. Elle est plus faible pour le mélange B qui conduit à la meilleure qualité diamant. Pour C₃H₅[•], les fractions molaires ont le même ordre de grandeur. Les valeurs sont cependant plus élevées avec les mélanges C et D.

Des différences notables interviennent pour les espèces hydrocarbonées. Les taux élevés d'hydrogène dans les mélanges initiaux, mais aussi dans les plasmas pour les mélanges A et B, inhibent la formation d'hydrocarbures lourds. Nous n'avons pas détecté d'espèces supérieures à C₄H₄ avec ces deux mélanges.

Les fractions molaires de C₂H₆ et C₂H₄ sont voisines dans les mélanges A, B et D. Ces espèces ne semblent donc pas jouer de rôle dans les processus de dépôt et sur leur qualité diamant.

2.3. Discussion

Le mélange B, pour lequel la qualité diamant est la plus élevée des quatre mélanges et qui permet d'obtenir des dépôts polycristallins, est celui qui produit le moins d'espèces hydrocarbonées. Pourtant la quantité de $\text{CH}_3^\bullet$ présente dans le milieu par rapport à $\text{OH}^\bullet$ est proche de celle du mélange D qui à une qualité diamant beaucoup plus faible. Ces remarques sont illustrées par les rapports des fractions molaires présentés dans le tableau 3-14.

Mélanges	$\text{CH}_3^\bullet/\text{H}^\bullet$	$\text{CH}_3^\bullet/\text{OH}^\bullet$	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{CH}_3^\bullet$	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{OH}^\bullet$	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}^\bullet$	$\text{C}_3\text{H}_3^\bullet/\text{CH}_3^\bullet$	$\text{C}_3\text{H}_3^\bullet/\text{OH}^\bullet$	$\text{C}_3\text{H}_3^\bullet/\text{H}^\bullet$
A	0,66	-	6,51	-	4,34	0,04	-	0,03
D	0,23	8,97	61	550	14,24	0,29	2,63	0,07
C	0,08	2,67	37	99	3,27	0,20	0,53	0,02
B	0,07	7,82	0,97	7,63	0,07	0,07	0,51	0,004

Tableau 3-14. Rapport des fractions molaires des espèces actives pour les mélanges : A, D, C et B

(Les mélanges sont classés par ordre croissant de qualité diamant).

La bonne qualité diamant observée pour le mélange B peut être corrélée avec des quantités de $\text{C}_3\text{H}_3^\bullet$ et C_2H_2 relativement faibles par rapport à $\text{CH}_3^\bullet$, $\text{H}^\bullet$ et $\text{OH}^\bullet$. Les rapports avec $\text{OH}^\bullet$ sont mêmes plus faibles qu'avec le mélange C (37,5% $\text{CH}_4\text{-CO}_2$) sauf pour $\text{CH}_3^\bullet/\text{OH}^\bullet$ qui est plus élevé.

Le mélange A (16% $\text{CH}_4\text{-H}_2$) présente des rapports espèces hydrocarbonées sur $\text{H}^\bullet$ ou sur $\text{CH}_3^\bullet$ plus faibles que ceux du mélange D, bien que la qualité diamant des films obtenus avec ces deux mélanges soit identique. On peut penser que le radical $\text{OH}^\bullet$ présent dans D compense les plus forts taux d'hydrocarbures. Le rôle des espèces de gravure est très important sur la qualité et donc sur la rugosité. Une diminution des rapports des fractions molaires de $\text{CH}_3^\bullet/\text{H}^\bullet$, $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}^\bullet$ et $\text{C}_3\text{H}_3^\bullet/\text{H}^\bullet$ favorise la qualité diamant des films déposés.

La formation du diamant polycristallin semble donc avantagée par des faibles taux d'espèces hydrocarbonées telles que $\text{C}_3\text{H}_3^\bullet$ et C_2H_2 et des rapports $\text{CH}_3^\bullet/\text{H}^\bullet$ faibles. $\text{H}^\bullet$

apparaît comme une espèce gravante préférentielle qui permet d'améliorer sensiblement la qualité. La plus faible rugosité des films déposés à partir du mélange C par rapport à ceux obtenus avec B semble due à des taux plus élevés de C_2H_2 et $C_3H_3^\bullet$ par rapport à $H^\bullet$, $OH^\bullet$ et $C_3H_3^\bullet$. L'ensemble de ces résultats confirme les conclusions faites lors de l'étude sur le mélange CH_4-CO_2 . Les espèces précurseurs sont identiques malgré la modification de la composition de la phase gazeuse par une modification du mélange réactionnel initial. La qualité diamant est très nettement favorisée par la présence de $CH_3^\bullet$ et $H^\bullet$ au sein du plasma, ces deux espèces permettant des dépôts polycristallins alors que l'augmentation de la quantité d'espèces hydrocarbonées par rapport à $CH_3^\bullet$ et $H^\bullet$ provoque une dégradation de cette qualité, les films obtenus étant moins rugueux.

3. Conclusion

Les conditions de dépôt et la nature des films diamant dépendent des paramètres expérimentaux : composition du mélange, débit total, densité de puissance. L'analyse des espèces présentes dans un plasma alimenté par un mélange CH_4-CO_2 nous a permis de préciser l'influence exercée par ces paramètres sur la nature et la concentration des espèces présentes.

Globalement, les réactions dans ces mélanges se traduisent par une compétition entre la formation d'espèces hydrocarbonées de masse croissante à partir du méthane et d'espèces oxydantes, en particulier le radical $OH^\bullet$ à partir de CO_2 . Une fois formées, ces espèces peuvent interagir ce qui se traduit par des variations importantes de la nature et de la concentration des intermédiaires hydrocarbonés.

Les trois séries d'expériences que nous avons réalisées en faisant varier systématiquement chaque paramètre : puissance, débit, composition nous ont permis d'identifier l'influence de chacun sur les deux grandes voies du mécanisme : formation d'hydrocarbures et oxydation. Nous avons ensuite défini un modèle simplifié pour rendre compte des évolutions observées expérimentalement et les interpréter de manière quantitative.

Une étude complémentaire sur l'évolution des fractions molaires au voisinage d'une surface solide a permis de mettre en évidence des gradients très marqués pour un petit nombre d'espèces : $\text{CH}_3^\bullet$, $\text{C}_3\text{H}_3^\bullet$, $\text{H}^\bullet$ et $\text{OH}^\bullet$, qui apparaissent ainsi comme des réactifs impliqués dans les réactions de surface. Nous avons donc porté un intérêt particulier aux variations relatives de concentration de ces espèces.

En rapprochant les résultats obtenus sur la phase gazeuse et les résultats concernant l'influence des conditions de dépôt sur les grandeurs globales telles que vitesse de croissance et qualité diamant, nous avons tenté d'interpréter les variations de ces grandeurs.

L'existence d'un domaine de dépôt et la qualité diamant des dépôts dépendent de la concentration relative des espèces précurseurs responsables des dépôts et des espèces de gravure ($\text{OH}^\bullet$ ou $\text{H}^\bullet$). Dans les milieux fortement oxydants, qui conduisent à de fortes concentrations de CO , H_2O et $\text{OH}^\bullet$ au détriment d'espèces hydrocarbonées, aucun dépôt n'est observé. Ces plasmas oxydants sont observés dans le cas des mélanges $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ à basse densité de puissance (1,33 kPa et 600 W), pour les débits faibles (longs temps de séjour) et pour les mélanges à faibles taux de méthane. Les conditions de haute densité de puissance (4 kPa et 1100 W) conduisent également à une forte production de CO et H_2O même à des taux initiaux de méthane élevés.

Dans les domaines où le dépôt peut être réalisé, les vitesses de croissance des films dépendent également des rapports de concentration des précurseurs et des espèces gravantes ainsi que du nombre de sites de croissance libres en surface : une saturation des sites conduit à une stabilisation de la vitesse de croissance même en présence dans la phase gazeuse de fortes concentrations de précurseurs tels que $\text{CH}_3^\bullet$ ou $\text{C}_3\text{H}_3^\bullet$, $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$. La vitesse de croissance est dans un premier temps liée à la concentration du radical méthyle en phase gazeuse. La gravure du dépôt introduit aussi une dépendance de la vitesse de croissance avec les concentrations de $\text{H}^\bullet$ et $\text{OH}^\bullet$. La dégradation de la qualité des films diamant est liée à l'augmentation de la concentration des espèces hydrocarbonées précurseurs du carbone hybridé sp^2 parallèlement à celle du radical méthyle et à la diminution de $\text{H}^\bullet$ et $\text{OH}^\bullet$.

Le dépôt de carbone sp^3 seul a lieu dans des conditions où le carbone sp^2 n'est pas susceptible d'être déposé ou lorsque la vitesse de gravure de ce dernier est supérieure à celle

de son dépôt. Les espèces responsables de cette gravure préférentielle sont $\text{OH}^\bullet$, $\text{H}^\bullet$. H_2O semble également jouer un rôle puisque sa concentration diminue au voisinage d'une surface. Les diamants polycristallins, de meilleure qualité diamant, sont obtenus dans des conditions où il existe des concentrations de radical méthyle suffisantes et des concentrations faibles pour les espèces hydrocarbonées ($\text{C}_3\text{H}_3^\bullet$, $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$) en présence d'espèces gravantes $\text{H}^\bullet$ et $\text{OH}^\bullet$ (dans les plasmas oxygénés). Les milieux oxygénés admettent des concentrations plus élevées de $\text{CH}_3^\bullet$ sans affecter la qualité diamant.

En résumé, pour ce qui concerne les précurseurs des dépôts, nous pouvons conclure que $\text{CH}_3^\bullet$ est précurseur des dépôts de diamant de bonne qualité lorsque sa concentration n'est pas trop élevée relativement aux espèces gravantes $\text{H}^\bullet$ et $\text{OH}^\bullet$. Les espèces $\text{C}_3\text{H}_3^\bullet$, $\text{C}_3\text{H}_5^\bullet$ et $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$, dont l'importance dans la formation des espèces aromatiques est bien établie, conduisent clairement à l'incorporation de carbone hybridé sp^2 dans les dépôts, d'autant plus que leur apparition et leur accroissement de concentration coïncident le plus souvent avec une diminution de la concentration des espèces gravantes. Dans ces dernières conditions, la concentration de $\text{CH}_3^\bullet$ est également importante et son rôle dans la croissance du seul carbone sp^3 ou du carbone sp^3 et du carbone sp^2 ne peut être distingué.

Chapitre 4

Etude des précurseurs des pyrocarbones

Chapitre 4

Etude des précurseurs des pyrocarbones

1. Etude des microtextures	191
2. Etude des précurseurs des dépôts pyrocarbones	194
2.1. Influence du temps de séjour sur les réactions en phase homogène.....	194
2.2. Influence d'un substrat	204
2.3. Mesures en aval d'une préforme fibreuse	211
2.4. Influence du temps de séjour et de la position du prélèvement	217
2.5. Interprétation des résultats expérimentaux	225
2.5.1. Voies réactionnelles principales	225
2.5.2. Mécanisme synthétique de pyrolyse du propane	233
2.5.3. Influence du temps de séjour	237
2.5.4. Influence d'un substrat et d'une préforme fibreuse.....	242
3. Conclusion.....	247

Chapitre 4 - Etude des précurseurs des pyrocarbones

Les conditions retenues dans le cadre de cette étude sont les suivantes :

- précurseur gazeux : mélange propane (90%) - argon (10%) ;
- pression : 2 kPa ;
- températures 950°C et 1000°C ;
- temps de séjour compris entre 0,08 et 2,4 s.

1. Etude des microtextures

Afin de pouvoir corréler la nature des dépôts obtenus avec les espèces présentes dans la phase gazeuse, nous avons réalisé des dépôts sur des mini-mèches constituées de fibres de carbone, donc dans des conditions plus proches de la CVD que de la CVI, à 950°C pour deux temps de séjour différents : 0,16 et 1,6 s. Les durées de dépôt étaient voisines de 16 heures. Les fibres de carbone étaient maintenues par un support en graphite fixé au cône de prélèvement utilisé pour l'étude des espèces gazeuses présentes dans le milieu réactionnel. La distance entre le point d'injection des gaz et les fibres est ainsi parfaitement définie.

La technique de mesure de l'angle d'extinction permet d'évaluer la microtexture des dépôts obtenus. Un exemple de mesure d'angle d'extinction est donné sur la figure 4-1. Nous trouvons dans la littérature les domaines des angles d'extinction attribués pour les différents types de microtextures de pyrocarbone :

- $10 < Ae < 13^\circ$: pyrocarbone laminaire lisse (LL) ;
- $14 \leq Ae \leq 18^\circ$: zone de transition ;
- $Ae > 18^\circ$: pyrocarbone laminaire rugueux (LR).

Les résultats des mesures des angles d’extinction sur les dépôts que nous avons préparés sont rassemblés dans le tableau 4-1.

Temps de séjour (s)	Angle d’extinction	Type de dépôt
0,16	11°	LL
1,60	21°	LR

Tableau 4-1. Angles d’extinction de dépôts de pyrocarbone sur fibres et microtextures associées à 0,16 et 1,6s.

A 0,16 s le dépôt est de type pyrocarbone laminaire lisse (LL) et à 1,6 s laminaire rugueux (LR). Ces résultats sont conformes aux observations faites par Féron (1999) qui a défini un diagramme des angles d’extinction pour des dépôts effectués à différentes températures et temps de séjour. Notre dispositif expérimental, au moins sur ce point, se comporte d’une manière comparable à celui du LCTS.

A la suite de ces résultats, nous avons effectué l’étude des espèces présentes dans la phase gazeuse dans des configurations de complexité croissante. Une première étape réalisée à 950°C a permis d’étudier l’influence du temps de séjour sur la nature et la concentration des espèces formées en phase homogène. Le domaine de temps de séjour considéré était compris entre 0,08 et 2,4 s. L’influence du temps de séjour a aussi été étudiée à 1000°C dans un domaine plus réduit : 0,16 - 1,6 s. Deux autres étapes ont ensuite été réalisées en présence de surfaces graphite et de préformes fibreuses constituées de fibres de carbone afin de simuler les conditions CVD et CVI avec des prélèvements effectués à la surface des substrats. Ces études présentent l’intérêt de suivre l’évolution des espèces générées en phase homogène et de connaître l’influence d’une surface sur celles-ci. En CVI, nous avons également effectué des prélèvements en aval d’une préforme fibreuse qui, comparés aux résultats obtenus au niveau d’une surface poreuse, permettent de contrôler la nature et la concentration des espèces après leur passage dans un solide poreux. Les mesures en présence d’une surface et en aval d’une préforme fibreuse ont été réalisées pour une température du milieu réactionnel de 950°C et des temps de séjour dans la phase gazeuse de 0,16 s et 1,6 s, correspondant aux deux grands types de pyrocarbones laminaires.

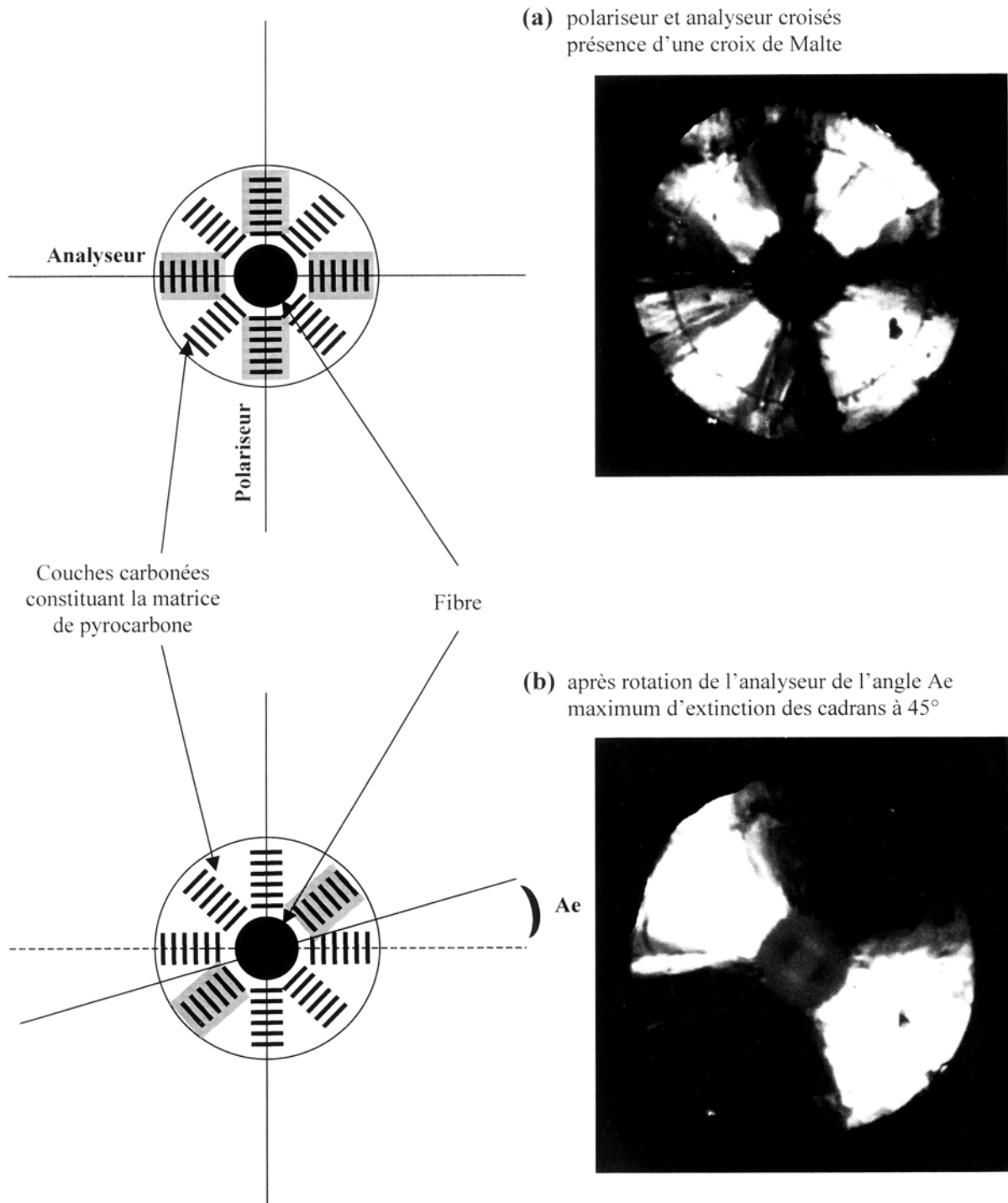


Figure 4-1. Mesures de l'angle d'extinction de dépôts pyrocarbone sur fibres (Lavenac, 2000).

2. Etude des précurseurs des dépôts de pyrocarbone

2.1. Influence du temps de séjour sur les réactions en phase homogène

Les prélèvements et analyses ont été effectués dans la configuration présentée dans le chapitre 2. Les espèces détectées sont des molécules de différents types :

- espèces aliphatiques saturées : CH_4 , C_3H_8 , C_2H_6 ;
- espèces aliphatiques insaturées : C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 , ... ;
- espèces aromatiques et polyaromatiques : benzène, toluène, ... ;
- hydrogène moléculaire. Bien que considérée généralement comme l'une des espèces majoritaires formées lors de la pyrolyse du propane dans les conditions de dépôt du pyrocarbone, les données quantitatives sur cette espèce sont rares.
- le radical méthyle ($\text{CH}_3^\bullet$), seule espèce radicalaire qui a pu être détectée. Les autres espèces atomiques et radicalaires impliquées dans le mécanisme sont probablement en concentration trop faible (fraction molaires inférieures à 10^{-5}) pour être détectées au cours de nos expériences menées à 950°C et 1000°C .

Les figures 4-2 à 4-9 présentent l'évolution avec le temps de séjour de l'ensemble des espèces détectées avec une incertitude sur les fractions molaires de l'ordre de 10%. Les produits principaux sont : H_2 , C_2H_4 , CH_4 , C_2H_2 , C_3H_6 et C_6H_6 . Ce résultat est conforme aux calculs cinétiques de Descamps (2000).

La décomposition du propane s'effectue très rapidement. C_3H_8 est quasiment totalement décomposé dès 0,16 s. L'évolution de la concentration avec le temps de séjour est pratiquement identique aux deux températures

Les espèces intermédiaires formées directement à partir du propane (C_3H_6 , C_4H_8) sont consommées très rapidement. La fraction molaire de ces espèces doit passer par un maximum qui n'apparaît pas sur les courbes car il est situé à un temps de séjour inférieur à 0,16 s. C_2H_6 et C_5H_8 ont aussi une fraction molaire qui diminue rapidement lorsque le temps de séjour augmente.

La consommation très rapide de tous ces composés ne permet pas d'apprécier aisément l'influence de la température et des différences de comportement à très court temps de séjour. Pour remédier à cette difficulté, nous avons regroupé sur des graphiques avec échelles logarithmiques, l'évolution avec le temps de séjour de la fraction molaire de ces espèces (Fig. 4-2). Aux deux températures, la consommation de ces espèces est très rapide. La fraction molaire du propane est inférieure à $1,0 \cdot 10^{-2}$ après 0,1 s seulement. Pour les temps plus longs, toutes ces espèces ont une fraction molaire qui diminue régulièrement et de manière très similaire.

Nous avons porté aussi sur le graphique à 1000 °C la fraction molaire du radical méthyle. Ce radical n'a pas été détecté à 950 °C. Ces mesures ont été réalisées spécifiquement, à des temps de séjour courts. Elles montrent une diminution très rapide de la fraction molaire.

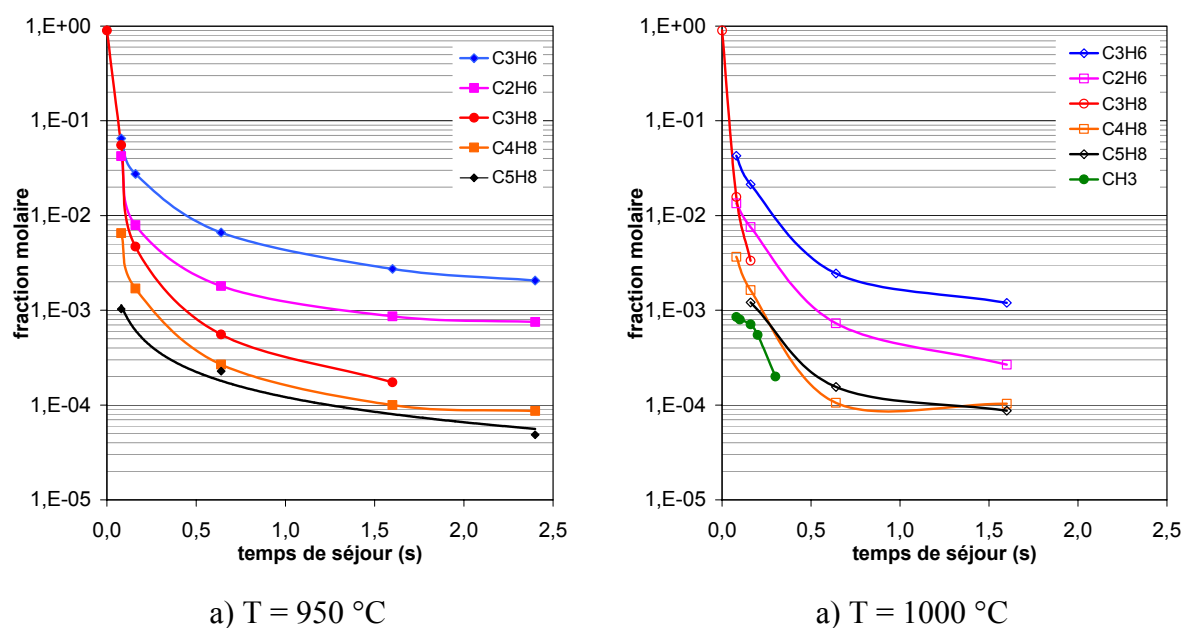


Figure 4-2. Influence du temps de séjour sur les fractions molaires du propane et des espèces intermédiaires

Les fractions molaires de H_2 et CH_4 (figure 4-3) atteignent une valeur élevée pour un court temps de séjour ($< 0,16$ s). Pour ces deux produits, la fraction molaire n'évolue que faiblement lorsque le temps de séjour augmente.

Les trois espèces C_2H_4 , C_3H_4 et C_4H_6 présentent des évolutions similaires. A $950^\circ C$, un maximum de concentration est observé pour un temps de séjour voisin de 0,25 s. Après ce maximum, leurs fractions molaires diminuent. A $1000^\circ C$, les maximums de fraction molaire de C_2H_4 et C_4H_6 sont déplacés vers des temps de séjour inférieurs à 0,16 s et le niveau des fractions molaires pour de plus longs temps de séjour est inférieur à celui observé à $950^\circ C$. L'influence de la température est similaire pour le propène mise à part qu'il n'y pas de déplacement du maximum de concentration vers les plus faibles temps de séjour.

L'influence du temps de séjour et de la température sur la fraction molaire du cyclopentadiène (C_5H_6) est proche de celle qui vient d'être décrite pour C_2H_4 , C_3H_4 et C_4H_6 . Cependant, à $950^\circ C$, le maximum de fraction molaire de cette espèce correspond à un temps de séjour de 0,6 s au lieu de 0,25 s environ.

Pour C_2H_2 , C_4H_2 , C_4H_4 , C_6H_6 et C_9H_8 , la fraction molaire augmente régulièrement avec le temps de séjour et tend vers une valeur constante pour des temps de séjour d'environ 2 s. L'augmentation de la température entraîne celle des fractions molaires à l'exception du benzène.

D'une manière générale, les concentrations de l'ensemble des espèces déshydrogénées augmentent avec le temps de séjour et/ou la température. Cela traduit une maturation de la phase gazeuse plus avancée. A $950^\circ C$, pour des temps de séjour inférieurs à 1,6 s, nous ne notons que de très faibles concentrations d'espèces plus lourdes que $C_{10}H_8$ alors que les mêmes niveaux de concentration peuvent être atteints à $1000^\circ C$ dès 0,64 s. L'augmentation de la température conduit donc à une augmentation de la quantité d'espèces hydrocarbonées produites. Toutefois, certaines de ces espèces voient leurs fractions molaires passer par un maximum puis décroître et atteindre un palier (C_8H_8 , C_9H_8 , C_9H_{10} , $C_{13}H_{10}$,...) alors que d'autres continuent à croître tel que le naphthalène ($C_{10}H_8$). Toutes ces espèces lourdes ont pu être détectées directement dans le milieu réactionnel sans passer par une phase de condensation et une analyse *ex-situ*.

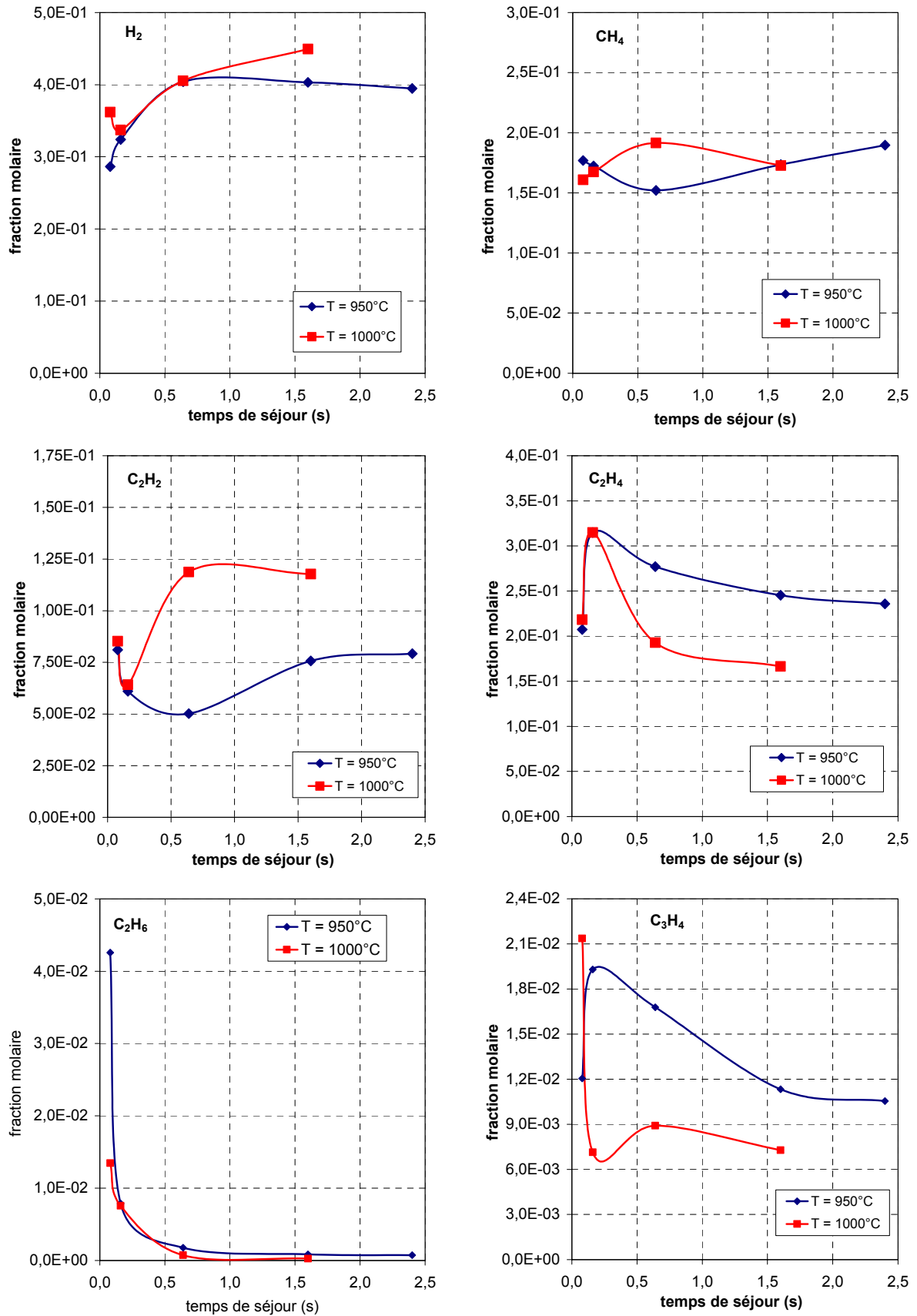


Figure 4-3. Influence de la température et du temps de séjour sur les fractions molaires des espèces présentes en phase gazeuse.

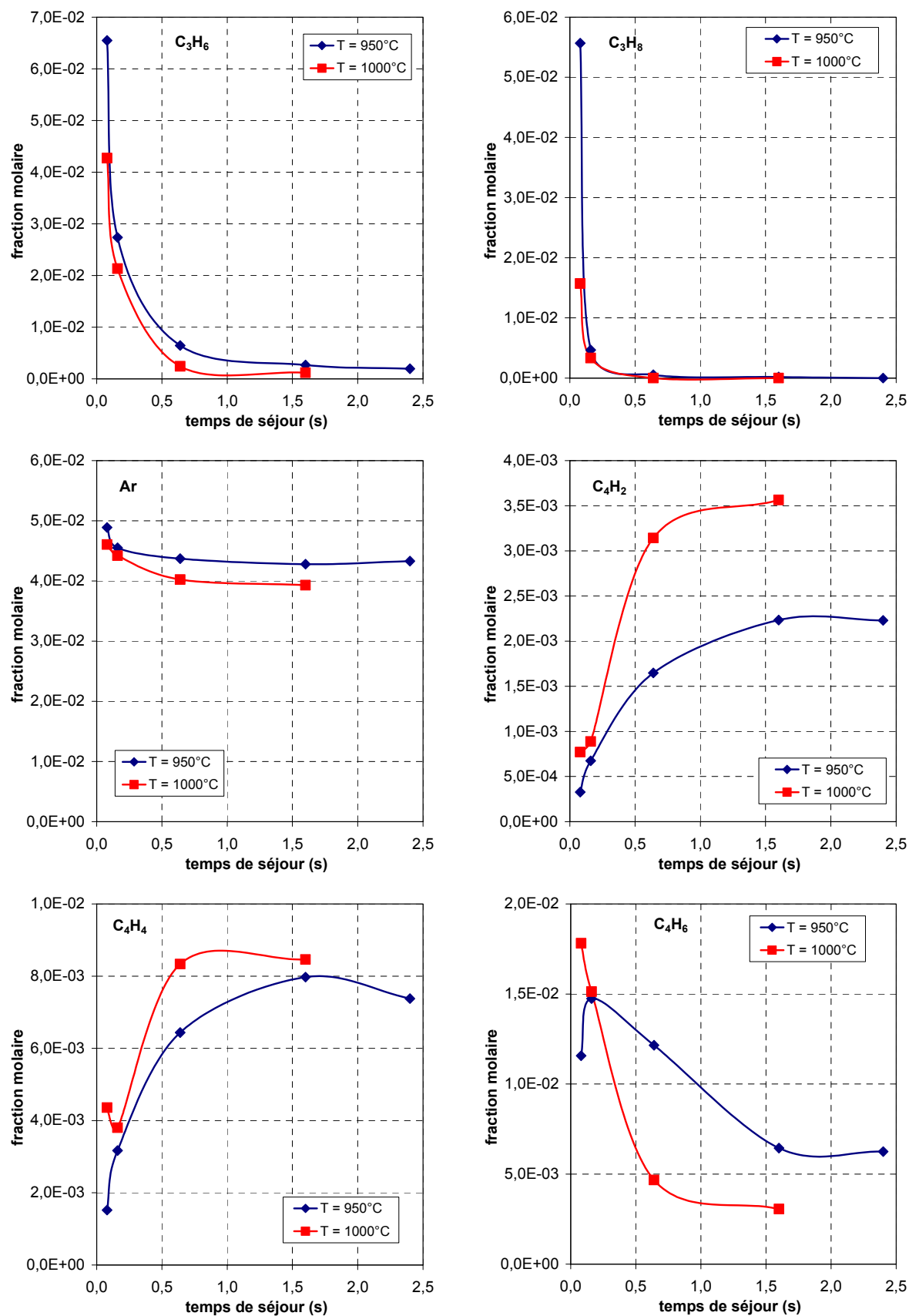


Figure 4-4. Influence de la température et du temps de séjour sur les fractions molaires des espèces présentes en phase gazeuse.

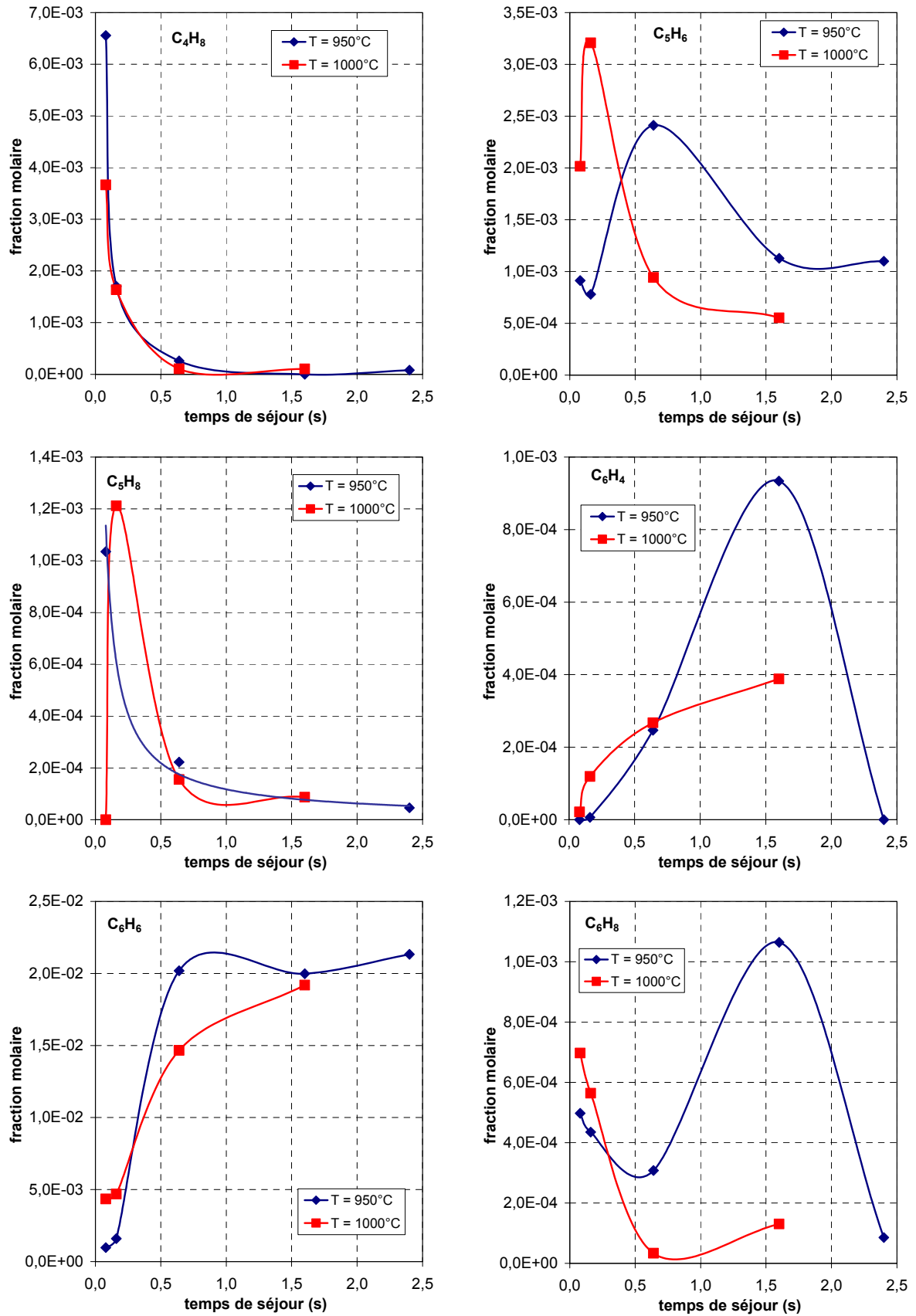


Figure 4-5. Influence de la température et du temps de séjour sur les fractions molaires des espèces présentes en phase gazeuse.

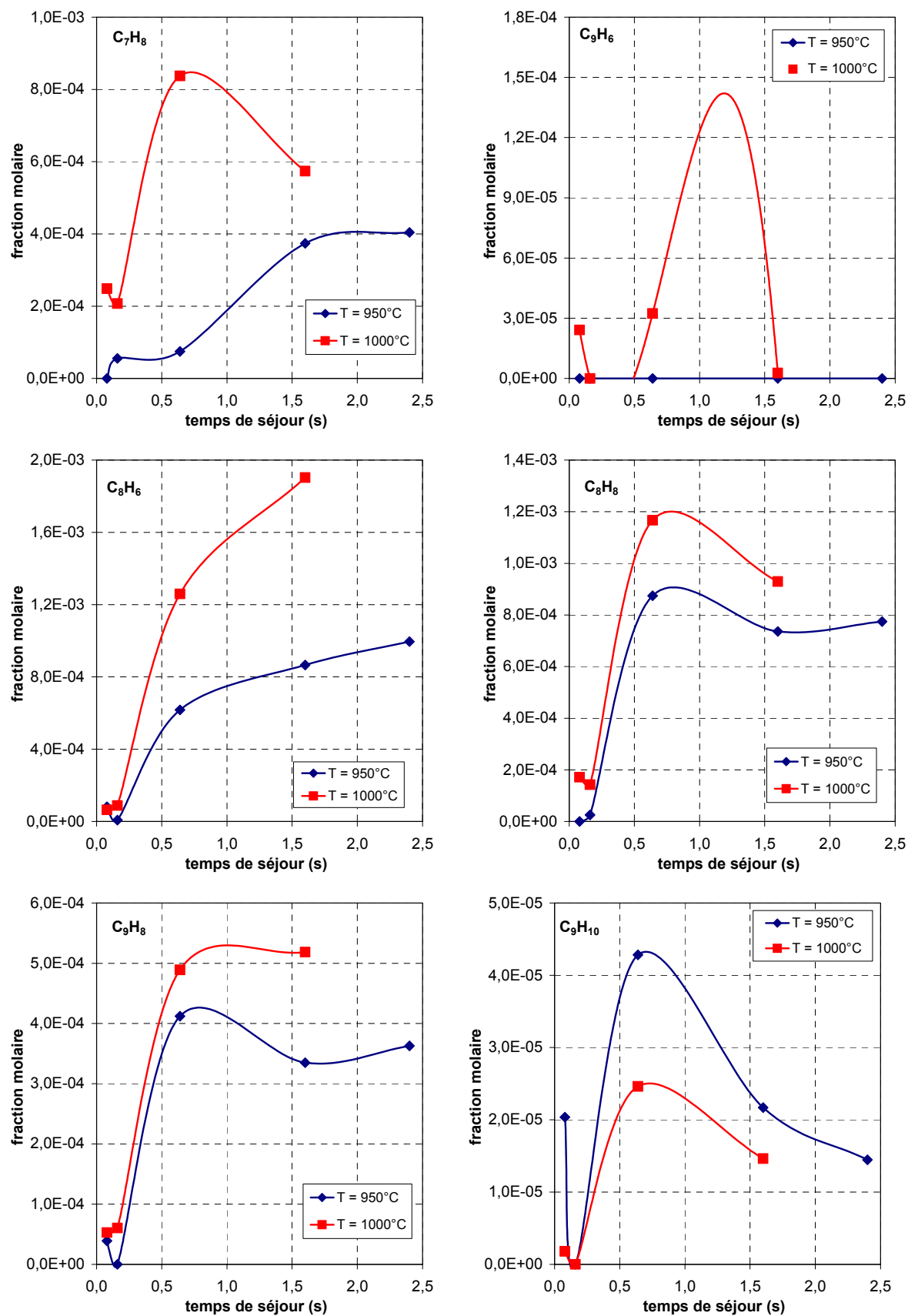


Figure 4-6. Influence de la température et du temps de séjour sur les fractions molaires des espèces présentes en phase gazeuse.

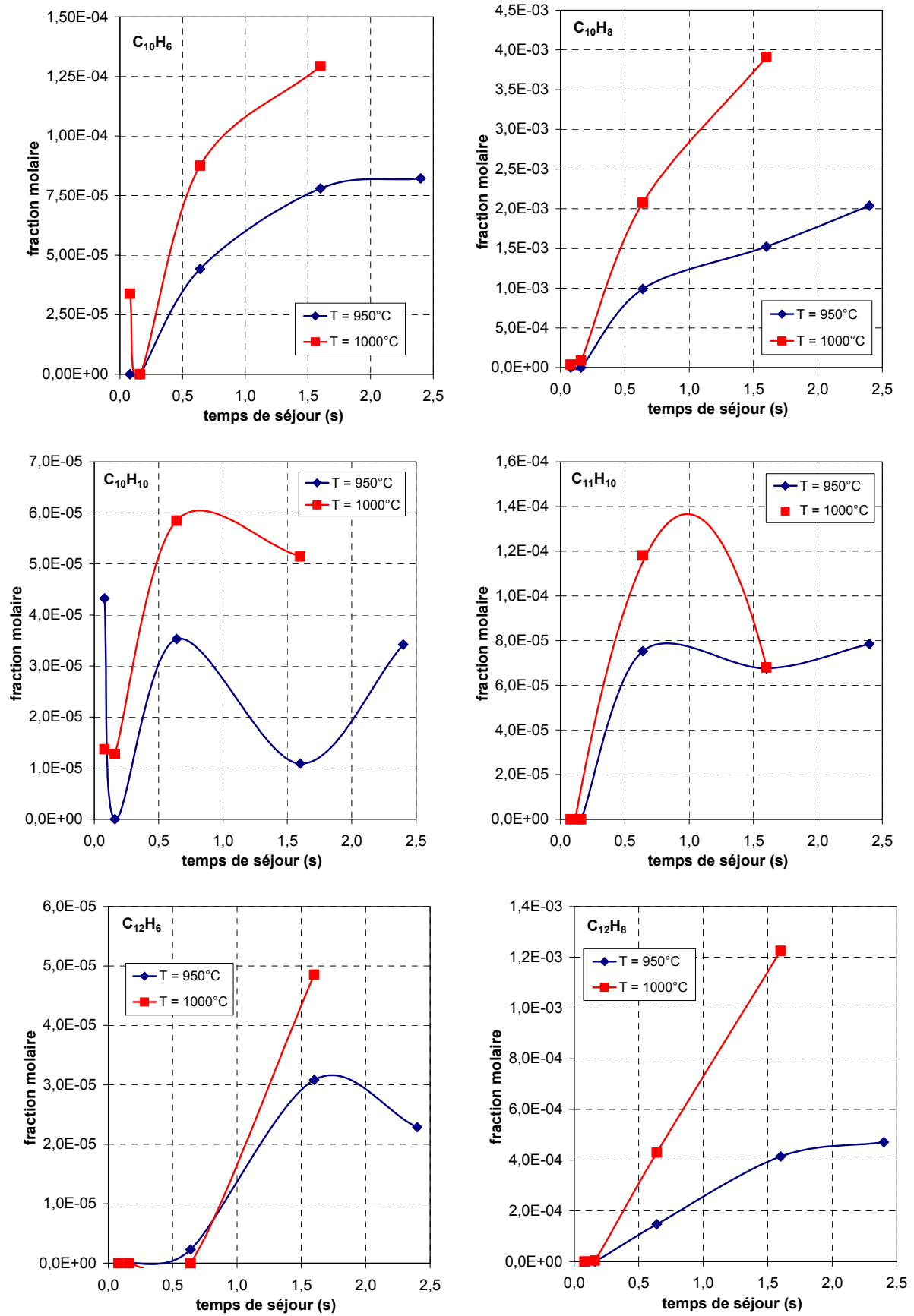


Figure 4-7. Influence de la température et du temps de séjour sur les fractions molaires des espèces présentes en phase gazeuse.

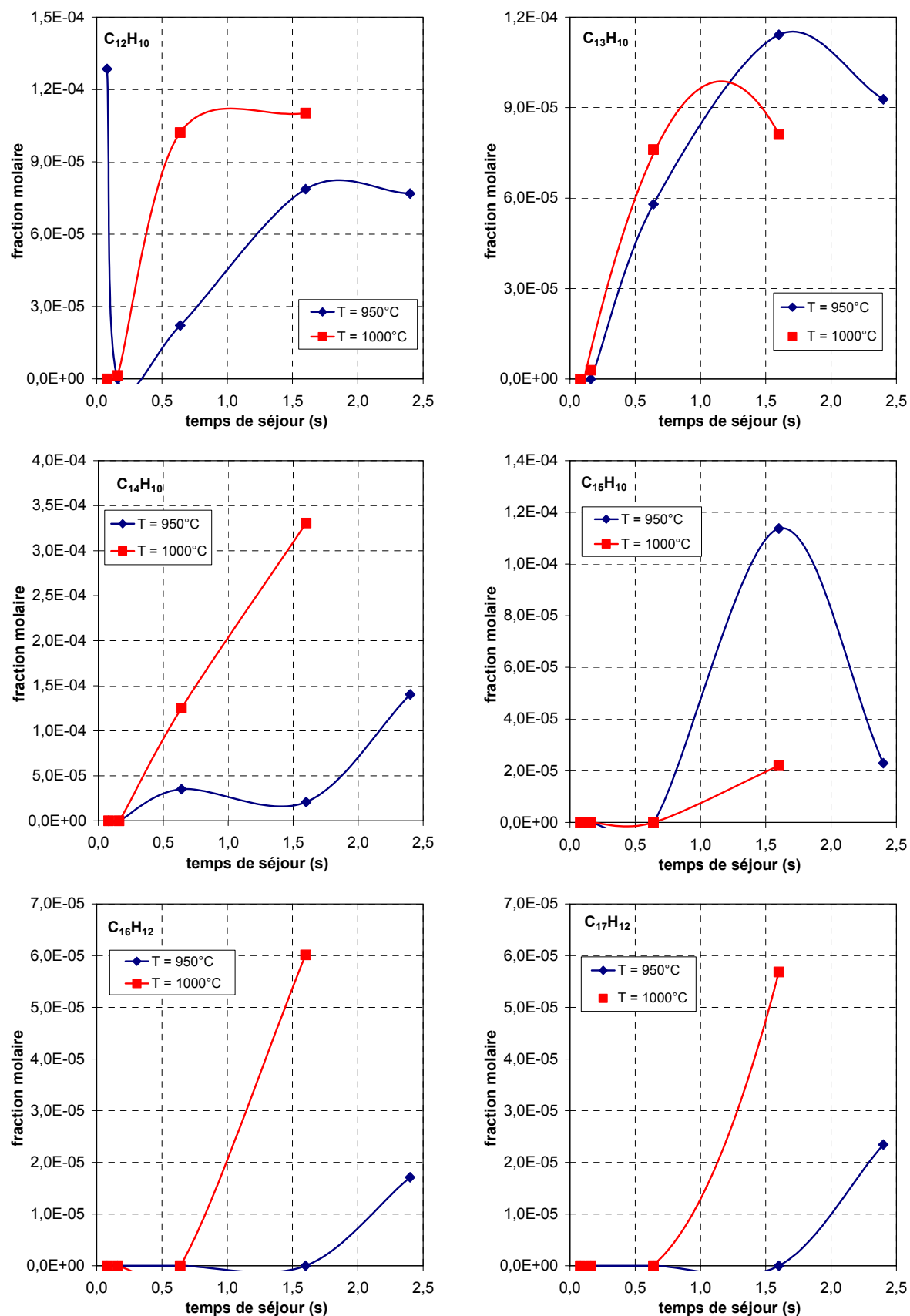


Figure 4-8. Influence de la température et du temps de séjour sur les fractions molaires des espèces présentes en phase gazeuse.

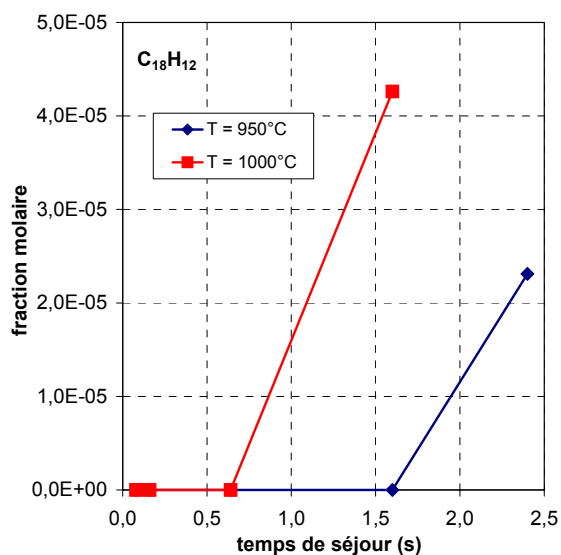


Figure 4-9. Influence de la température et du temps de séjour sur les fractions molaires des espèces présentes en phase gazeuse.

Si la présentation sur des figures séparées facilite l'examen de l'évolution avec le temps de séjour de la fraction molaire de chaque espèce, ainsi que de l'influence de la température, elle masque la dynamique très importante qui caractérise le milieu. La figure 4-10 qui regroupe quelques espèces avec une échelle logarithmique montre que cette dynamique couvre plus de 5 ordres de grandeur.

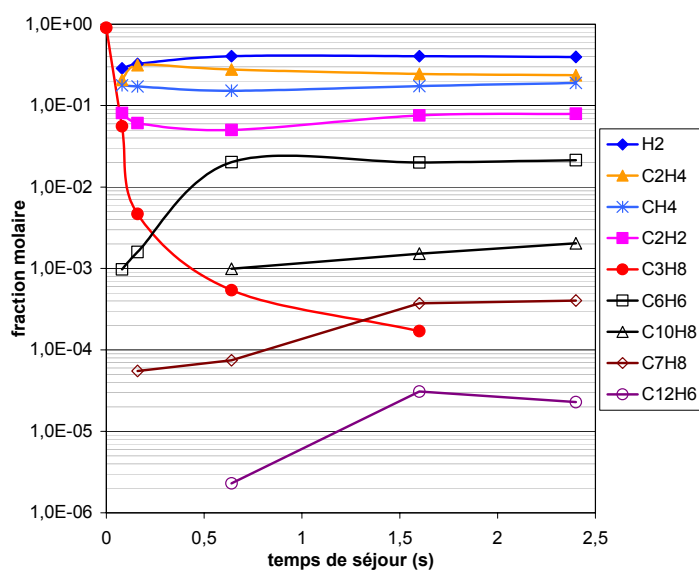


Figure 4-10. Influence du temps de séjour sur les fractions molaires des espèces représentatives des principales familles présentes en phase gazeuse à 950°C.

L'ensemble des masses détectées lors de l'étude des précurseurs des dépôts de pyrocarbones est rassemblé en annexe.

2.2. Influence d'un substrat

Pour identifier les espèces responsables des différents types de dépôt, nous avons effectué des analyses de la phase gazeuse dans des conditions proches de celles utilisées en CVD et en CVI. Dans le premier cas, un substrat graphite solide a été placé au niveau de la pointe du cône de prélèvement et dans le second, il s'agit d'un renfort fibreux partiellement densifié préalablement. La figure 2-18 du chapitre 2 regroupe les schémas de ces configurations au niveau du cône de prélèvement. Dans le cas de la CVI, nous avons étudié les espèces à la surface du poreux graphitique mais aussi en aval de celui-ci. Ces expériences ont été réalisées à 950 °C et répétées pour deux valeurs du temps de séjour : 0,16 s et 1,6 s correspondant aux dépôts de pyrocarbones LL et LR.

La comparaison des fractions molaires des espèces en phase gazeuse (expériences réalisées avec le cône mince), au niveau du substrat solide et à la surface d'une structure poreuse doit permettre d'apprécier l'influence exercée par la surface recevant le dépôt sur la concentration des espèces gazeuses à la surface.

2.2.1. Temps de séjour en phase homogène de 0,16 s

Les espèces majoritaires dans la phase gazeuse le restent près d'une surface : H_2 , CH_4 , C_2H_4 et à un degré moindre C_2H_2 et C_3H_6 . Ces cinq espèces représentent environ 90% des espèces produites (figure 4-11).

Nous observons qu'en présence d'un substrat solide ou poreux, il y a une diminution assez nette de la fraction molaire de C_2H_4 (de l'ordre de 15%) et à un degré moindre de celle de CH_4 (environ 8%) par rapport aux mesures réalisées en phase gazeuse. Les fractions molaires de H_2 et C_3H_6 augmentent légèrement. Pour ces 4 espèces, la nature de la surface semble sans influence.

L'acétylène est peu influencé par la présence d'une surface. Sa fraction molaire passe de $6,1 \cdot 10^{-2}$ en phase gazeuse à $7,2 \cdot 10^{-2}$ en présence du substrat solide. Pour C_3H_8 , nous observons une augmentation de la fraction molaire au niveau d'une surface par rapport aux résultats en phase homogène. La même évolution est observée pour C_2H_6 . La fraction molaire de C_3H_4 n'est pas modifiée par le substrat poreux. Par contre, elle est diminuée par le substrat solide.

Parmi les espèces en C_4 , l'influence la plus nette concerne C_4H_8 qui n'est pas détecté en phase gazeuse alors que sa fraction molaire est égale à $2,0 \cdot 10^{-3}$ avec un substrat solide et $7,0 \cdot 10^{-3}$ avec un substrat poreux. Pour les autres espèces, les variations sont très faibles.

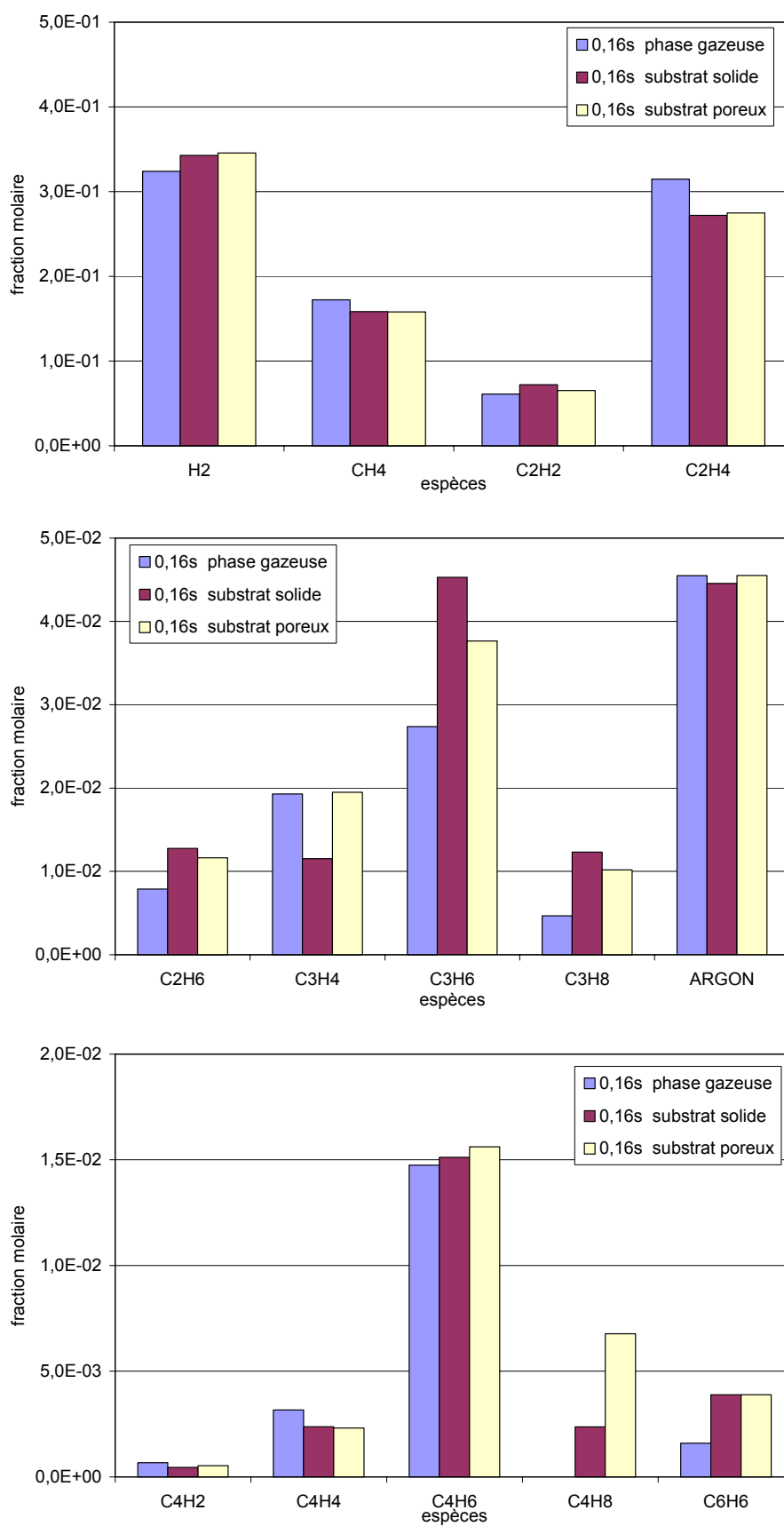


Figure 4-11. Comparaison des fractions molaires des espèces légères en phase gazeuse et en présence de surfaces solides et poreuses. Temps de séjour en phase gazeuse = 0,16s.

Les espèces en C_5 (C_5H_6 et C_5H_8) voient leurs fractions molaires évoluer différemment. La variation la plus nette concerne C_5H_8 qui atteint des fractions molaires de l'ordre de 10^{-3} en présence des deux types de surface alors qu'elle n'était que de l'ordre de $6 \cdot 10^{-4}$ en phase homogène. Pour C_5H_6 , les résultats sont plus complexes : par rapport à la fraction molaire mesurée en phase gazeuse, nous observons une augmentation en présence de la surface solide et une diminution en présence du substrat poreux (figure 4-12).

Un résultat très similaire est obtenu pour C_6H_8 .

La première espèce aromatique, C_6H_6 (figures 4-11 et 4-12), voit sa concentration augmenter d'un facteur 2 environ en présence d'une surface, indépendamment de la nature de celle-ci. Une augmentation au voisinage de la surface solide ou poreuse est aussi observée pour d'autres composés aromatiques dérivés du benzène, C_7H_8 , et C_8H_8 par exemple. Les résultats obtenus avec le substrat poreux se distinguent par la présence d'un grand nombre d'espèces aromatiques plus lourdes, de C_9H_8 à $C_{18}H_{12}$. A $\tau = 0,16s$, ces espèces ont des concentrations faibles mais elles ne sont pas du tout détectées en présence de la surface solide ou dans la phase gazeuse.

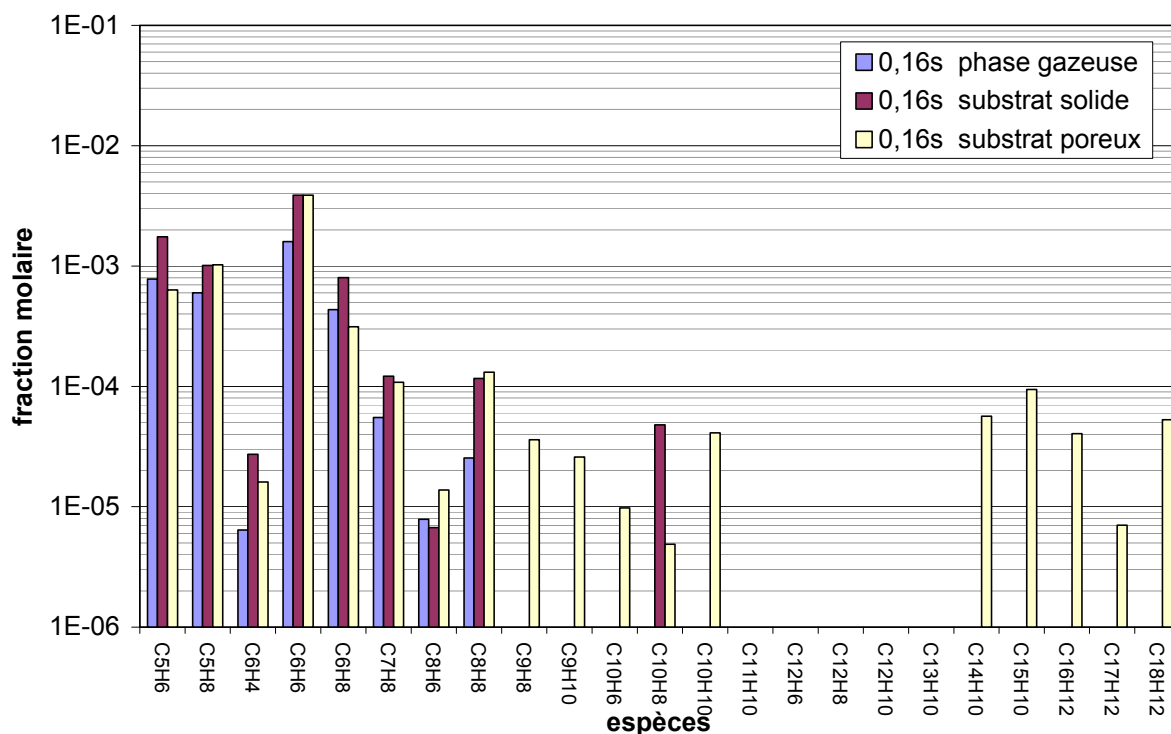


Figure 4-12 . Comparaison des fractions molaires des espèces lourdes en phase gazeuse et en présence de surfaces solides et poreuses. Temps de séjour en phase gazeuse = 0,16s.

2.2.2. Temps de séjour en phase homogène de 1,6 s

Les espèces majoritaires sont également H_2 , C_2H_4 , CH_4 et C_2H_2 . Apparaissent ensuite, mais avec des fractions molaires plus faibles C_3H_4 et C_6H_6 . La somme des fractions molaires de toutes ces espèces est supérieure à 0,90.

Les variations observées sur ces espèces majoritaires sont relativement faibles et reproduisent globalement celles observées à 0,16 s (figure 4-13). En présence d'une surface, les fractions molaires de C_2H_4 et CH_4 diminuent légèrement tandis que celle de H_2 augmente.

Les espèces en C_3 ont des fractions molaires faibles et peu affectées par une surface, solide ou poreuse (Fig. 4-13). La même remarque s'applique aux espèces à 4 atomes de carbone. La seule variation sensible concerne C_4H_6 dont la fraction molaire est diminuée en présence du substrat poreux.

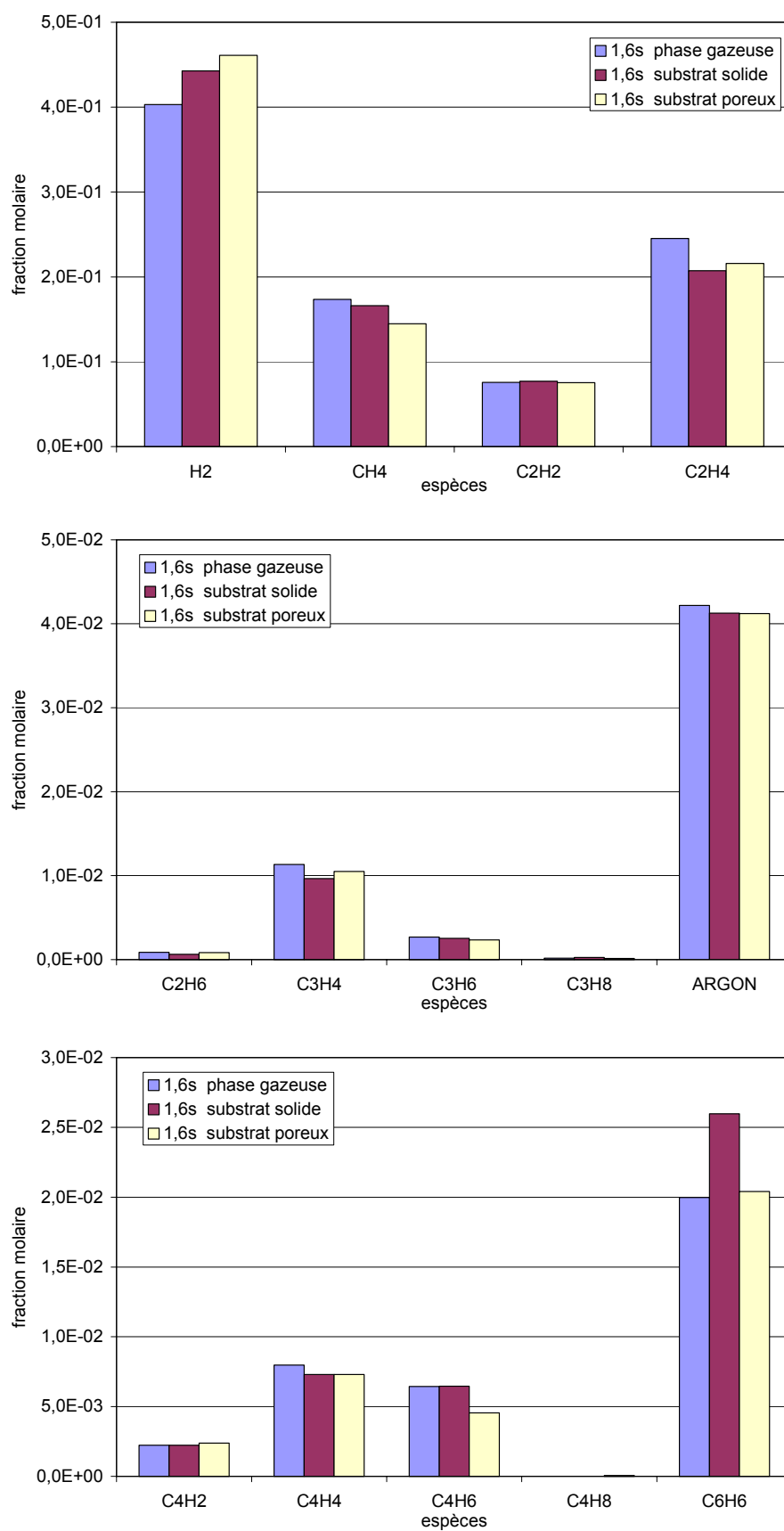


Figure 4-13. Comparaison des fractions molaires des espèces présentes en phase gazeuse et en présence de surfaces solides et poreuses. Temps de séjour en phase gazeuse = 1,6s.

La fraction molaire de C_5H_6 en présence du poreux est comparable à la mesure effectuée avec le cône mince seul ($9,6 \cdot 10^{-4}$ et $1,1 \cdot 10^{-3}$). En revanche, la concentration en présence du substrat solide est plus élevée ($1,2 \cdot 10^{-3}$). C_5H_8 n'est pas détecté en présence du substrat solide. En présence du poreux sa concentration est faible ($8,0 \cdot 10^{-6}$) par rapport à la phase homogène.

Les dernières espèces non aromatiques mesurées, C_6H_4 et C_6H_8 , voient leurs concentrations décroître très nettement en présence d'une surface solide et poreuse, d'un facteur 3 à 5 pour C_6H_4 et 10 à 16 pour C_6H_8 .

Globalement, les fractions molaires des espèces aromatiques augmentent nettement en présence d'un substrat, qu'il soit solide ou poreux (Fig. 4-14). Les résultats obtenus pour cet ensemble de composés méritent d'être détaillés.

Pour C_6H_6 , C_8H_6 et $C_{10}H_6$, la fraction molaire est plus élevée en présence d'une surface solide. La surface poreuse modifie peu la fraction molaire obtenue en phase homogène.

Pour d'autres espèces, les deux types de surface augmentent les fractions molaires par rapport à la phase homogène. L'augmentation est plus importante avec la surface poreuse pour C_7H_8 , $C_{10}H_8$, $C_{11}H_{10}$ et $C_{12}H_8$. $C_{17}H_{12}$ et $C_{18}H_{12}$ ont aussi une fraction molaire plus élevée en présence du substrat poreux, mais ces deux espèces se distinguent des précédentes par leur non détection en phase homogène.

Un autre ensemble d'espèces est aussi caractérisé par une fraction molaire plus élevée en présence d'un solide, mais avec la surface de type CVD plus efficace. C'est le cas pour C_8H_8 , $C_{12}H_{10}$ et $C_{14}H_{10}$ et $C_{16}H_{12}$.

Par rapport à la valeur mesurée en phase homogène, les fractions molaires de C_9H_8 et $C_{13}H_{10}$ sont plus élevées avec le substrat solide et nettement plus faibles avec le poreux. L'influence d'une surface est totalement opposée pour C_9H_{10} et $C_{10}H_{10}$ qui ont une fraction molaire plus élevée en présence du substrat poreux que dans la phase gazeuse alors que ces deux espèces ne sont pas détectées en présence d'une surface solide.

$C_{12}H_6$ et $C_{15}H_{10}$ constituent des exceptions puisque ce sont les seuls composés qui ont une fraction molaire plus faible en présence d'une surface. Pour $C_{12}H_6$, la diminution est légère avec la surface solide mais se traduit par la disparition complète avec le poreux. Pour $C_{15}H_{10}$, la diminution est plus importante avec la surface solide.

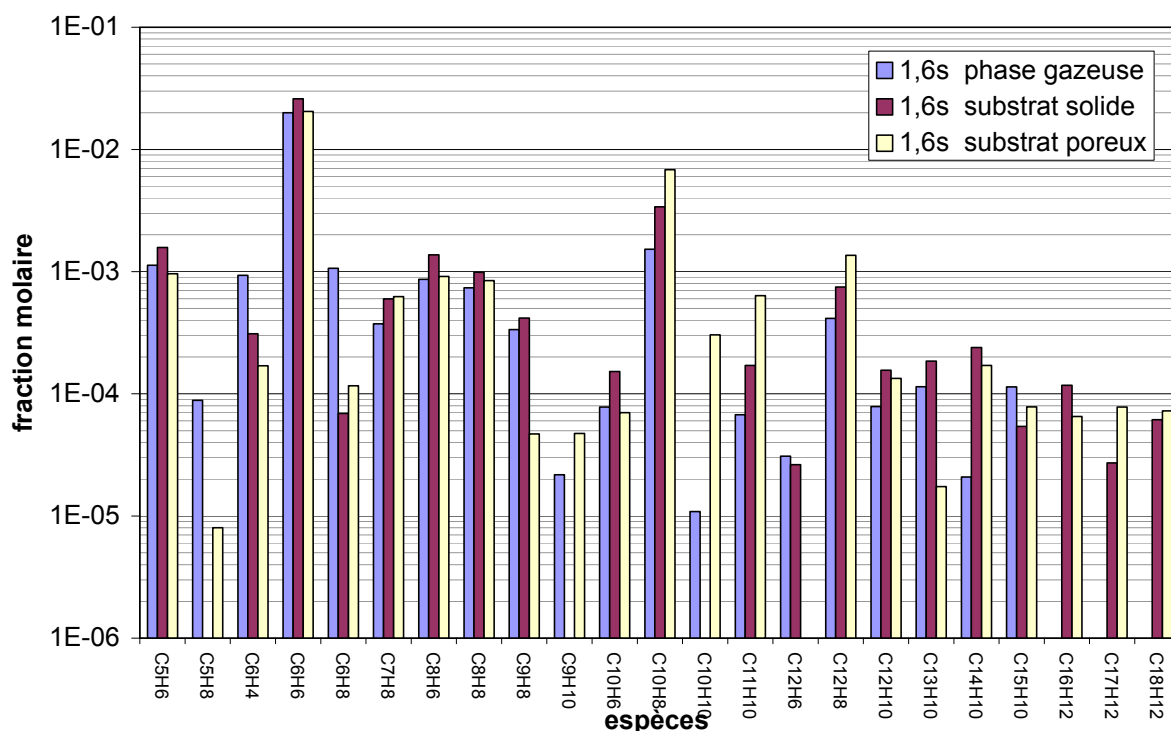


Figure 4-14. Comparaison des fractions molaires des espèces présentes en phase gazeuse et en présence de surfaces solides et poreuses. Temps de séjour en phase gazeuse = 1,6s.

2.3. Mesures en aval d'une préforme fibreuse

Des prélèvements ont été effectués en aval du substrat poreux. Dans ces conditions le temps de séjour des gaz au sein de la préforme n'est pas défini, seul celui des gaz en amont du poreux est défini. Les analyses ont donc été effectuées pour les deux temps de séjour en phase gazeuse qui conduisent aux deux types de pyrocarbones, c'est-à-dire 0,16 s et 1,6 s.

Les figures 4-15 à 4-18 comparent les fractions molaires mesurées à la surface et en aval du substrat poreux. Le but de cette étude est de suivre l'évolution de la concentration des espèces lorsque le flux gazeux traverse une préforme poreuse prédensifiée. La préforme

fibreuse au travers de laquelle circulent les gaz a un diamètre de 16 mm et une épaisseur de 8 mm. Le dispositif expérimental a été détaillé dans le chapitre 2.

2.3.1. Temps de séjour en phase homogène de 0,16 s

La fraction molaire du propane est plus faible en aval qu'en amont de la préforme (Fig. 4-15). D'autres espèces ont aussi une fraction molaire en aval diminuée par rapport à la valeur en amont mais comme ce sont des produits intermédiaires le changement peut résulter d'une limitation de la formation ou d'un avancement plus poussé de la consommation. C_4H_8 présente la diminution la plus nette. Pour C_4H_6 et C_3H_6 la variation est plus faible, et à peine notable pour C_2H_6 .

La fraction molaire des produits majoritaires varie peu entre l'amont et l'aval de la préforme. Une légère augmentation est obtenue pour C_2H_4 , H_2 et C_3H_4 , alors que la fraction molaire de CH_4 diminue légèrement.

Les deux espèces en C_5 détectées (figure 4-16) présentent des variations opposées. La fraction molaire de C_5H_6 augmente de $6,3 \cdot 10^{-4}$ à $1,5 \cdot 10^{-3}$ lors de la traversée de la préforme. Celle de C_5H_8 diminue fortement puisqu'elle passe de $1,0 \cdot 10^{-3}$ à $1,6 \cdot 10^{-4}$. C_6H_4 suit également la tendance affichée par C_5H_8 , cette espèce n'est plus détectée lors de la mesure en aval du substrat poreux.

Les fractions molaires du benzène, du toluène et du naphthalène sont plus élevées après le passage dans le poreux. Pour deux autres espèces : $C_{12}H_{10}$ et $C_{13}H_{10}$, on obtient une fraction molaire faible, mais mesurable en aval de la préforme alors qu'elle est inférieure à la limite de détection en amont. Cependant, pour l'ensemble des HAP mesurés, nous constatons des niveaux de concentrations globalement plus faibles derrière le poreux. L'affaiblissement peut aller jusqu'à la disparition complète. C'est le cas pour C_9H_{10} , $C_{10}H_{10}$, $C_{16}H_{12}$ et $C_{17}H_{12}$.

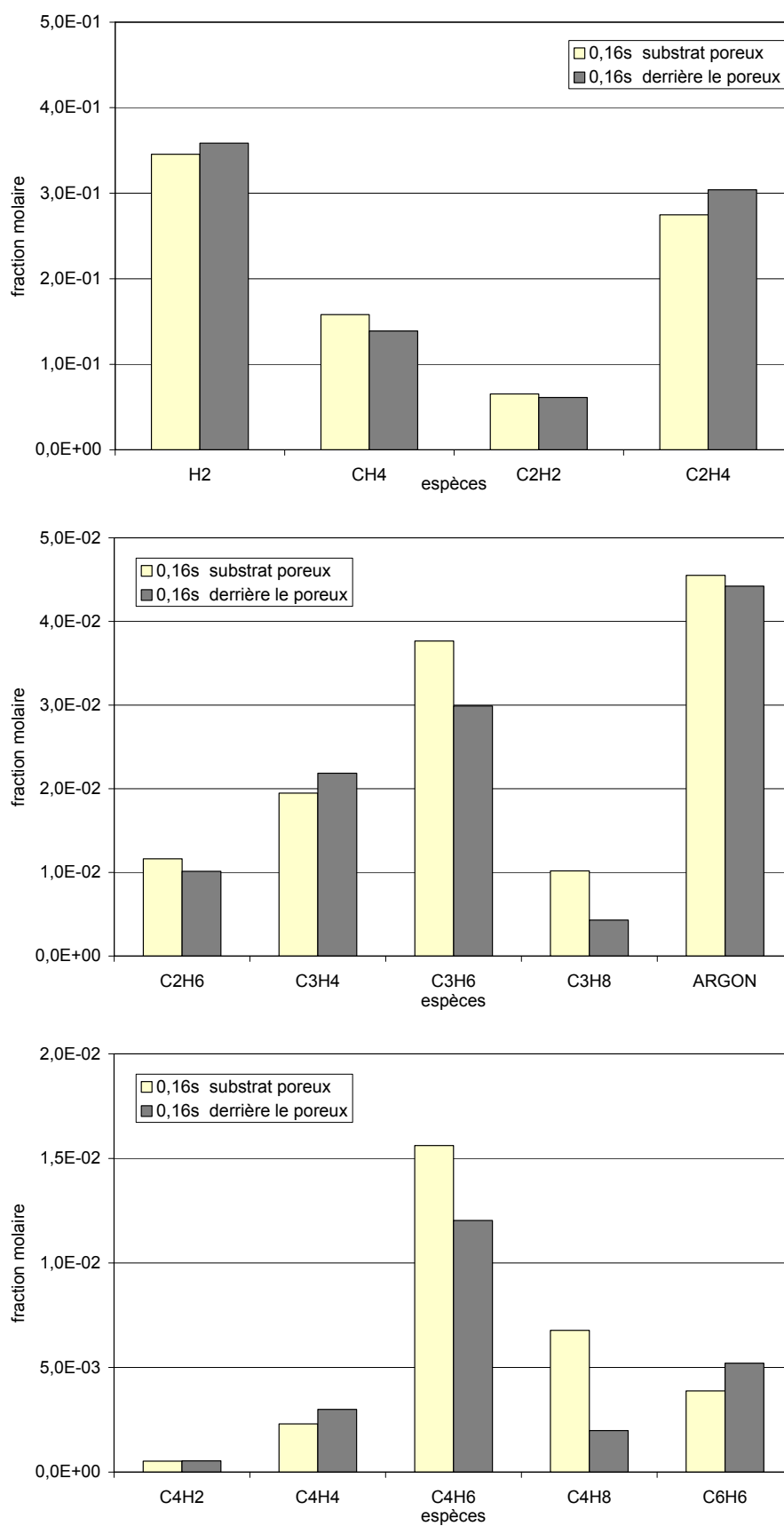


Figure 4-15. Influence de la traversée d'une préforme fibreuse sur les fractions molaires des produits légers.

Temps de séjour en phase gazeuse = 0,16s.

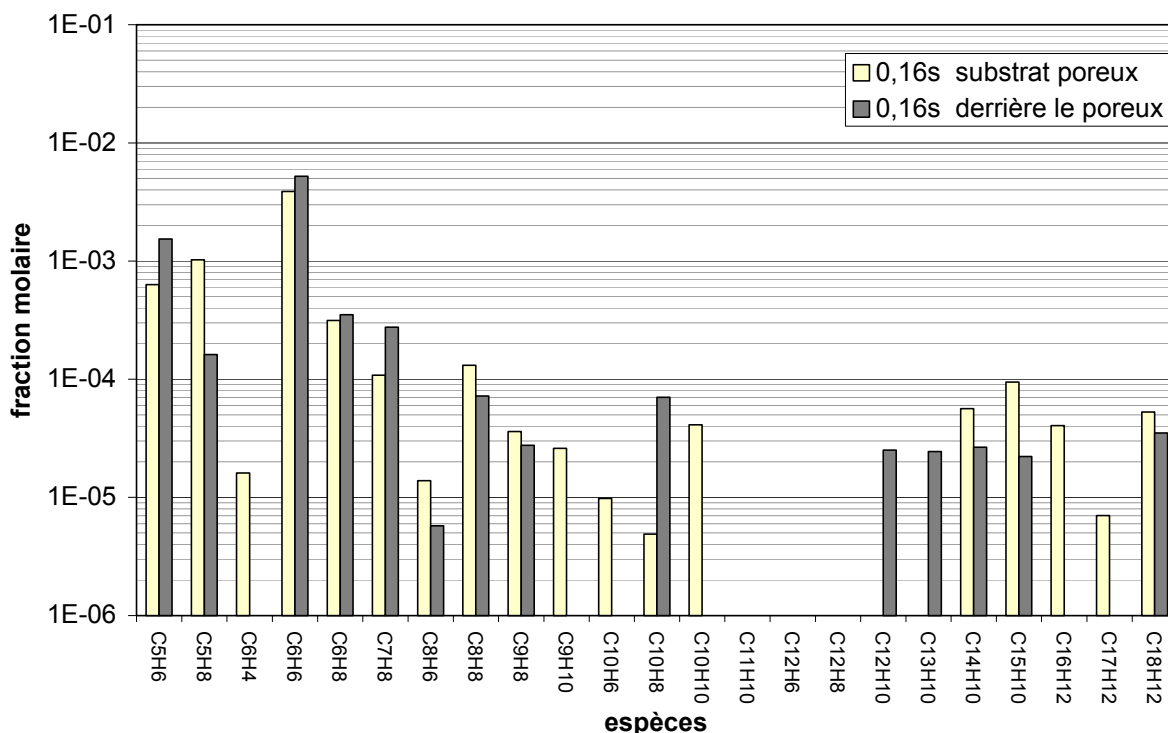


Figure 4-16. Influence de la traversée d'une préforme fibreuse sur les fractions molaires des produits lourds.

Temps de séjour en phase gazeuse = 0,16s.

2.3.2. Temps de séjour en phase homogène de 1,6 s

Pour les produits majoritaires et les espèces contenant moins de 6 atomes de carbone, les différences entre les fractions molaires en amont et en aval de la préforme sont globalement très faibles (Fig. 4-17). La seule exception concerne C_4H_2 dont la fraction molaire est nettement plus élevée derrière le poreux.

Bien que faibles, les variations pour les autres espèces méritent d'être considérées car elles sont généralement opposées à celles qui étaient observées avec un temps de séjour plus court. Les fractions molaires de C_2H_4 et H_2 diminuent ; celle de CH_4 augmente. Parmi les espèces présentes en plus faibles concentrations, la fraction molaire de C_3H_4 diminue à travers la préforme alors qu'elle augmentait au temps de séjour 0,16 s. Le résultat inverse est obtenu pour C_4H_6 .

Des tendances opposées à celles constatées à 0,16 s apparaissent aussi pour les espèces en C₅ ainsi que pour C₆H₄ et C₆H₈ (figure 4-18). Nous observons une forte diminution de C₅H₆ et de C₆H₈ (qui n'est plus détecté) et des augmentations élevées pour C₅H₈ et C₆H₄.

Le nombre d'espèces aromatiques détectées diminue nettement lors du passage des gaz dans la matrice poreuse. Néanmoins, les fractions molaires de C₆H₆, C₈H₆, C₉H₈, C₉H₁₀, C₁₀H₆, C₁₃H₁₀ et C₁₄H₁₀ sont en augmentation.

Une diminution nette est observée pour le naphthalène (C₁₀H₈), le dihydronaphtalène (C₁₀H₁₀), le méthylnaphtalène, l'acénaphtylène (C₁₂H₈), l'acénaphène (C₁₂H₁₀) ainsi que pour l'ensemble des espèces détectées supérieures à C₁₅H₁₀.

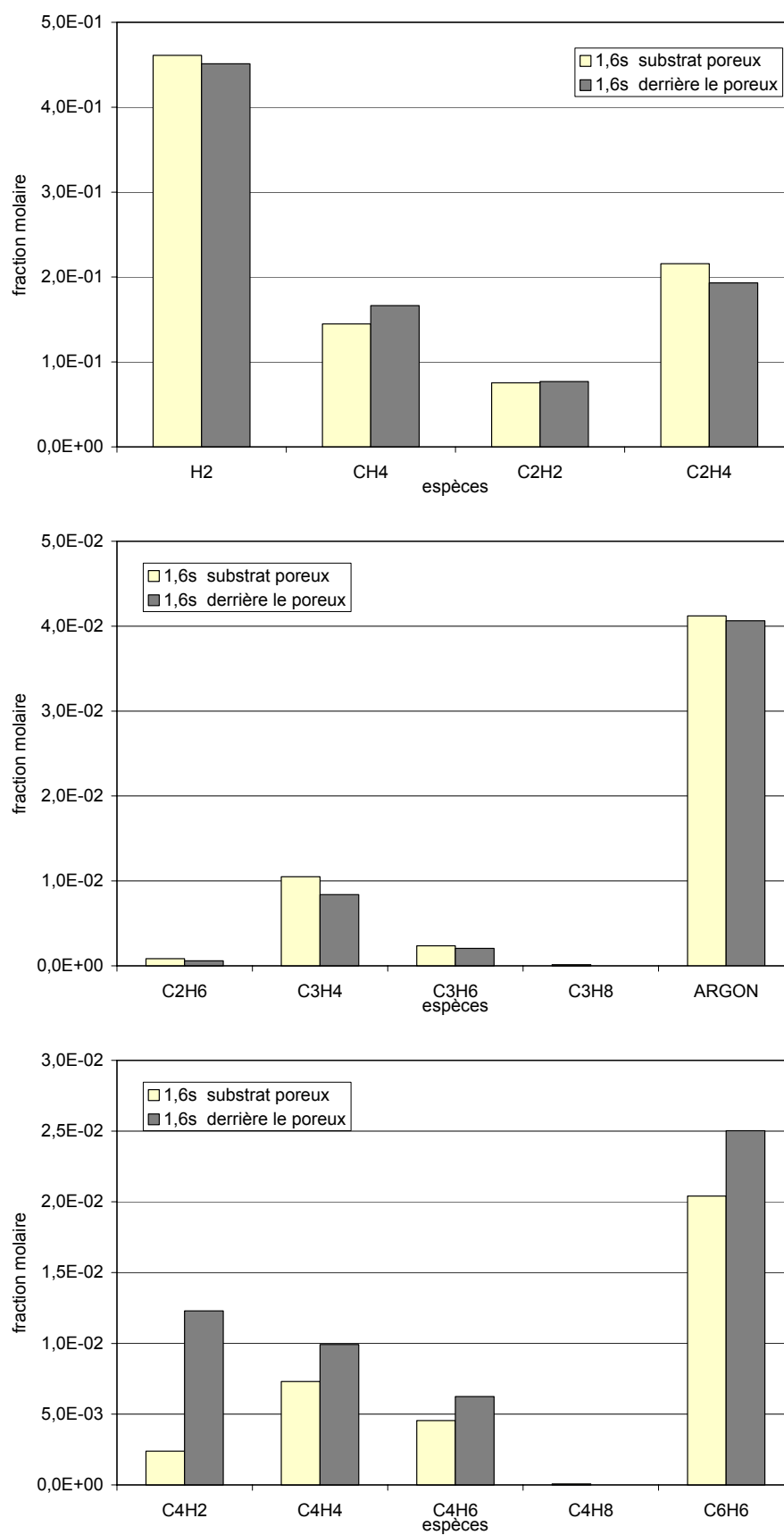


Figure 4-17. Influence de la traversée des gaz dans une préforme fibreuse sur les fractions molaires des produits légers. Temps de séjour en phase gazeuse = 1,6s.

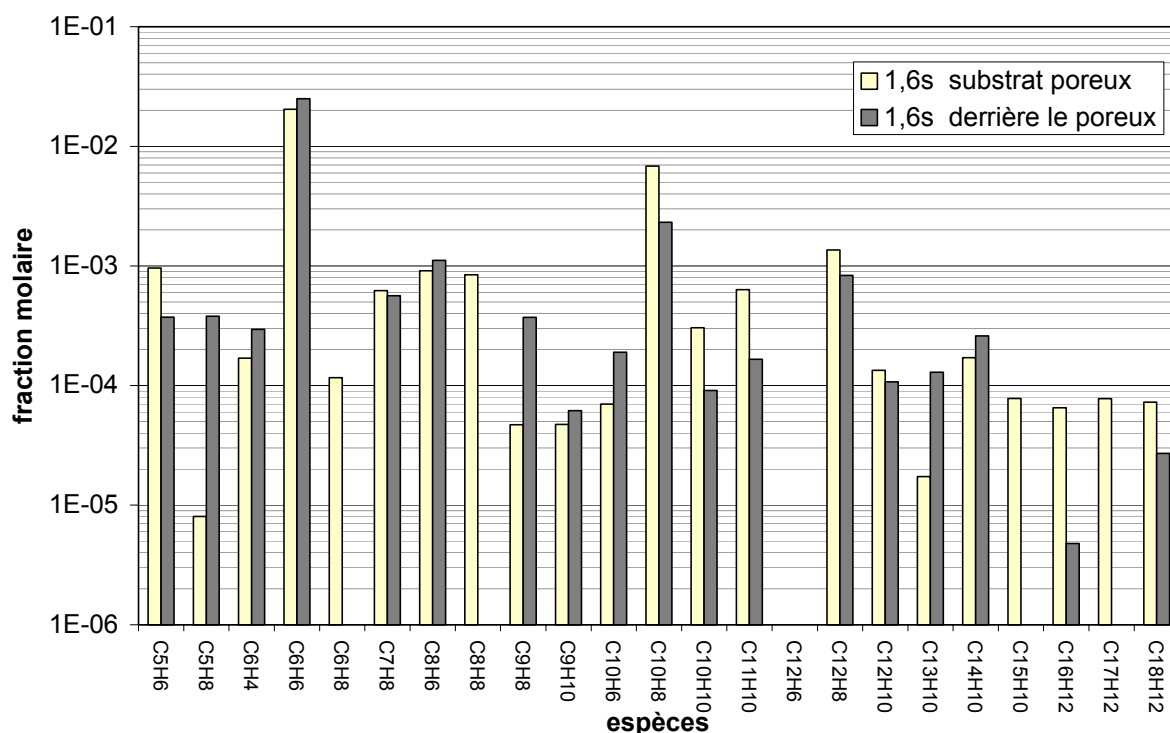


Figure 4-18. Influence de la traversée des gaz dans une préforme fibreuse sur les fractions molaires des produits lourds. Temps de séjour en phase gazeuse = 1,6s.

2.4. Influence du temps de séjour et de la position du prélèvement

Les résultats expérimentaux obtenus précédemment sont rassemblés dans cette partie pour comparer directement l'influence du temps de séjour dans chacune des configurations considérées : phase gazeuse, présence d'une surface solide ou poreuse, en aval d'une préforme fibreuse (figures 4-19 à 4-23).

La concentration de H_2 augmente lorsque le temps de séjour dans la phase gazeuse varie de 0,16s à 1,6s (Fig. 4-19). Cette variation ne dépend pas de la position du prélèvement, elle est toujours de l'ordre de 20 à 30%. Au contraire, la fraction molaire de C_2H_4 , diminue systématiquement lorsque le temps de séjour dans la phase gazeuse varie de 0,16 à 1,6 s. Les fractions molaires de CH_4 restent relativement stables pour les mesures en phase homogène et à la surface des différents substrats. Derrière le poreux, il existe une variation plus marquée avec une augmentation de l'ordre de 20% entre 0,16 et 1,6 s. La fraction molaire de l'acétylène est peu affectée par le temps de séjour. Les très faibles variations observées vont systématiquement dans le sens d'une augmentation avec le temps de séjour.

Pour C_3H_6 et C_2H_6 , qui sont des espèces intermédiaires formées rapidement par décomposition du propane, on observe une très nette diminution de la fraction molaire avec l'augmentation du temps de séjour (Fig. 4-20). Nous pouvons remarquer que cette diminution est déjà acquise dans la phase gazeuse et il ne semble pas qu'il y ait une influence supplémentaire due à la présence des surfaces ou lors du passage au sein du poreux pour un temps de séjour en phase homogène de 1,6 s. La fraction molaire de C_3H_4 change peu à la surface du substrat solide contrairement à ce que nous observons en phase gazeuse, à la surface du poreux et derrière la préforme fibreuse où la concentration de C_3H_4 diminue de 40 à 60%.

Les fractions molaires de C_4H_6 et C_4H_8 diminuent fortement lors de l'augmentation du temps de séjour initial (Fig. 4-21). La diminution atteint 45% pour C_4H_6 et est beaucoup plus forte pour le butène puisque ce composé passe en-dessous du seuil de détection à 1,6s pour les mesures effectuées derrière le poreux, à la surface du solide et en phase gazeuse homogène. En revanche, la quantité de diacétylène augmente avec le temps de séjour. Cette augmentation est comparable en phase gazeuse et à la surface des substrats. Elle reste néanmoins faible comparée à celle mesurée derrière le poreux où la concentration est multipliée par 20. A 0,16 s, la concentration est du même ordre de grandeur dans toutes les conditions ($6,7 \cdot 10^{-4}$ en phase gazeuse pure, $4,5 \cdot 10^{-4}$ en présence de la surface solide $5,3 \cdot 10^{-4}$ à la surface du poreux et $5,4 \cdot 10^{-4}$ en aval de la préforme fibreuse), il y a donc une forte production de C_4H_2 lors du passage des gaz dans le substrat poreux, la fraction molaire atteint alors $1,2 \cdot 10^{-2}$. La concentration de C_4H_4 est multipliée par un facteur trois avec le temps de séjour quelle que soit la position du point de prélèvement.

Les deux espèces en C_5 doivent être considérées séparément (Fig. 4-22 et 4-23). La fraction molaire de C_5H_6 augmente avec le temps de séjour dans la phase gazeuse et à la surface du substrat poreux. Elle diminue légèrement à la surface du substrat solide et très nettement en aval de la préforme fibreuse. A la surface d'un substrat solide, la fraction molaire de C_5H_8 diminue lorsque le temps de séjour augmente. La fraction molaire à 1,6 s n'est plus que de $8 \cdot 10^{-6}$ à la surface du substrat solide et en dessous de la limite de détection avec le substrat poreux. Par contre, l'augmentation du temps de séjour augmente la fraction molaire mesurée en aval de la préforme.

Les espèces en C_6 ont elles aussi des comportements assez différents des unes des autres. Le benzène (figure 4-21) et C_6H_4 augmentent fortement en phase homogène avec le temps de séjour. Cette augmentation est légèrement plus faible à la surface des substrats et en aval de la préforme fibreuse. Le comportement de C_6H_8 est plus complexe : sa concentration augmente faiblement avec le temps de séjour en phase homogène alors qu'elle diminue au voisinage des surfaces jusqu'à ne plus être détectée derrière le poreux.

La formation des espèces aromatiques est nettement favorisée par l'augmentation du temps de séjour. Ce résultat est spectaculaire en phase gazeuse et à la surface du substrat solide où la quasi-totalité des espèces mesurées avec un temps de séjour de 1,6 s n'était pas détectée à 0,16s. A la surface et en arrière du substrat poreux, des composés aromatiques et polyaromatiques sont présents même à court temps de séjour (Fig. 4-23). Cependant, l'allongement du temps de séjour à 1,6s conduit à l'apparition de nouvelles espèces et à une nette augmentation de la fraction molaire de celles qui étaient mesurées à 0,16s.

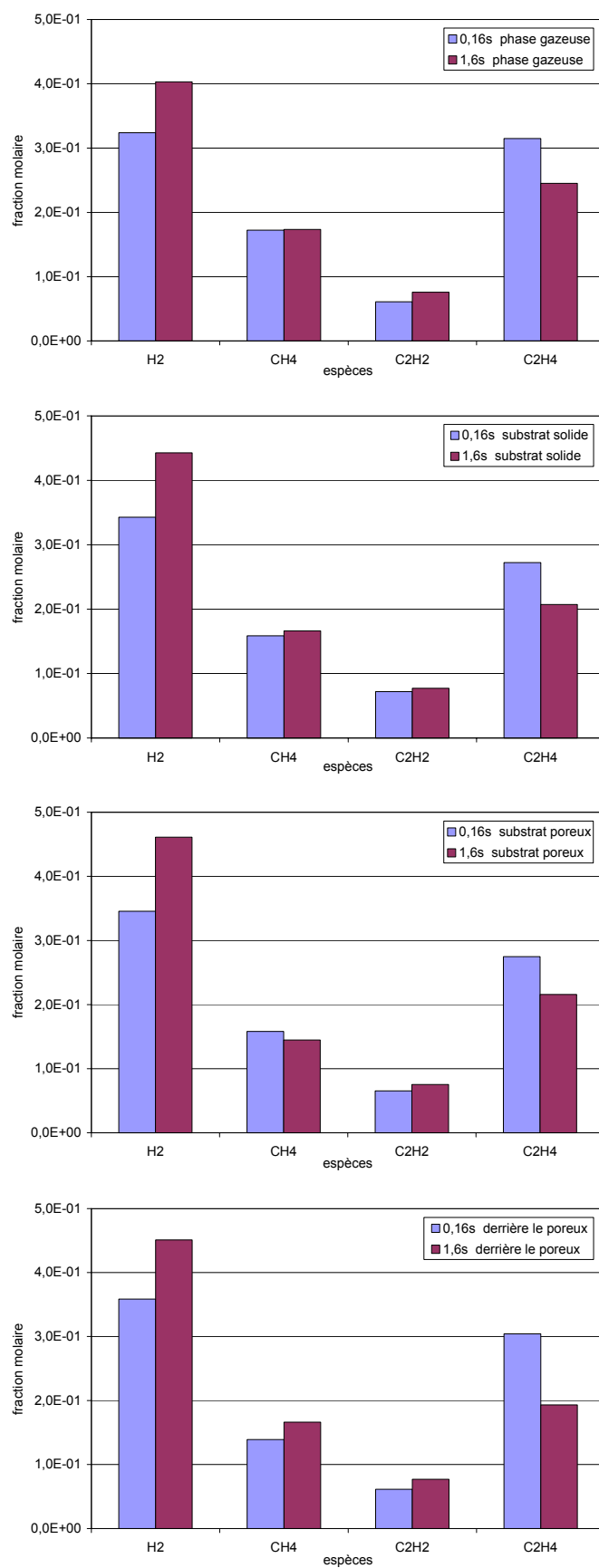


Figure 4-19. Influence du temps de séjour en phase gazeuse sur les fractions molaires des espèces en phase homogène, à la surface des substrat solide et poreux et en aval de la préforme fibreuse.

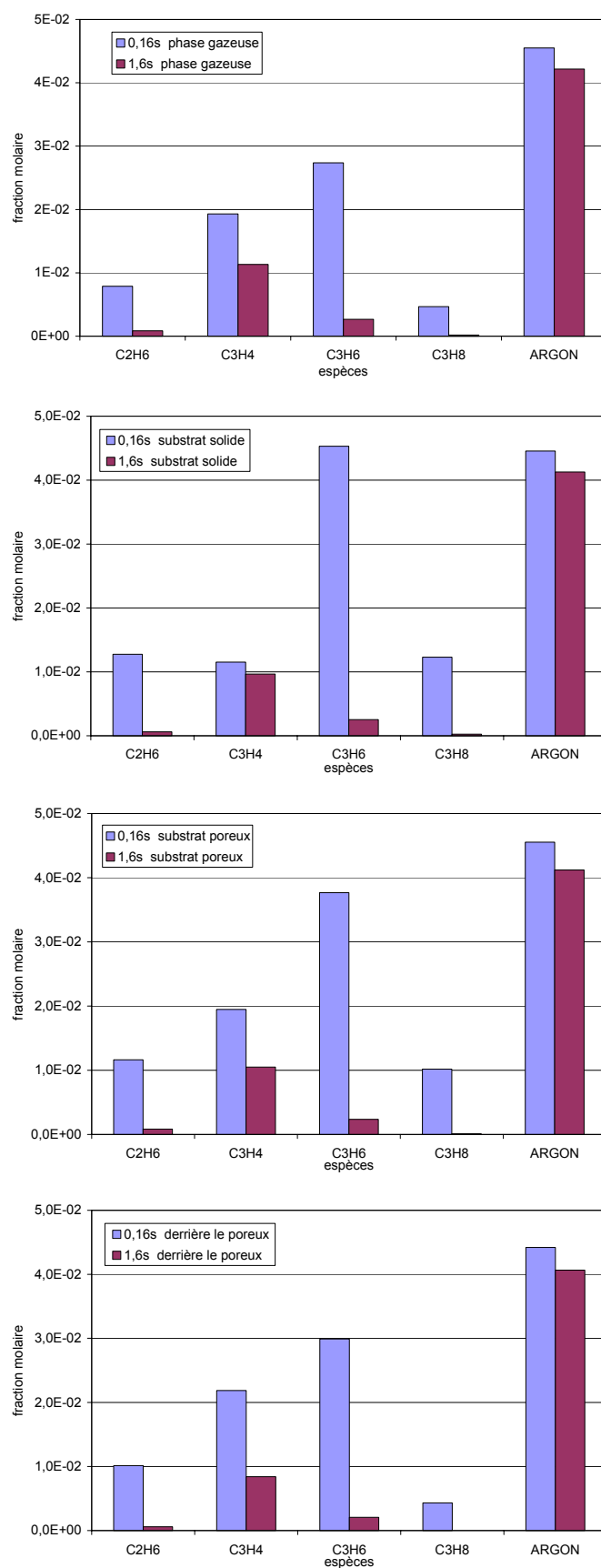


Figure 4-20. Influence du temps de séjour en phase gazeuse sur les fractions molaires des espèces en phase homogène, à la surface des substrat solide et poreux et en aval de la préforme fibreuse.

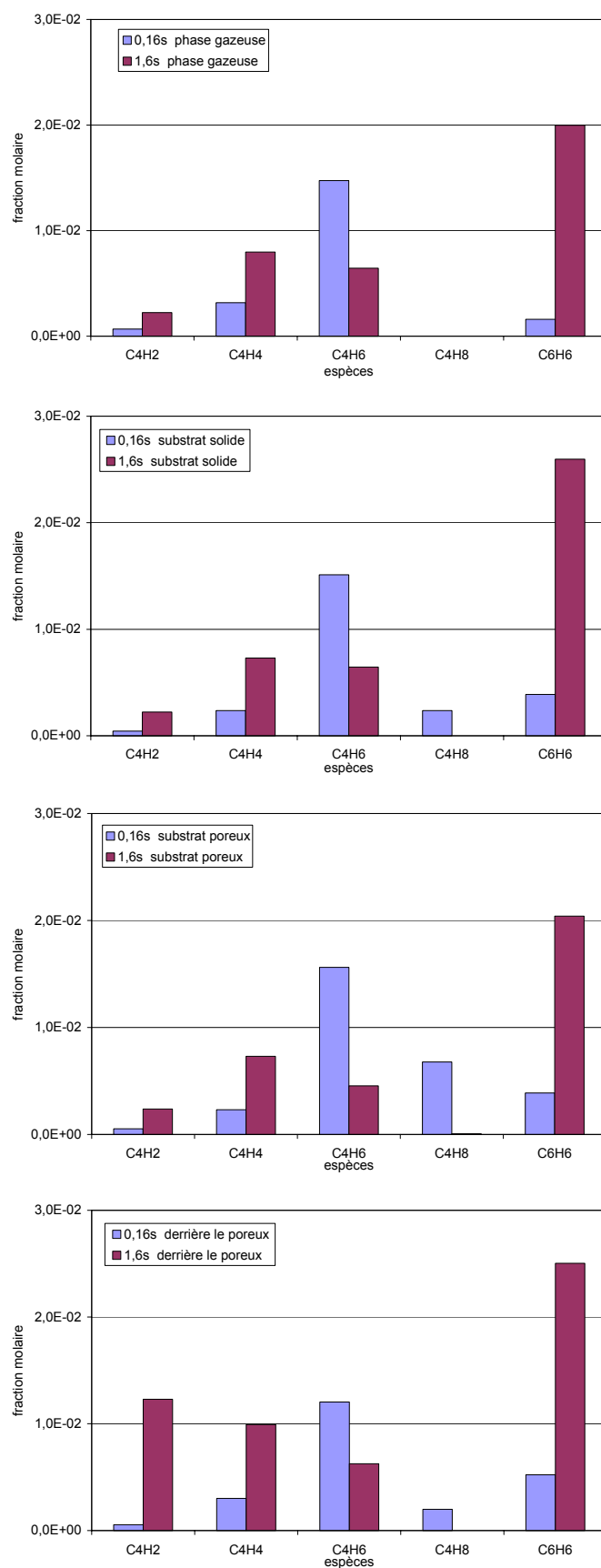


Figure 4-21. Influence du temps de séjour en phase gazeuse sur les fractions molaires des espèces en phase homogène, à la surface des substrat solide et poreux et en aval de la préforme fibreuse.

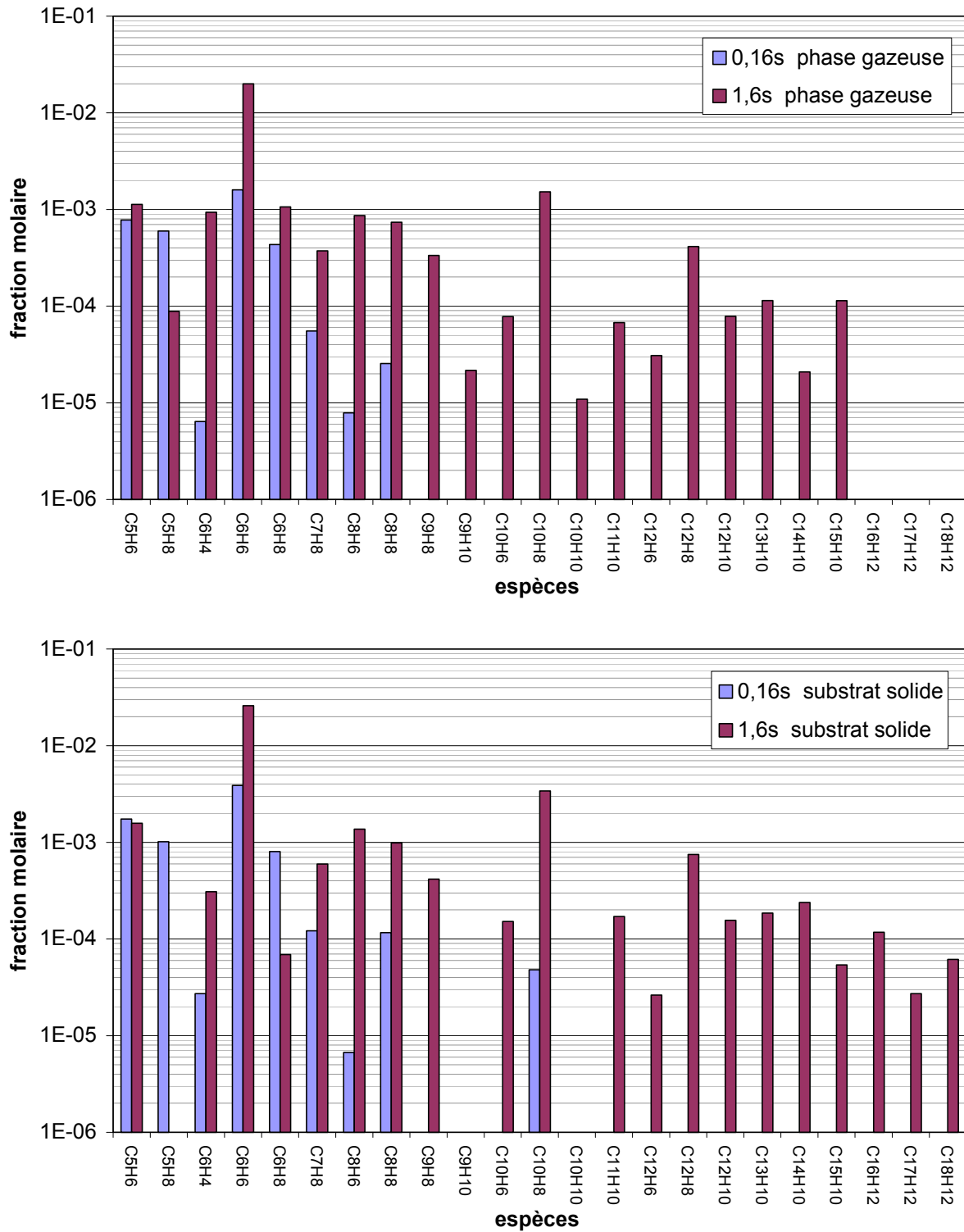


Figure 4-22. Influence du temps de séjour en phase gazeuse sur les fractions molaires des espèces en phase homogène et à la surface du substrat solide.

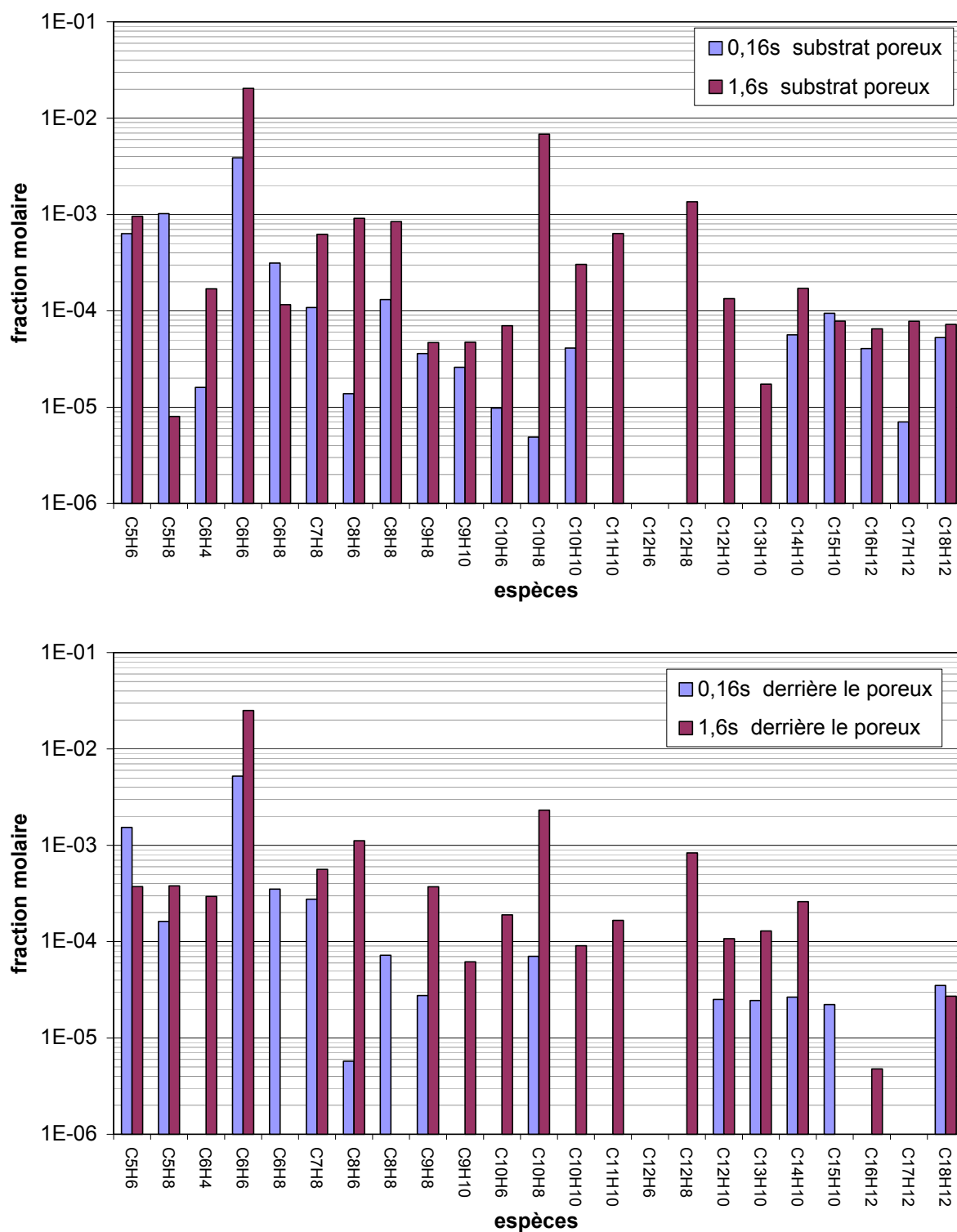


Figure 4-23. Influence du temps de séjour en phase gazeuse sur les fractions molaires des espèces à la surface du substrat poreux et en aval de la préforme fibreuse.

2.5. Interprétation des résultats expérimentaux

Les évolutions observées sur les fractions molaires des espèces lorsque le temps de séjour et la température varient peuvent être interprétées qualitativement sur la base des étapes principales du mécanisme de pyrolyse du propane.

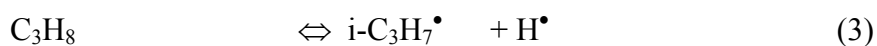
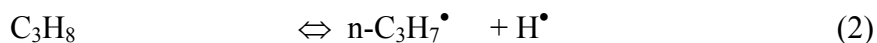
2.5.1. Voies réactionnelles principales

Le propane est rapidement consommé pour conduire à la formation de C_3H_6 qui est lui-même consommé rapidement. L'hydrogène, le méthane et l'éthylène sont les principaux produits. La concentration de l'acétylène est plus faible mais augmente rapidement avec la température.

Ces résultats sont en accord avec les voies réactionnelles de consommation du propane. L'initiation peut s'effectuer par rupture d'une liaison C-C :



ou par rupture d'une liaison C-H avec deux possibilités suivant la nature de l'atome de carbone :



Les données cinétiques de ces réactions obtenues dans la littérature permettent de comparer leur importance relative.

$$k_1 = 7.83 \cdot 10^{18} \exp(-271.883/RT) \quad (\text{Baulch } et al., 1994)$$

$$k_2 = 1.58 \cdot 10^{16} \exp(-408.241/RT) \quad (\text{Dean, 1985})$$

$$k_3 = 6.31 \cdot 10^{15} \exp(-396.600/RT) \quad (\text{Dean, 1985})$$

A 950 et 1000 °C, le tableau 4-1 montre que la formation des radicaux méthyles et éthyles est favorisée. Dans ce tableau, la concentration du troisième corps (M) a été calculée au moyen de la loi des gaz parfaits :

$$[M] = \frac{P}{RT} \quad (IV-1)$$

avec P : pression totale en Pa ; R : constante des gaz parfaits en J.mole⁻¹.K⁻¹ ; T : température en K.

T (°C)	T (K)	k ₁ cm ³ mole ⁻¹ s ⁻¹	[M] mole cm ⁻³	k ₁ [M] s ⁻¹	k ₂ s ⁻¹	k ₃ s ⁻¹
950	1223	1,91 10 ⁷	1,97 10 ⁻⁷	3,76	5,78 10 ⁻²	7,25 10 ⁻²
1000	1273	5,46 10 ⁷	1,89 10 ⁻⁷	10,34	2,80 10 ⁻¹	3,36 10 ⁻¹

Tableau 4-1. Calcul des constantes de vitesse des réactions 1,2 et 3.

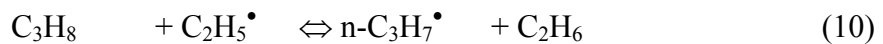
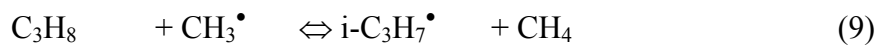
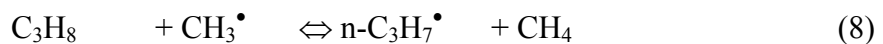
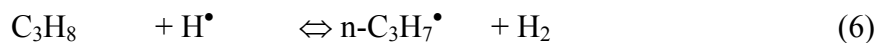
Le radical éthyle produit dans la réaction (1) forme de l'éthylène par décomposition :



Une autre source potentielle d'éthylène est la décomposition du radical n-propyle :



La production des radicaux hydrocarbonés et de l'atome d'hydrogène permet ensuite une consommation du propane par des réactions de propagation :



L'importance relative de ces réactions peut être estimée à partir des données cinétiques :

$$k_6 = 9.23 \cdot 10^{13} \exp(-33.507/RT) \quad (\text{Hidaka } et al., 1989)$$

$$k_7 = 3.10 \cdot 10^{13} \exp(-33.507/RT) \quad (\text{Hidaka } et al., 1989)$$

$$\begin{aligned}
 k_8 &= 9.71 \cdot 10^8 (T/298)^{3.65} \exp(-29.930/RT) & (\text{Tsang, 1988}) \\
 k_9 &= 1.20 \cdot 10^{12} \exp(-43.100/RT) & (\text{Hidaka et al., 1989}) \\
 k_{10} &= 9.71 \cdot 10^8 (T/298)^{3.65} \exp(-38.200/RT) & (\text{Tsang, 1988}) \\
 k_{11} &= 4.39 \cdot 10^8 (T/298)^{3.46} \exp(-31.300/RT) & (\text{Tsang, 1988})
 \end{aligned}$$

Les valeurs des constantes de vitesse sont regroupées dans le tableau 4-2.

T (°C)	T (K)	k ₆ cm ³ mole ⁻¹ s ⁻¹	k ₇ cm ³ mole ⁻¹ s ⁻¹	k ₈ cm ³ mole ⁻¹ s ⁻¹	k ₉ cm ³ mole ⁻¹ s ⁻¹	k ₁₀ cm ³ mole ⁻¹ s ⁻¹	k ₁₁ cm ³ mole ⁻¹ s ⁻¹
950	1223	3,42 10 ¹²	1,15 10 ¹²	8,85 10 ⁹	1,73 10 ¹⁰	3,93 10 ⁹	2,67 10 ⁹
1000	1273	3,89 10 ¹²	1,31 10 ¹²	1,15 10 ¹⁰	2,04 10 ¹⁰	5,27 10 ⁹	3,47 10 ⁹

Tableau 4-2. Valeurs des constantes des vitesses des réactions 6, 7, 8, 9, 10 et 11 à 950°C et 1000°C.

Les réactions avec l'atome d'hydrogène ont des vitesses spécifiques plus élevées que les réactions avec CH₃• ou C₂H₅•. Il faut cependant tenir compte des concentrations des espèces actives qui interviennent dans ces réactions. Même si l'atome H• n'a pas été détecté au cours de ce travail, il faudrait que sa concentration soit 100 fois plus faible que celle de CH₃• pour qu'il ne constitue pas le réactif principal.

Ces données cinétiques peuvent aussi être utilisées pour estimer la fraction molaire minimum de l'atome H• pour que la réaction de propagation (6) soit compétitive avec la décomposition du propane (1) :

$$X_{H \min} = \frac{RT}{P} [H] = \frac{RT}{P} \frac{k_1 [M]}{k_6} = \frac{k_1}{k_6} \quad (\text{IV-2})$$

Le tableau 4-3 montre qu'une valeur voisine du seuil de détection de notre technique est obtenue. Il est donc probable que la fraction molaire de H• est inférieure et que la décomposition du propane est plus rapide que la consommation par H•. Cependant, il est également peu probable que la concentration de H• soit beaucoup plus faible que cette valeur

limite et on peut considérer que la réaction de propagation avec $H^\bullet$ contribue aussi à la consommation du propane.

T (°C)	T (K)	k_1	k_6	X_H
950	1223	$1,91 \cdot 10^7$	$3,42 \cdot 10^{12}$	$5,58 \cdot 10^{-6}$
1000	1273	$5,46 \cdot 10^7$	$3,89 \cdot 10^{12}$	$1,40 \cdot 10^{-5}$

Tableau 4-3. Calcul de la fraction molaire minimale de l'atome d'hydrogène à 950 et 1000°C.

L'éthane produit par les réactions (10) et (11) peut aussi être formé par recombinaison des radicaux méthyles :



Pour rendre compte de la formation du propène, une voie de décomposition des radicaux n-propyles autre que la réaction (5) doit être considérée :



Cet ensemble de réactions prédit la formation de CH_4 et C_2H_4 . L'autre produit majeur : H_2 est formé par les réactions de propagation mettant en jeu les atomes H formés lors des différentes réactions de décomposition.

Nos analyses donnent une fraction molaire appréciable pour l'acétylène. La formation de cette espèce résulte de réactions de déshydrogénation à partir de l'éthylène :



où $X^\bullet$ désigne une espèce active du milieu, en particulier $H^\bullet$ et $CH_3^\bullet$.

L'acétylène est une espèce intermédiaire importante qui par addition du radical éthyne initie la production des hydrocarbures polyacétyléniques :



Par addition du radical vinyle, l'acétylène produit des espèces en C₄ :



Par capture d'un atome d'hydrogène, le radical C₄H₅[•] forme C₄H₆ (XH désigne un hydrocarbure ou l'hydrogène) :



Une troisième voie réactionnelle importante pour l'acétylène dans un milieu riche en radicaux méthyles est la formation du radical C₃H₅[•] :



Ce radical peut conduire ensuite au propène :



ou par déshydrogénation à l'allène et au propyne :



Une déshydrogénation supplémentaire produit le radical propargyle :



Le radical allyle donne lieu également à des réactions d'addition, avec le radical méthyle pour former des espèces en C₄ :



et avec l'acétylène pour former des espèces en C₅ :

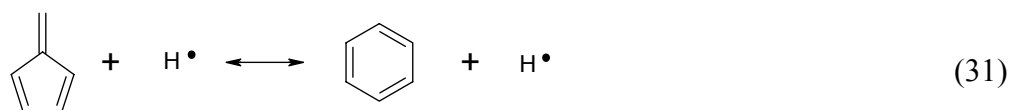


Toutes les espèces moléculaires détectées dans les expériences à 950 et 1000 °C figurent parmi ces réactions. Les analyses mettent aussi en évidence la formation de composés aromatiques, en particulier le benzène dont les voies de formation sont encore discutées (Frenklach et al. 1985, 1987 ; Westmoreland, 1989, Stein et al., 1990, Kern et Xie, 1991 ; Miller, 1996 ; Miller et Melius, 1992 ; Walch, 1995 ; Wu et Kern, 1987).

Comme nous l'avons mentionné lors de l'étude du plasma CH₄-CO₂, deux voies principales sont considérées suivant la nature des réactifs : une voie en C₃ et une voie en C₄. Dans ces deux voies, les espèces principalement mises en jeu sont des espèces radicalaires : C₃H₃[•], C₃H₅[•], C₄H₃[•], C₄H₅[•]. Nous pouvons penser que ces espèces sont présentes dans le milieu réactionnel à des niveaux de concentration inférieurs au seuil de détection de notre technique d'analyse. L'analyse des espèces moléculaires de structures voisines : C₃H₄, C₃H₆, C₄H₄ et C₄H₆ renforce cette hypothèse. La formation des espèces en C₃ à partir du propane étant directe alors que la formation des espèces en C₄ nécessite l'addition de deux espèces en C₂ ou du radical méthyle sur une espèce en C₃, nous avons privilégié la voie en C₃ pour la formation du benzène. En plus des réactions :



Stein *et al.* (1990), proposent la recombinaison des radicaux propargyle et allyle qui via la formation de fulvène pourraient conduire au benzène :



Les premiers cycles aromatiques, une fois formés, sont des intermédiaires de la croissance des HAP dans le milieu. Les principales réactions décrites dans la littérature mettent en jeu les radicaux phényles et benzyles produits à partir du benzène et du toluène. La stabilisation des fractions molaires des espèces aromatiques à un cycle montre que ces espèces participent à la formation des HAP. En effet, elles continuent à être formées mais leur vitesse de formation est équivalente à leur vitesse de consommation, il n'y donc pas d'accumulation de ces espèces au sein du milieu.

Les espèces polyaromatiques « lourdes » telles que $C_{10}H_8$, C_8H_6 , C_9H_8 , $C_{12}H_8$, $C_{14}H_{10}$ voient leur concentration augmenter avec le temps de séjour. Ces espèces sont formées par des mécanismes encore beaucoup discutés dans la littérature. La voie principalement citée est celle décrite par Frenklach *et al.* (1985) connue sous le nom du mécanisme HACA (H-Abstraction, C_2H_2 -Addition) où la croissance des HAP s'effectue par activation d'une molécule aromatique par déshydrogénation suivie d'une addition d'acétylène.

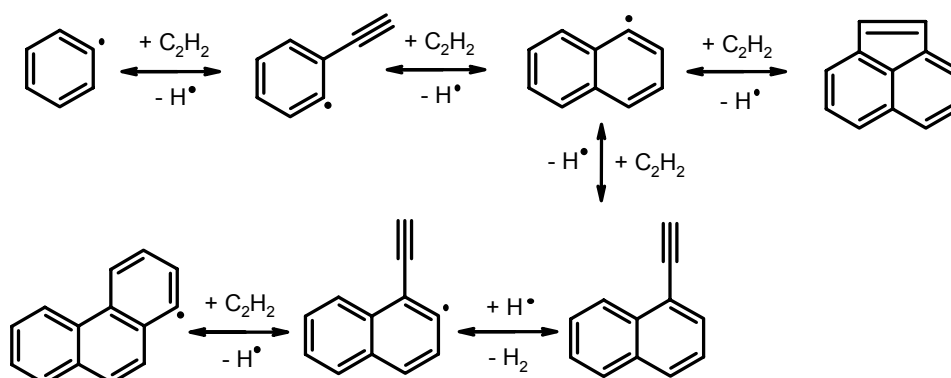


Figure 4-24. Mécanisme HACA pour la formation des HAP (Frenklach et al., 1985).

La principale critique concernant ce mécanisme est la vitesse qui est lente en raison du grand nombre d'étapes nécessaires pour former des HAP lourds. Aussi, d'autres mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation de ces espèces avec par exemple l'addition d'espèces en C_4 ou en C_5 . Les radicaux cyclopentadiényles, issus de la déshydrogénation du cyclopentadiène (C_5H_6) que nous avons mentionnés au sein du milieu réactionnel, peuvent mener à la formation de composés à 2 cycles aromatiques, en particulier le naphthalène, comme le montrent les voies réactionnelles présentées figure 4-25. La formation des C_5 est due, quant à elle, à des réactions d'addition pouvant impliquer des espèces en C_1 , C_2 , C_3 et C_4 .

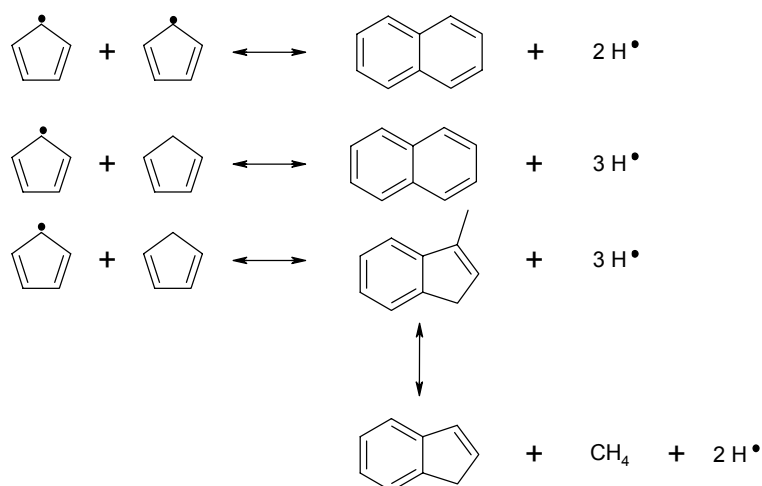


Figure 4-25. Voies réactionnelles de formation des HAP à partir des radicaux cyclopentadiényles, d'après Cypres et Betten (1974, 1975), Manion et Louw (1989), Marinov *et al.* (1996), Melius *et al.* (1994).

La consommation du cyclopentadiène par ce mécanisme peut expliquer la diminution de sa fraction molaire que nous avons observée expérimentalement lorsque le temps de séjour augmente.

Un troisième mécanisme utilisant les radicaux libres stabilisés par résonance a aussi été introduit il y a quelques années par Stein *et al.* (1990) et Miller (1996) pour expliquer la formation des HAP :

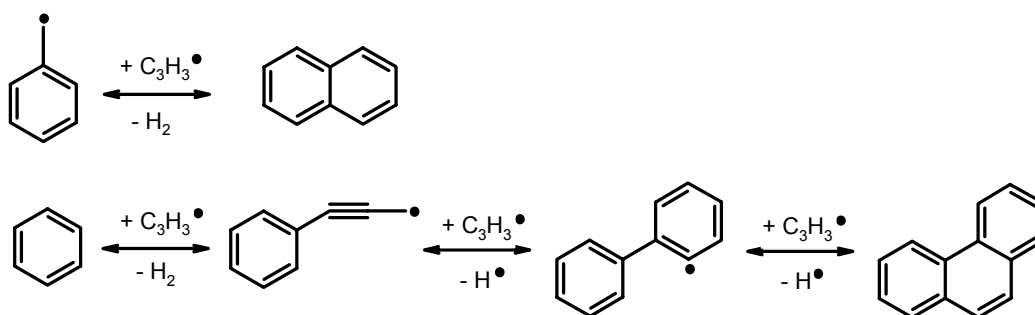


Figure 4-26. Mécanismes de formation des HAP avec les radicaux libres stabilisés par résonance, d'après Stein *et al.* (1990) et Miller (1996).

Une autre hypothèse pour expliquer la croissance des HAP considère le toluène comme intermédiaire (Colket et Seery, 1996). Par réaction avec le radical benzyle, formé lui-même à partir du toluène, des composés à trois cycles : anthracène et phénanthrène ($C_{14}H_{10}$) sont formés :



En fait, cette réaction ne produit pas directement l'anthracène ou le phénanthrène mais le diméthyldiphényle ou l'o-benzyltoluène qui, par isomérisation, conduisent à ces HAP (Marinov *et al.*, 1996)).

La figure 4-27 détaille les étapes intermédiaires du mécanisme proposé par Colket et Seery (1996).

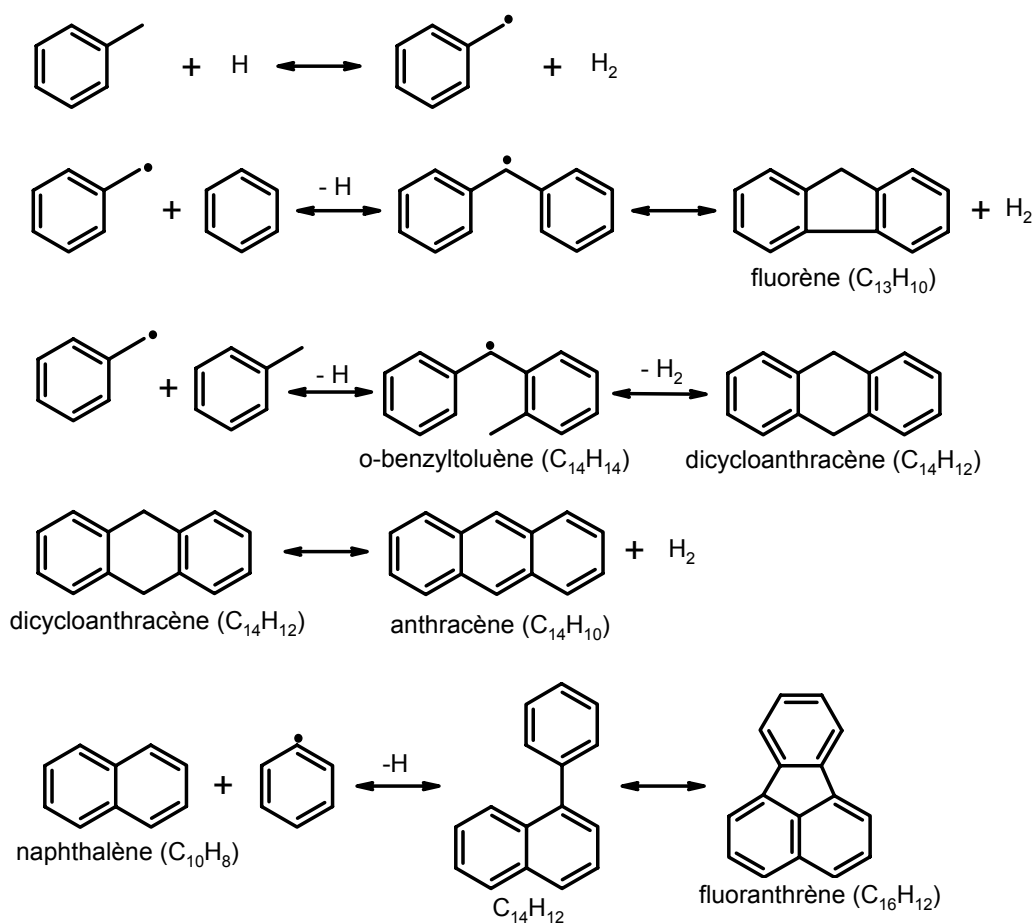
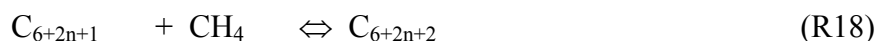
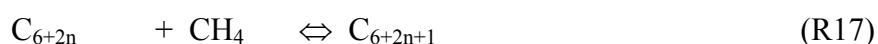


Figure 4-27. Mécanismes de formation des HAP proposés par Colket et Seery, 1996.

2.5.2. Mécanisme synthétique de pyrolyse du propane

Nous avons repris la démarche qui nous a permis de calculer l'avancement des principales voies réactionnelles dans les expériences de dépôts de diamant. Dans une première étape, nous avons synthétisé l'ensemble des réactions citées précédemment pour rendre

compte de la formation des espèces analysées. Nous obtenons ainsi un schéma réactionnel qui comprend les 18 réactions suivantes :



Nous avons volontairement écrit toutes ces voies réactionnelles sans introduire les espèces actives. Chaque réaction regroupe donc des réactions élémentaires dans lesquelles des atomes et radicaux interviennent. L'objectif de chaque voie réactionnelle est d'interpréter la formation et la consommation des espèces moléculaires, seules espèces que nous avons détectées au cours de ce travail. Cependant, au cours de la discussion sur l'importance relative des voies réactionnelles et l'influence des paramètres expérimentaux, nous ferons parfois référence à des espèces actives au lieu des espèces moléculaires.

Les trois dernières réactions rendent compte de la formation des hydrocarbures aromatiques. La réaction R16 correspond au mécanisme HACA et prévoit l'augmentation de

la taille des HAP par additions successives d'acétylène. La réaction R17 représente la formation, par addition du radical méthyle sur un aromatique à nombre pair d'atomes C, de composés avec un nombre impair d'atomes de carbone. Une nouvelle addition de $\text{CH}_3^\bullet$ sur un tel composé (réaction R18) redonne un HAP avec un nombre pair de carbone.

Le degré d'avancement de ces 18 réactions a été calculé à partir des fractions molaires expérimentales et de certaines hypothèses fixant l'avancement relatif de réactions concurrentes. Dans ces calculs $X_{\text{C}_3\text{H}_8}|_0$ désigne la fraction molaire initiale du propane qui est égale à 0,9 dans toutes les expériences réalisées. Δn_r désigne le degré d'avancement de la réaction r. Dans un premier temps, nous avons exprimé en fonction des degrés d'avancement le nombre de moles consommées ou formées pour chaque espèce. Les relations suivantes sont obtenues :

$$n_{\text{C}_3\text{H}_8} = X_{\text{C}_3\text{H}_8}|_0 - (\Delta n_1 + \Delta n_{12}) \quad (\text{IV-1})$$

$$n_{\text{CH}_4} = \Delta n_1 - (2\Delta n_2 + \Delta n_8 + \Delta n_{14} + \sum \Delta n_{17} + \sum \Delta n_{18}) \quad (\text{IV-2})$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_4} = \Delta n_1 + \Delta n_3 - (\Delta n_4 + \Delta n_5) \quad (\text{IV-3})$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6} = \Delta n_2 - \Delta n_3 \quad (\text{IV-4})$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_2} = \Delta n_4 - (\Delta n_5 + 2\Delta n_6 + 2\Delta n_7 + \Delta n_{14} + \sum n\Delta n_{16}) \quad (\text{IV-5})$$

$$n_{\text{C}_4\text{H}_6} = \Delta n_5 + \Delta n_9 - \Delta n_{10} \quad (\text{IV-6})$$

$$n_{\text{C}_4\text{H}_8} = \Delta n_8 - \Delta n_9 \quad (\text{IV-7})$$

$$n_{\text{C}_4\text{H}_4} = \Delta n_6 + \Delta n_{10} - \Delta n_{11} \quad (\text{IV-8})$$

$$n_{\text{C}_4\text{H}_2} = \Delta n_7 + \Delta n_{11} \quad (\text{IV-9})$$

$$n_{\text{C}_3\text{H}_6} = \Delta n_{12} - (\Delta n_8 + \Delta n_{13}) \quad (\text{IV-10})$$

$$n_{\text{C}_3\text{H}_4} = \Delta n_{13} + \Delta n_{14} - 2\Delta n_{15} \quad (\text{IV-11})$$

$$n_{\text{C}_6\text{H}_6} = \Delta n_{15} - \sum \Delta n_{16} \quad (\text{IV-12})$$

$$\sum n_{\text{C}_{6+2n}} = \sum \Delta n_{16} + \sum \Delta n_{18} - \sum \Delta n_{17} \quad (\text{IV-13})$$

$$\sum n_{\text{C}_{6+2n+1}} = \sum \Delta n_{17} - \sum \Delta n_{18} \quad (\text{IV-14})$$

Le symbole Σ désigne la somme pour tous les hydrocarbures aromatiques à nombre pair d'atomes de carbone pour les réactions R16 et R17 et la somme pour les composés à nombre impair d'atomes de carbone pour la réaction R18.

Les nombres de moles, n_i , sont liés à la fraction molaire et au nombre total de moles :

$$n_i = X_i \times n_T \quad (\text{IV-15})$$

où n_T désigne le nombre total de moles

n_T a été calculé à partir de la fraction molaire de l'argon, $n_T = \frac{X_{Ar}|_0}{X_{Ar}}$ où $X_{Ar}|_0$ et X_{Ar} désignent les fractions molaires initiale et courante de l'argon et $n_0 = 1$.

Les expressions suivantes donnent les valeurs des degrés d'avancement :

Nous avons supposé que les degrés d'avancement des réactions R17 et R18 sont proportionnels au rapport des nombres de moles des hydrocarbures aromatiques concernés :

$$\frac{\sum \Delta n_{17}}{\sum \Delta n_{18}} = \frac{\sum n_{C_{6+2n}}}{\sum n_{C_{6+2n+1}}} = R_{17/18} \quad (\text{IV-16})$$

on en déduit d'après la relation IV-14 :

$$\sum \Delta n_{18} = \frac{\sum \Delta n_{C_{6+2n+1}}}{(R_{17/18} - 1)} \quad (\text{IV-17})$$

$$\sum \Delta n_{17} = \sum \Delta n_{18} \times R_{17/18} \quad (\text{IV-18})$$

$$\sum \Delta n_{16} = \sum n_{C_{6+2n}} + \sum \Delta n_{17} - \sum \Delta n_{18} \quad (\text{IV-19})$$

$$\Delta n_{15} = n_{C_6H_6} + \sum \Delta n_{16} \quad (\text{IV-20})$$

Nous avons fixé le rapport des degrés d'avancement des réactions R13 et R14 qui concernent toutes deux C_3H_4 en introduisant un paramètre α_{R13} . On a ainsi :

$$\Delta n_{13} = (n_{C_3H_4} + 2\Delta n_{15}) \alpha_{R13} \quad (\text{IV-21})$$

$$\Delta n_{14} = (n_{C_3H_4} + 2\Delta n_{15}) (1 - \alpha_{R13}) \quad (\text{IV-22})$$

Nous avons fait de même pour les réactions R8 et R13 qui consomment C_3H_6 en introduisant un paramètre α_{R8} :

$$\Delta n_8 = \Delta n_{13} \frac{\alpha_{R8}}{1 - \alpha_{R8}} \quad (IV-23)$$

On obtient ensuite :

$$\Delta n_9 = \Delta n_8 - n_{C_4H_8} \quad (IV-24)$$

$$\Delta n_{12} = \Delta n_8 + \Delta n_{13} - n_{C_3H_6} \quad (IV-25)$$

$$\Delta n_1 = X_{C_3H_8} \Big|_0 - n_{C_3H_8} - \Delta n_{12} \quad (IV-26)$$

$$\Delta n_2 = [\Delta n_1 - (\Delta n_8 + \Delta n_{14} + \sum \Delta n_{17} + \sum \Delta n_{18}) - n_{CH_4}] / 2 \quad (IV-27)$$

$$\Delta n_3 = \Delta n_2 - n_{C_2H_6} \quad (IV-28)$$

Un paramètre α_{R7} a été introduit pour fixer l'importance relative des réactions R7 et R11 :

$$\Delta n_7 = n_{C_4H_2} \alpha_{R7} \quad (IV-29)$$

$$\Delta n_{11} = n_{C_4H_2} (1 - \alpha_{R7}) \quad (IV-30)$$

L'avancement de la réaction 6 a été relié à celui de la réaction 7 par l'introduction d'un paramètre α_{R6} :

$$\Delta n_6 = \Delta n_7 \frac{\alpha_{R6}}{1 - \alpha_{R6}} \quad (IV-31)$$

$$\Delta n_{10} = \Delta n_{11} - \Delta n_6 + n_{C_4H_4} \quad (IV-32)$$

$$\Delta n_5 = \Delta n_{10} - \Delta n_9 + n_{C_4H_6} \quad (IV-33)$$

$$\Delta n_4 = \Delta n_1 + \Delta n_3 - \Delta n_5 - n_{C_2H_4} \quad (IV-34)$$

2.5.3. Influence du temps de séjour

Pour les deux températures et tous les temps de séjours étudiés, nous avons calculé les degrés d'avancement de ces 18 réactions afin d'identifier les voies réactionnelles principales.

Tous ces calculs ont été effectués en conservant des valeurs constantes pour les paramètres ajustables : $\alpha_{R6} = 0,45$; $\alpha_{R7} = 0,60$; $\alpha_{R8} = 0,40$; $\alpha_{R13} = 0,40$.

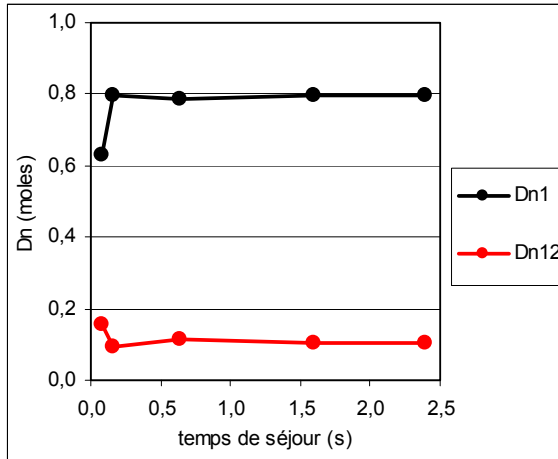
Les figures 4-28 à 4-34 décrivent l'évolution des degrés d'avancement des réactions qui interviennent dans la consommation du propane et la formation des produits principaux.

Le propane est consommé essentiellement par rupture de la liaison C-C (réaction R1), figure 4-28. Excepté aux très faibles temps de séjour, l'autre voie de décomposition, par rupture d'une liaison C-H, ne contribue que pour 10% environ. C_2H_4 et CH_4 sont donc les produits principaux. Parmi les voies de consommation du méthane qui figurent dans le mécanisme, la recombinaison avec formation d'éthylène domine nettement (figure 4-29).

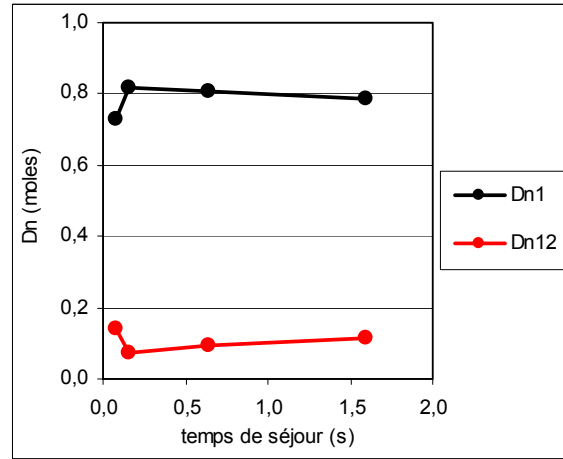
L'éthylène, figure 4-30, est consommé principalement par la voie de déshydrogénation (réaction R4) qui conduit à l'acétylène. Pour ce dernier, la réaction R4 est la seule voie de formation de l'acétylène prise en compte dans le mécanisme. Par contre, plusieurs réactions de consommation de l'acétylène ont été considérées. Les figures 4-31 et 4-32 montrent que l'addition avec les radicaux méthyles (réaction R14) a la plus forte contribution.

Le propène semble principalement formé pour des temps de séjour inférieurs à 0,08 s (figure 4-33). Au-dessus, le degré d'avancement de la réaction de décomposition de C_3H_8 en C_3H_6 (R12) se stabilise à une valeur faible. A 950°C, les nombres de moles de propène consommées par décomposition (R13) et par réaction avec le méthane (R8) augmentent lorsque le temps de séjour augmente jusqu'à 0,64 s puis se stabilisent au-delà. A 1000°C, la consommation du propène par ces deux réactions augmente dans tout le domaine de temps de séjour considéré.

L'hydrogène (figure 4-34) est produit par 12 réactions parmi les 18 du mécanisme. La réaction de décomposition de l'éthylène (réaction R4) est la source principale, en particulier pour les longs temps de séjour. Pour les courts temps de séjour, les réactions R2 et R8 contribuent aussi de manière appréciable.

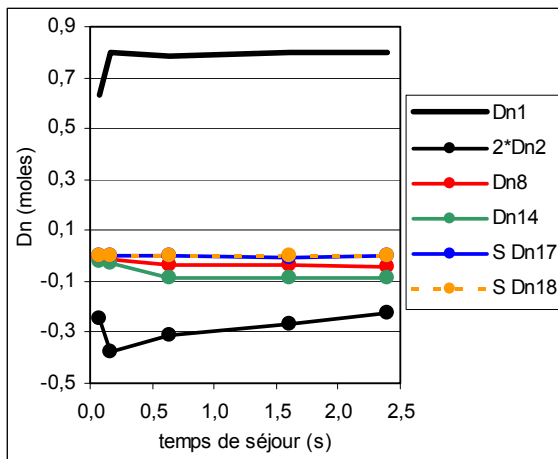


a) T = 950 °C

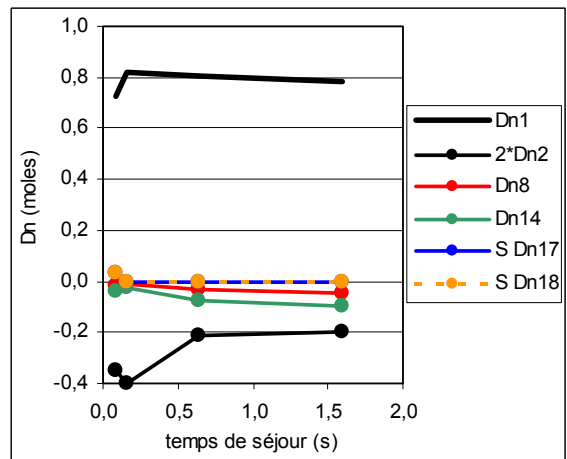


b) T = 1000 °C

Figure 4-28. Influence du temps de séjour sur l'avancement des réactions de consommation de C_3H_8

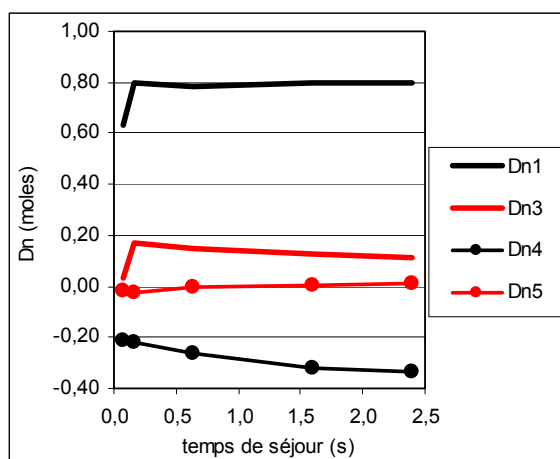


a) T = 950 °C

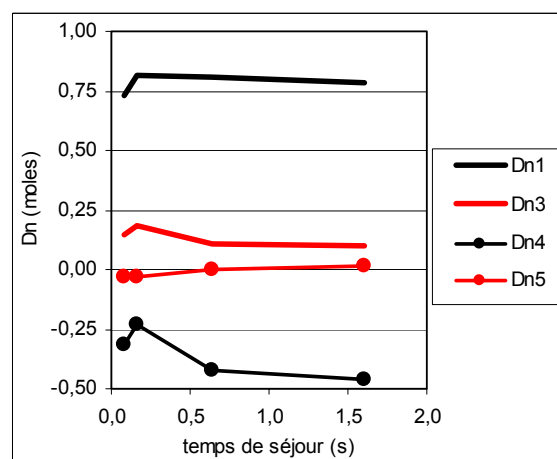


b) T = 1000 °C

Figure 4-29. Influence du temps de séjour sur l'avancement des réactions de formation et consommation de CH_4

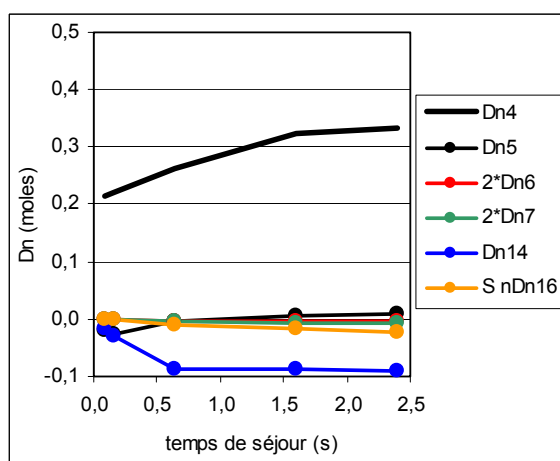


a) T = 950 °C

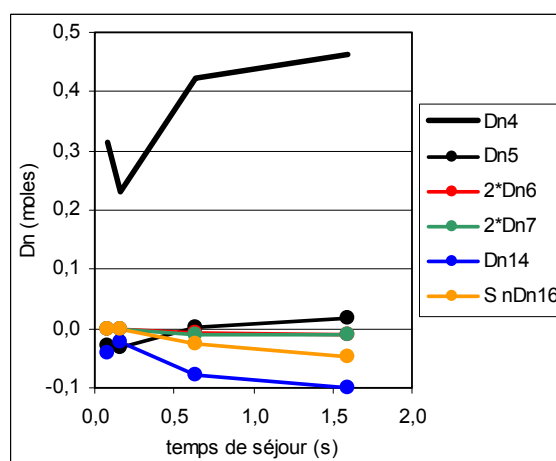


b) T = 1000 °C

Figure 4-30. Influence du temps de séjour sur l'avancement des réactions de formation et consommation de C_2H_4 .

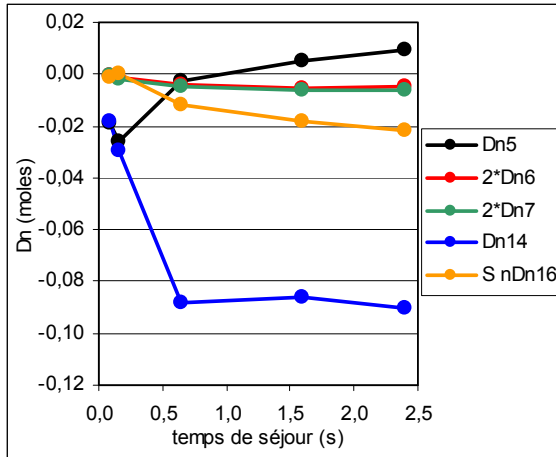


a) T = 950 °C

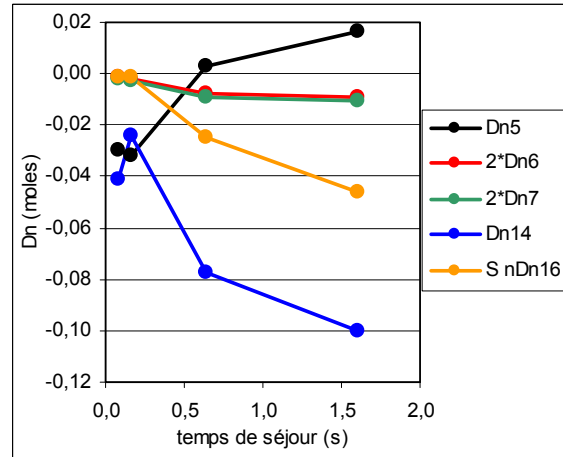


b) T = 1000 °C

Figure 4-31. Influence du temps de séjour sur l'avancement des réactions de formation et consommation de C_2H_2 .

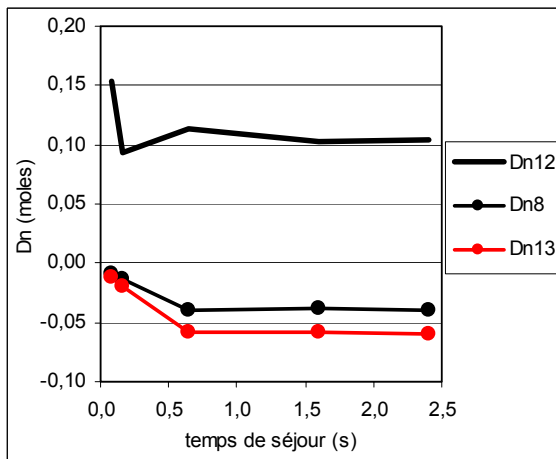


a) T = 950 °C

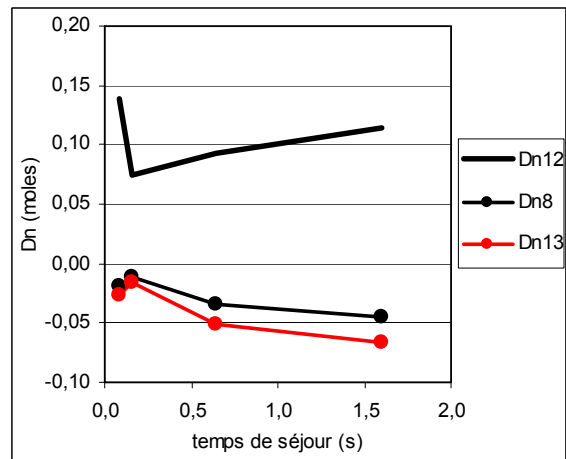


b) T = 1000 °C

Figure 4-32. Influence du temps de séjour sur l'avancement des réactions de consommation de C_2H_2



a) T = 950 °C



b) T = 1000 °C

Figure 4-33. Influence du temps de séjour sur l'avancement des réactions de formation et consommation de C_3H_6 .

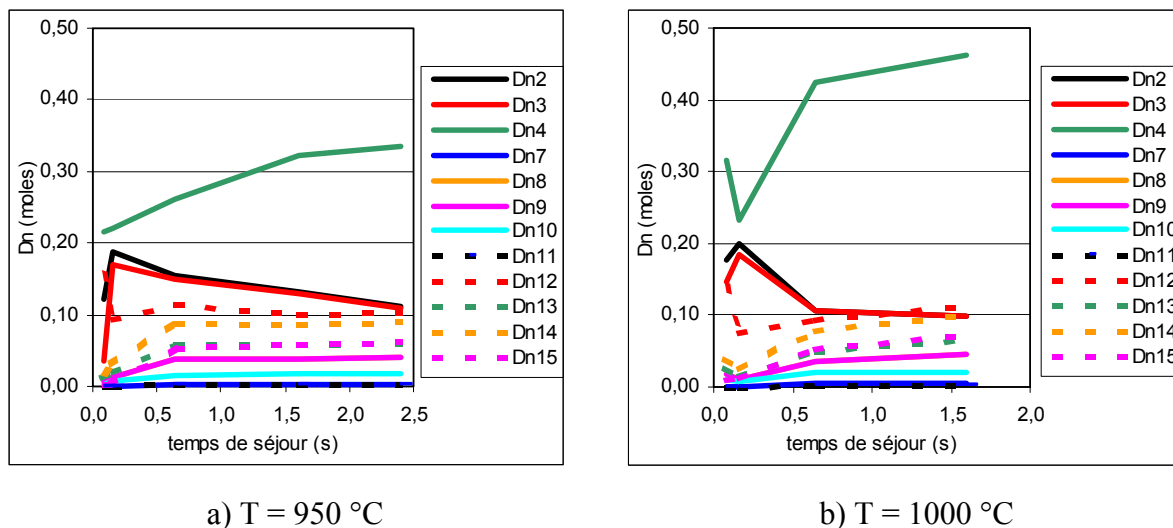


Figure 4-34. Influence du temps de séjour sur l'avancement des réactions de formation de H₂.

2.5.4. Influence d'un substrat et d'une préforme fibreuse

Le mécanisme synthétique de pyrolyse du propane a été établi uniquement à partir de réactions de la phase gazeuse. Le calcul des degrés d'avancement des réactions pour les expériences réalisées en présence d'un substrat ou d'une préforme n'est significatif que si les changements observés ne sont pas totalement conditionnés par des réactions hétérogènes. Si elles sont importantes, les informations obtenues doivent être considérées comme «équivalentes à des modifications dans la phase gazeuse». Les interprétations déduites sur l'importance relative des principales voies réactionnelles en phase gazeuse ne sont pas trop erronées si les réactions hétérogènes suivent globalement les mêmes voies que les réactions en phase homogène. Par contre, ces interprétations peuvent donner une idée fausse de la cinétique si les réactions hétérogènes sont très différentes, par la nature des réactifs et/ou des produits formés. Il existe aussi une autre possibilité pour l'influence des substrats ou de la préforme : un accroissement du temps de séjour car les espèces réactives qui approchent de la surface doivent traverser une couche limite. Si ce phénomène est important, les variations observées sont dues à des changements dans la phase homogène et les calculs des degrés sont utiles.

Pour les temps de séjours 0,16 et 1,6 s et aux différentes configurations étudiées (dans la phase gazeuse, à la surface d'un substrat solide (ss), à la surface d'un substrat poreux (sp), et derrière ce poreux (dp)) les degrés d'avancement des réactions ont été calculés avec les valeurs suivantes des paramètres ajustables :

$$\alpha_{R6} = 0,45 \quad \alpha_{R7} = 0,60 \quad \alpha_{R8} = 0,40 \quad \alpha_{R13} = 0,40.$$

Les histogrammes des figures 4-35 à 4-39 comparent l'évolution des degrés d'avancement des réactions en fonction des configurations d'analyse des espèces.

Les résultats obtenus pour les quatre premières réactions du mécanisme synthétique (Fig. 4-35) font apparaître un degré d'avancement très légèrement supérieur en phase gazeuse pour la réaction de décomposition du propane (R1). L'influence principale se manifeste au niveau du temps de séjour pour les réactions R2, R3 et R4. La variation du temps de séjour entre 0,16 et 1,6 s diminue les degrés d'avancement des réactions R2 et R3 et augmente celui de la réaction R4. On produit ainsi moins d'éthylène par la réaction R3 et on en consomme plus par la réaction R4. L'influence de la présence d'un solide et de sa nature est faible. On peut cependant remarquer que l'effet le plus prononcé est obtenu en arrière de la préforme fibreuse.

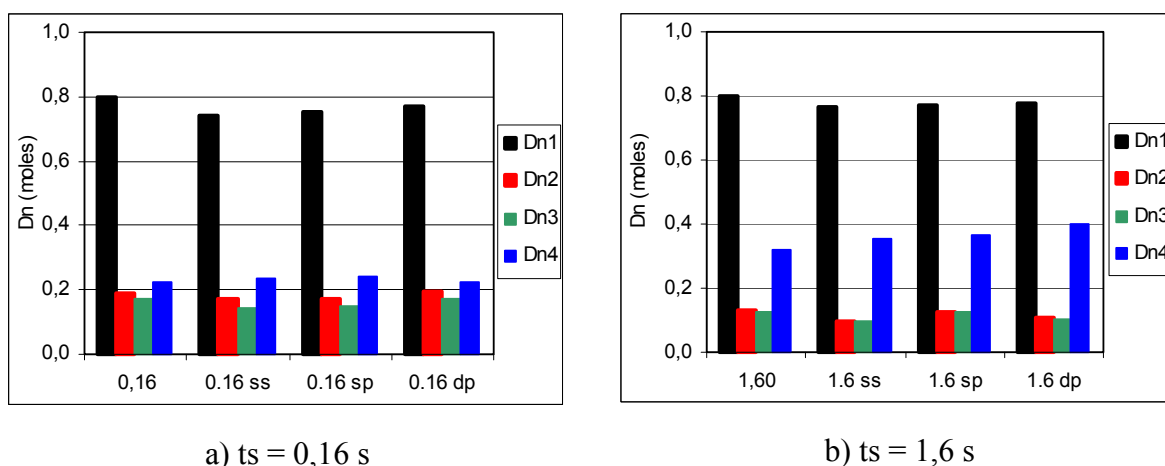


Figure 4-35. Influence d'un substrat et d'une préforme fibreuse sur l'avancement des réactions R1 à R4.

Les quatre réactions suivantes du mécanisme correspondent à la formation d'espèces en C₄ par addition de deux C₂ (réactions R5, R6 et R7) ou par addition du radical méthyle sur le propène (R8) (figure 4-36). L'addition de l'acétylène sur l'éthylène, importante à faible temps de séjour, disparaît totalement à temps de séjour plus long. Les réactions R6 et R7 impliquent toutes deux l'acétylène. Elles sont plus importantes à 1,6 s qu'à 0,16 s, sans influence marquée de la présence ou non d'une surface solide. Par contre, leurs degrés d'avancements augmentent très fortement derrière la préforme fibreuse à 1,6s. Cette évolution est imposée par la nette augmentation de la fraction molaire du diacétylène, C₄H₂, mentionnée

lors de la description des résultats expérimentaux. La réaction R8 est aussi nettement favorisée par l'augmentation du temps de séjour.

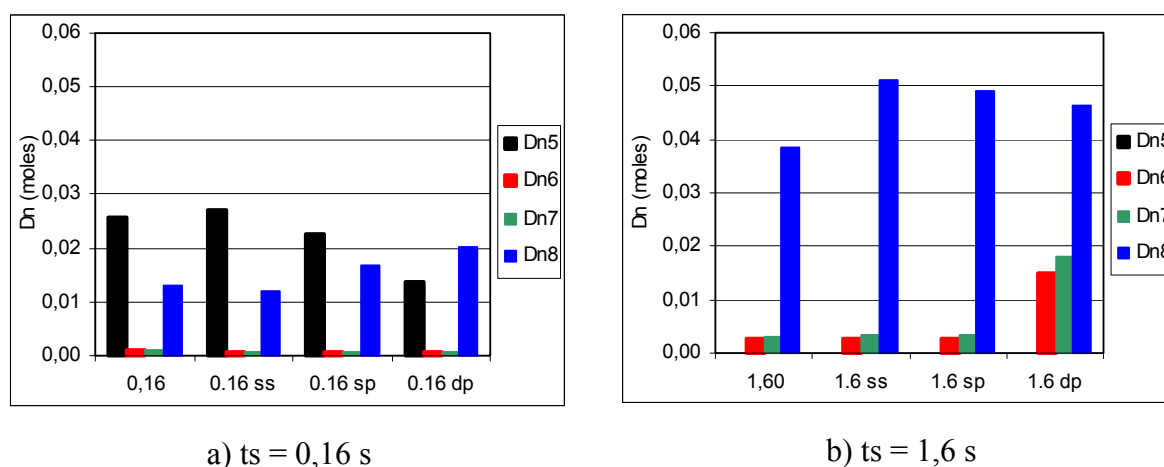


Figure 4-36. Influence d'un substrat et d'une préforme fibreuse sur l'avancement des réactions R5 à R8.

Les réactions R9, R10 et R11 décrivent la consommation, par déshydrogénation, des composés en C₄. Le degré d'avancement de la réaction R9 augmente notablement avec le temps de séjour alors que l'influence d'un solide est relativement faible (Fig. 4-37). Cette réaction consomme le butène qui a été formé par la réaction R8. Pour ce composé, le temps de séjour favorise donc à la fois la formation et la consommation. La réaction R9 forme le butadiène, C₄H₆, qui est aussi formé par la réaction R5. L'augmentation du temps de séjour modifie considérablement l'importance relative de ces deux voies de formation de C₄H₆. A 0,16 s, la réaction R5 domine nettement, alors qu'à 1,6 s, la réaction R9 devient la seule voie de formation.

Les réactions R10 et R11 ont aussi des degrés d'avancement plus élevés à 1,6s qu'à 0,6 s. Pour R10, on n'observe pas d'influence d'un solide, alors que pour R11, la valeur calculée en aval de la préforme fibreuse à 1,6 s est plus élevée que les valeurs calculées dans les trois autres configurations. Cette influence de la préforme résulte de l'accroissement de la fraction molaire du vinylacétylène, C₄H₄.

La réaction R12 correspond à la seconde voie de consommation du propane. Son degré d'avancement augmente légèrement entre 0,16 et 1,6 s. Il est également influencé par la présence d'un solide. On obtient une augmentation progressive suivant l'ordre :

Phase gazeuse < aval de la préforme < surface poreuse < surface solide

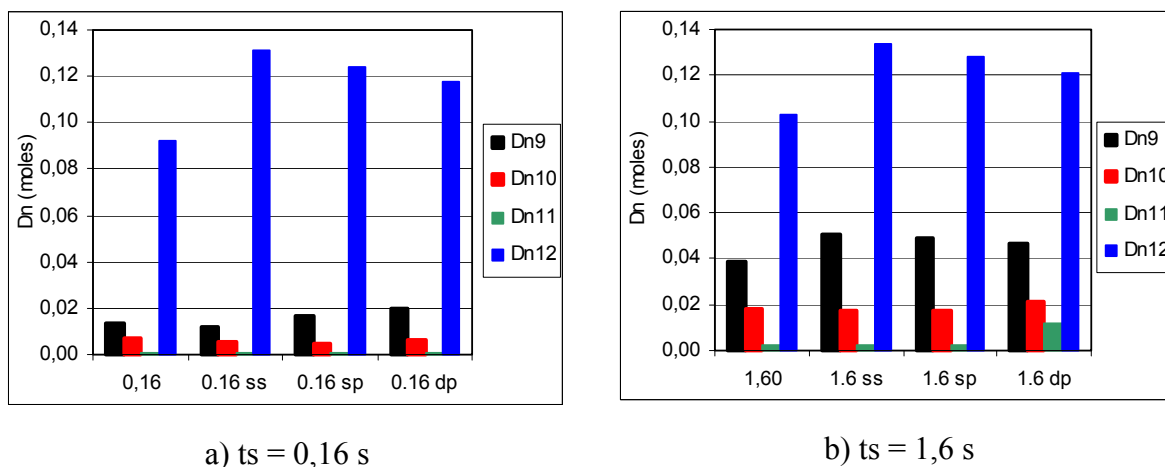


Figure 4-37. Influence d'un substrat et d'une préforme fibreuse sur l'avancement des réactions R9 à R12.

Les réactions R13, R14 et R15 rendent compte de la formation et de la consommation de C_3H_4 (Fig. 4-38). En réalité, ce sont les radicaux propargyles $C_3H_3^\bullet$ et allyles $C_3H_5^\bullet$ qui interviennent dans ces réactions. Pour un même temps de séjour, l'importance relative des réactions R13 et R14 a été fixée par l'intermédiaire du paramètre α_{R13} , elle n'a donc pas à être commentée. Par contre, l'accroissement marqué entre 0,16 s et 1,6 s pour les degrés d'avancement de ces deux réactions mais aussi pour celui de la réaction R15 qui consomme C_3H_4 est significatif. Il correspond à l'accroissement très important de la fraction molaire du benzène observé expérimentalement.

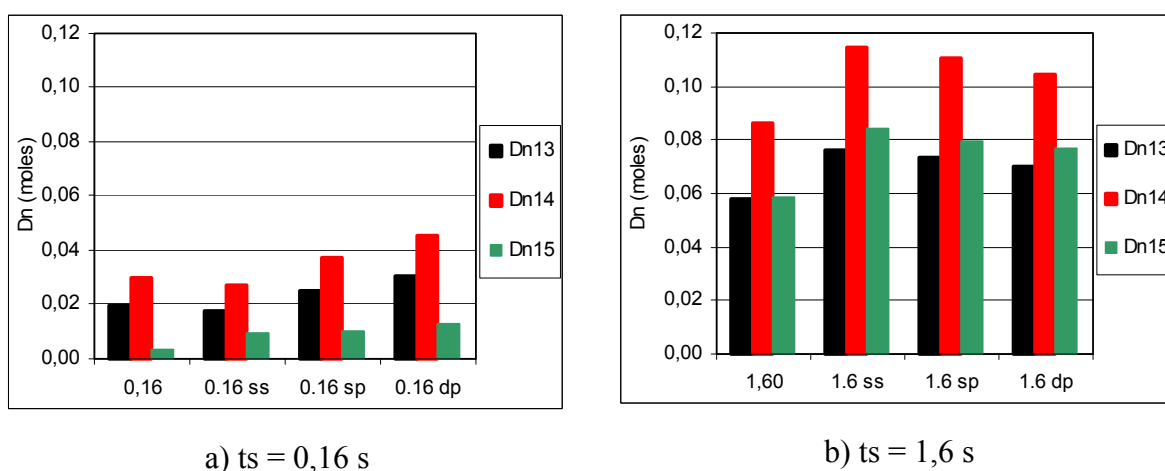


Figure 4-38. Influence d'un substrat et d'une préforme fibreuse sur l'avancement des réactions R13 à R15.

Les réactions R16, R17 et R18 constituent en fait des sous ensembles qui décrivent respectivement la croissance des composés polyaromatiques par additions successives d'acétylène sur le benzène (R16), la formation (R17) et la consommation (R18) de composés à nombre impairs d'atomes de carbone par addition du radical méthyle.

A 0,16 s, en phase gazeuse, l'absence de composés polyaromatiques conduit à un faible degré d'avancement de la réaction R16 et par suite à des degrés d'avancement nuls pour les réactions R17 et R18 (Fig. 4-39). A la surface d'un substrat solide et encore plus à la surface d'un substrat poreux, les degrés d'avancement des processus R17 et R18 ont des valeurs appréciables, imposées par les sommes des nombres de moles des espèces à nombre impair et pair d'atomes de carbone. Par contre, la traversée de la préforme fibreuse fait disparaître les composés à nombre impair de carbone, ce qui annule les degrés d'avancement des réactions R17 et R18.

L'accroissement du temps de séjour de 0,16 à 1,6 s augmente considérablement (plus d'un ordre de grandeur) l'importance du processus R16 de formation des polyaromatiques. Le degré d'avancement le plus élevé est obtenu à la surface d'un substrat poreux, puis à la surface d'un substrat solide. En aval de la préforme fibreuse, la valeur est nettement plus faible que celle obtenue en surface, mais cependant plus élevée que la valeur correspondant à la phase gazeuse. Les échanges entre composés à nombre pair et impair de carbone par addition du radical méthyle sont beaucoup moins importants que la formation à partir du benzène simulant le mécanisme HACA.

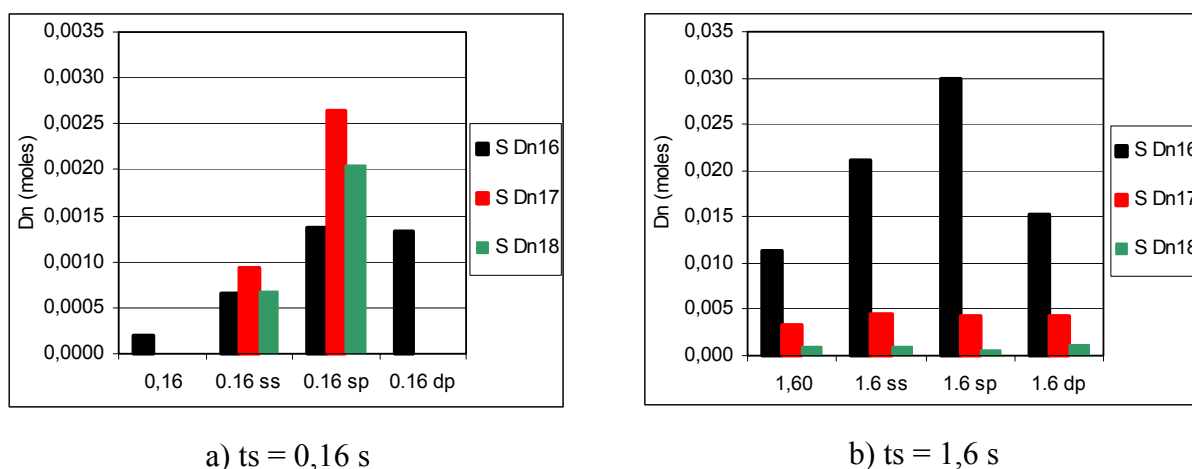


Figure 4-39. Influence d'un substrat et d'une préforme fibreuse sur l'avancement des réactions R16 à R18.

3. Conclusion

Cette étude expérimentale sur la pyrolyse du propane visait à obtenir une meilleure compréhension des processus mis en jeu lors de la formation des pyrocarbones laminaires. Pour atteindre cet objectif, nous avons effectué des analyses détaillées des espèces présentes dans la phase gazeuse pour divers temps de séjour. La température a aussi été modifiée, dans un domaine réduit mais bien représentatif des conditions intéressantes. Un autre volet important de ce travail analytique a porté sur l'influence de substrats et d'une préforme fibreuse sur les espèces.

Une caractéristique générale des résultats obtenus concerne le grand nombre d'espèces présentes associé à une dynamique très importante des concentrations. L'utilisation du spectromètre de masse avec prélèvement par faisceau moléculaire était donc bien adaptée à l'analyse de milieux aussi complexes. Cette technique a aussi comme propriété intéressante de permettre l'analyse des espèces actives : atomes et radicaux libres qui jouent un rôle majeur dans les réactions. On peut déplorer qu'à l'exception du radical méthyle analysé à 1000 °C aucun autre atome ou radical n'ait pu être détecté. Les informations concernant des espèces importantes telles que $H^\bullet$, $C_3H_7^\bullet$, $C_3H_5^\bullet$, $C_3H_3^\bullet$, $C_2H_5^\bullet$... sont donc manquantes. Ces espèces labiles ont des concentrations inférieures à la limite de détection de l'analyseur située vers 10^{-6} en fraction molaire. Ces très faibles concentrations sont liées au domaine de température : 950 °C à 1000 °C, qui correspond aux conditions classiques de dépôt de pyrocarbone.

Néanmoins, cette technique d'analyse nous a permis de détecter et de quantifier de nombreuses espèces allant de l'hydrogène moléculaire jusqu'aux espèces aromatiques polycycliques telles que $C_{18}H_{12}$.

Les conditions expérimentales retenues sont proches de celles utilisées par Lavenac (2000) :

- Précurseur : propane + argon (10% en volume) ;
- Pression : 2 kPa
- Température : 950 et 1000°C ;
- Temps de séjour compris entre 0,08 et 2,4 s.

L'étude de la phase gazeuse en l'absence de substrat nous a permis de mettre en évidence de nombreuses espèces et de suivre l'évolution de leurs fractions molaires en fonction du temps de séjour mais aussi de la température. En fractions molaires, 90% des espèces détectées sont des espèces aliphatiques légères : H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_6 . D'autres espèces telles que C_2H_6 , C_3H_4 , C_4H_6 , C_4H_4 , C_5H_6 , sont des intermédiaires présents en faibles concentrations. Des espèces plus lourdes, essentiellement aromatiques, ont des concentrations qui varient fortement avec les conditions expérimentales. Nous avons pu interpréter qualitativement la formation de ces espèces à partir des réactions proposées dans la littérature pour la dégradation thermique du propane et la formation de composés aromatiques. Un mécanisme synthétique à 18 réactions a été utilisé pour obtenir des informations plus quantitatives sur l'évolution des fractions molaires.

Le résultat le plus net est relatif à l'influence du temps de séjour. La comparaison des résultats obtenus pour des temps de séjours conduisant aux deux types de pyrocarbones, laminaire lisse (0,16 s) et laminaire rugueux (1,6 s), montre que le changement essentiel repose sur l'augmentation de la concentration des aromatiques. Sans substrat, à 0,16 s, seuls quelques aromatiques dérivés du benzène sont détectés alors qu'à 1,6 s, des composés à deux et trois cycles sont aussi formés.

La présence de substrats solides (en graphite) ou poreux (préformes fibreuses partiellement densifiées) a permis de suivre l'évolution des espèces présentes au sein de la phase gazeuse et de lier les variations constatées avec les dépôts effectués sur des fibres de carbone : les réactions en surface des substrats peuvent s'apparenter à celles qui se déroulent lors du dépôt sur les fibres. En présence d'une surface, à court temps de séjour, on observe une légère augmentation de la fraction molaire du propane, du propène et de l'hydrogène. Ce résultat semble aller à l'encontre d'une augmentation du temps de séjour par le transfert dans la couche limite adjacente à la surface. Une interprétation plausible repose sur des réactions de recombinaison des atomes et radicaux qui reforment les produits moléculaires à la surface.

Les pyrocarbones LL obtenus pour un temps de séjour de 0,16 s en phase homogène sont liés à une phase gazeuse où peu d'espèces aromatiques sont présentes. Les réactions chimiques semblent nettement impliquer les espèces C_2 à C_5 et très certainement des espèces très réactives à faibles durées de vie tels que les radicaux en C_1 ou C_2 , qui n'ont pu être quantifiés et détectés dans le cadre de notre étude. Lavenac (2000) rapporte que des défauts

d'organisation, de croissance ont été observés sur la structure de ces pyrocarbones. Nos résultats montrent que ces défauts peuvent provenir de la présence en concentration limitée d'espèces polycycliques aromatiques s'incorporant dans les dépôts. Ces espèces aromatiques sont consommées lors de leur passage dans la préforme fibreuse dénotant leur réactivité dans ces conditions. C_8H_6 , C_8H_8 , C_9H_8 , C_9H_{10} , $C_{10}H_6$, $C_{10}H_{10}$ sont des espèces aromatiques qui possèdent ce comportement. Ces espèces sont cycliques mais non entièrement conjuguées et/ou possèdent des chaînes ramifiées. L'augmentation de la concentration des HAP ne semble pas encore suffisante pour conduire au dépôt LR, en particulier dans les zones internes des préformes où une texture LL est observée (Lavenac, 2000).

Les pyrocarbones LR déposés à 1,6 s sont liés à une phase gazeuse beaucoup plus déshydrogénée. Néanmoins, les fractions molaires de H_2 , CH_4 , C_2H_2 et C_2H_4 restent encore très élevée (90%). La présence d'une surface conduit à des variations similaires, pour ces espèces légères, à celles observées à 0,16 s. Ce point nous conduit à penser que ces espèces sont également mises en jeu pour les mécanismes de dépôt des LR avec un mécanisme supplémentaire basé sur les espèces aromatiques. Cet ensemble d'espèces pourrait expliquer la croissance colonnaire avec des liaisons intercolonnaires formées par les différentes espèces impliquées. Certaines de ces espèces sont consommées en surface conduisant à la croissance d'une part du pyrocarbone et d'autre part à la reformation d'espèces plus hydrogénées : C_5H_8 , C_6H_6 , C_8H_6 , C_9H_8 , C_9H_{10} , $C_{10}H_6$.

La diminution de la concentration de l'ensemble des HAP est nettement marquée lors du passage des gaz au sein de la préforme fibreuse : nous constatons une diminution du naphthalène ($C_{10}H_8$), du dihydronaphthalène ($C_{10}H_{10}$), du méthyl-naphthalène ($C_{11}H_{10}$), de $C_{12}H_8$, du biphenyle ($C_{12}H_{10}$) et des molécules ayant les plus grandes masses molaires détectées lors de notre étude ($C_{16}H_{12}$), le benzophénalène ($C_{17}H_{12}$), le chrysène ($C_{18}H_{12}$). Ces diminutions peuvent s'expliquer par une consommation de ces espèces au sein de la préforme et seraient responsables du dépôt des pyrocarbones LR. Seuls $C_{13}H_{10}$ et $C_{14}H_{10}$ ont des comportements qui diffèrent de l'ensemble des HAP : leur concentration augmente lors du passage des gaz dans la préforme. Si la valeur moyenne des masses des HAP conduit à considérer $C_{14}H_{10}$ comme représentatif des polyaromatiques (Reuge, 2002), il semble que le naphthalène (par sa concentration élevée et le comportement de sa fraction molaire en phase gazeuse, à la surface solide ou poreuse et derrière les préformes) soit un traceur plus représentatif de l'évolution

des HAP. Pour ce qui concerne la réactivité de ceux-ci, il semble que les HAP comportant des cycles en C₅ ou des chaînes aliphatiques jouent un rôle important dans la croissance.

La microtexture des pyrocarbones varie dans l'épaisseur des substrats poreux comme l'ont montré les travaux effectués au LCTS. Pour un dépôt présentant à l'extérieur une microtexture du type LR, il y a en profondeur une évolution vers le LL avec des angles d'extinction plus faibles que ceux obtenus en surface. L'évolution observée sur la concentration des HAP, c'est à dire une diminution de leur fraction molaire derrière les préformes est en accord avec une consommation de ces espèces qui conduit vraisemblablement à la transition observée pour la nature des dépôts.

Conclusion

Conclusion

L'objectif de ce travail était d'obtenir des données suffisamment détaillées et fiables sur les espèces présentes en phase gazeuse, dans des conditions qui reproduisent aussi fidèlement que possibles celles utilisées dans les procédés industriels de dépôt chimique, afin de relier les propriétés des dépôts formés à la présence d'espèces chimiques identifiées comme précurseurs. Deux domaines très distincts ont été considérés : la formation de carbone diamant assistée par plasma et la formation de pyrocarbone par dégradation thermique d'un hydrocarbure. Les conditions très différentes d'obtention de ces deux types de dépôt ainsi que le degré de réactivité élevé provoqué par l'activation par plasma ou thermique conduisent à la formation en phase gazeuse d'un grand nombre d'espèces, de nature chimique variée, et couvrant un vaste domaine de concentration. Pour l'analyse des espèces, il était donc indispensable de faire appel à plusieurs techniques spécifiques et, autant que possible, complémentaires ou d'utiliser une technique non spécifique et sensible. C'est cette deuxième solution qui a été retenue, et une part importante de ce travail a consisté à adapter la technique d'analyse par spectrométrie de masse avec prélèvement par faisceau moléculaire, utilisée jusqu'à présent dans l'étude des espèces présentes dans des flammes, aux conditions de la CVD et CVI.

Cette adaptation a porté essentiellement sur la conception et la mise en œuvre de réacteurs permettant d'activer les milieux réactifs dans des conditions de composition initiale, température, pression, temps de séjour, qui reproduisent fidèlement les conditions des réacteurs industriels. Les conditions très particulières du prélèvement par formation d'un faisceau moléculaire ont nécessité un soin particulier pour effectuer le prélèvement des espèces. La principale difficulté a été d'introduire une sonde de prélèvement, le plus près possible d'un plasma gazeux ou à la sortie d'un four, en réduisant au minimum la perturbation du milieu afin de ne pas modifier sa composition.

Lors de l'étude sur la formation de diamant à partir d'un mélange $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, nous avons mis l'accent sur l'influence de trois paramètres connus pour exercer une influence

marquée sur la vitesse de croissance des dépôts et sur leur qualité diamant. Ces paramètres sont : la puissance micro-onde injectée dans le plasma, le débit du mélange réactif et sa composition. Nous avons aussi adapté le dispositif de prélèvement afin d'effectuer des analyses à des distances variables au voisinage immédiat d'une surface solide, et obtenir ainsi des informations sur les changements initiés dans la phase gazeuse par cette surface.

L'ensemble des analyses réalisées dans ces conditions très variées a permis de mesurer des espèces radicalaires ($\text{OH}^\bullet$, $\text{CH}_3^\bullet$, $\text{C}_3\text{H}_3^\bullet$, $\text{C}_3\text{H}_5^\bullet$, $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$), atomiques ($\text{H}^\bullet$) et moléculaires (CO , H_2 , H_2O , hydrocarbures en C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 , aromatiques). Nous avons rendu compte qualitativement de la formation de ces espèces sur la base des réactions citées dans la littérature pour la consommation à haute température de CH_4 et CO_2 . Nous avons aussi isolé les voies réactionnelles principales et calculé leurs degrés d'avancement à partir des fractions molaires expérimentales.

A partir de ces données sur la composition de la phase gazeuse, nous avons proposé des interprétations pour les différents processus mis en jeu dans la formation des dépôts et les changements observés quand les paramètres composition et temps de séjour sont modifiés. Les principales conclusions peuvent être résumées ainsi :

- Un dépôt de diamant de bonne qualité est obtenu lorsque la concentration du radical méthyle est élevé et la concentration des espèces hydrocarbonées faibles. Il faut aussi que la concentration des espèces gravantes $\text{H}^\bullet$ et $\text{OH}^\bullet$ soit faible comparée à celle de $\text{CH}_3^\bullet$. Compte tenu de ces résultats, le taux d'oxygène (introduit sous la forme CO_2) dans le plasma joue un rôle important. Ce taux doit être ajusté pour réduire la concentration des hydrocarbures, sans trop abaisser la concentration de $\text{CH}_3^\bullet$ et sans trop augmenter la concentration de $\text{OH}^\bullet$.
- La dégradation des films diamant, due à une augmentation du taux de carbone hybridé sp^2 dans le film, est liée à l'augmentation de la concentration des espèces hydrocarbonées et à la diminution des espèces gravantes dans la phase gazeuse. Dans les conditions de dépôt de carbone sp^2 , le rôle du radical méthyle est plus complexe à définir car sa concentration augmente parallèlement à celle des espèces hydrocarbonées. $\text{CH}_3^\bullet$ pourrait alors participer à la formation du carbone sp^2 de la même façon que $\text{C}_3\text{H}_3^\bullet$, $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$.

- Les concentrations des précurseurs gazeux, des espèces gravantes et des sites libres à la surface conditionnent la vitesse de croissance des films. La saturation des sites conduit à un ralentissement de la vitesse de croissance même en présence de fortes concentrations de précurseurs.

Ces résultats montrent que des études sur les rôles respectifs de $H^\bullet$ et $OH^\bullet$, dans les conditions expérimentales étudiées avec les mélanges CH_4 - CO_2 , apparaissent nécessaire pour mieux préciser leurs effets sur les carbones sp^3 et sp^2 et pour optimiser les conditions opératoires pour l'obtention de films diamant de bonne qualité et améliorer les vitesses de dépôt des films. De plus, afin de permettre l'utilisation de ces résultats dans des modélisations cinétiques, la connaissance de la température du milieu est importante. Des travaux sont actuellement réalisés au LCSR pour déterminer la température des gaz par spectrométrie optique (détermination des températures vibrationnelles et rotationnelles à différentes conditions de puissance, pression, débit, composition). Le rôle des électrons dans les plasmas pourra être pris en compte par comparaison des calculs cinétiques à différentes températures des gaz aux résultats obtenus ici.

Les conditions générales de l'étude des précurseurs gazeux des dépôts de pyrocarbone LL et LR sont voisines de celles utilisées au LCTS :

- précurseur gazeux : mélange propane (90%) - argon (10%) ;
- pression : 2 kPa ;
- températures 950°C et 1000°C ;
- temps de séjour compris entre 0,08 et 2,4 s.

Nos résultats permettent ainsi d'approfondir les connaissances acquises au cours de divers programmes expérimentaux développés dans ce laboratoire.

Cette étude a été conduite selon plusieurs étapes pour suivre l'évolution de la concentration des espèces présentes en phase gazeuse. La première a été réalisée en l'absence de substrat à deux températures 950°C et 1000°C avec une variation du temps de séjour afin d'identifier les réactions chimiques mises en jeu lors de la dégradation thermique du propane

en phase homogène. Les faibles concentrations mesurées pour le propane montrent que sa décomposition est rapide et quasiment complète dès 0,16 s aux deux températures. Le radical méthyle a pu être mis en évidence pour les faibles temps de séjour (inférieurs à 0,3 s) à 1000°C : sa concentration diminue rapidement dès le début du domaine des temps de séjour étudié. De plus, $\text{CH}_3^\bullet$ n'a pas été détecté à 950°C. H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 représentent près de 0,9 en fraction molaire des espèces formées dans tout le domaine de temps de séjour et aux deux températures étudiées. Une augmentation du temps de séjour ou, à un degré moindre, de la température conduit cependant à une élévation du nombre d'espèces lourdes supérieures à C_6H_6 .

Une deuxième étape de cette étude a consisté à analyser les espèces au voisinage de surfaces de dépôt solide ou poreuse et après passage des gaz à travers une préforme. Ces expériences ont été menées à 950°C et à deux temps de séjour : 0,16 s et 1,6 s. Préalablement, deux dépôts sur des fibres de carbone dans ces conditions ont été effectués pour calibrer notre four aux conditions de dépôt et obtenir les deux types de microtextures différentes :

- 0,16 s : microtexture LL ;
- 1,6 s : microtexture LR.

L'ensemble des résultats permet d'obtenir des informations sur les précurseurs responsables des dépôts LL et LR.

Les pyrocarbones LL obtenus pour un temps de séjour de 0,16 s en phase homogène sont liés à une phase gazeuse où peu d'espèces aromatiques sont présentes. Les espèces de C_2 à C_5 sont responsables des dépôts ainsi que très certainement les espèces très réactives à faibles durées de vie tels que les radicaux en C_1 ou C_2 . Les défauts d'organisation, de croissance observés sur la structure des pyrocarbones proviendraient de la présence d'espèces polycycliques aromatiques, non entièrement conjuguées et/ou possédant des chaînes latérales ramifiées, produites au voisinage du substrat par des réactions hétérogènes ou par l'augmentation du temps de séjour. Ces espèces aromatiques (C_8H_6 , C_8H_8 , C_9H_8 , C_9H_{10} , C_{10}H_6 , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$) sont consommées lors de leur passage dans la préforme fibreuse dénotant leur réactivité dans ces conditions.

Les pyrocarbones LR déposés à 1,6 s sont liés à une phase gazeuse où les espèces hydrocarbonées sont beaucoup plus déshydrogénées, la quantité de H_2 produite est alors de 0,40 en fraction molaire contre 0,30 à 0,16 s. La somme des fractions molaires de H_2 , CH_4 ,

C_2H_2 et C_2H_4 est voisine de 0,9. Cette valeur élevée de la concentration des espèces légères nous conduit à penser qu'elles jouent le même rôle dans les dépôts LR que dans les dépôts LL. Mais un mécanisme supplémentaire basé sur les espèces aromatiques formées en plus grand nombre intervient également dans les dépôts LR. Cet ensemble d'espèces conduit à une croissance colonnaire avec des liaisons intercolonnaires formées par les différentes espèces impliquées. Certaines de ces espèces sont consommées en surface conduisant à la croissance d'une part du pyrocarbone et d'autre part à la reformation d'espèces plus hydrogénées.

La diminution de la concentration de l'ensemble des HAP lors du passage des gaz au sein de la préforme fibreuse peut s'expliquer par une consommation de ces espèces dans la préforme : le naphthalène ($C_{10}H_8$), le dihydronaphtalène ($C_{10}H_{10}$), le méthylnaphtalène ($C_{11}H_{10}$), $C_{12}H_8$, le biphenyle ($C_{12}H_{10}$), $C_{16}H_{12}$, le benzophénalène ($C_{17}H_{12}$), le chrysène ($C_{18}H_{12}$) ont ce comportement. Seuls $C_{13}H_{10}$ et $C_{14}H_{10}$ ont des comportements qui diffèrent de l'ensemble des HAP : leur concentration augmente lors du passage des gaz dans la préforme. Le naphthalène est particulièrement formé lors de l'augmentation du temps de séjour et en présence des surfaces et semble jouer un rôle particulier pour le dépôt des LR.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Adams N.G., Smith D., *Reactions of Small Transient Species*, ed. Fontijn A., Clyne M.A.A., Academic London, chapter 6, 1983
- Allendorf M.D., Bernard C., *Chemical Vapor Deposition Proc. of the 14th. int. Conf. Eurocvd-11*, The Electrochemical Society, Pennington, 1997
- Anger E., *Thèse de Doctorat, Université Paris 13*, 1994
- Angus J.C., Haymann C.C., *Science*, 241, 913, 1988
- Angus J.C., Will H.A., Stanko W.S., *J. Appl. Phys.*, 39, 2915, 1968
- Ashkenas H., Sherman F.S., *4th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, 74, 1964
- Aubry O., Delfau J.-L., Met C., De Barros M.I., Vandenbulcke L., Vovelle C., *Proceedings EUROCVd 13, Late News, J. Phys. IV*, 12, Pr4-75, 2002
- Aubry O., Delfau J.-L., Met C., Montigaud H., Vandenbulcke L., Vovelle C., *15th International Symposium on Plasma Chemistry*, éd. Bouchoule A., Pouvesle J.M., Thomann A.L., Bauchire J.M., Robert E., Orléans, vol. 5, 1883, 2001
- Bachmann P.K., Drawl W., Knight D., Weimer R., Messier R., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, EA-15, 99, 1988 (a)
- Bachmann P.K., Weimer R., Messier R., *Diamond Technology Initiative Symposium, Arlington, VA. Technical Digest*, paper T2, 1988 (b)
- Bachmann P.K., Leers D., Lydtin H., Wiechert D.U., *Diamond Relat. Mater.*, 1, 1, 1991
- Bachmann P.K., Hagemann H., Lade H., Leers D., Picht F., D.U., *Diamond Relat. Mater.*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 339, 267, 1994
- Bade J.P., Sahaida S.R., Stoner B.R., Von Windheim J.A., Glass J.T., Miyata K., Nishinura K., Kobashi K., *Diamond Relat. Mat.*, 8, 816, 1993
- Balestrino G., Marinelli M., Milani E., Paoletti A., Pinter I., Tebano A., Paroli P., *Appl. Phys. Lett.*, 62 (8), 879, 1993
- Bammidipati S., Stewart G.D., Richard J., Elliot Jr, J.R., Gokoglu S.A., Purdy M.V., *AIChE Journal*, 42, 3123, 1996
- Bastin E., *Thèse de Doctorat, Université Paris 6*, 1989
- Bastin E., Delfau J.-L., Reuillon M., Vovelle C., Warnatz J., *22nd Symp.(Int.) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 313, 1988
- Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Esser C., Franck P., Just Th., Kerr J.A., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21, 411, 1992
- Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Franck P., Hayman G., Just Th., Kerr J.A., Murrells T., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 23, 847, 1994
- Becker A., Hüttinger K.J., *Carbon*, 36, 177, 1998 (a)
- Becker A., Hüttinger K.J., *Carbon*, 36, 201, 1998 (b)
- Becker A., Hüttinger K.J., *Carbon*, 36, 213, 1998 (c)

- Becker A., Hüttinger K.J., *Carbon*, 36, 225, 1998 (d)
- Benzinger W., Becker A., Hüttinger K.J., *Carbon*, 34, 957, 1996
- Benzinger W., Hüttinger K.J., *Carbon*, 34 (12), 1465, 1996
- Bergonzo P., Jackman R.B., *Dossier pour la Science*, 64, Avril-Juin 2002
- Bichler R., Haubner R., Lux B., *6th Euro CVD Conf., Jerusalem*, 413, 1987
- Bier K., Schmidt B., *Z. Angew. Phys.*, 13, 493, 1961
- Biordi J.C., Lazzara C.P., Papp J.F., *Combust. Flame*, 23, 73, 1974
- Bittner J.D., Howard J.B., *18th Symp.(Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh*, 1105, 1981
- Blocher J. Jr., Withers J.C., *Chemical Vapor Deposition : 2nd Int. Conf., the Electrochemical Society, New York*, 1970
- Boenig H.V., *Plasma Science and Technology, Cornell University Press, Ithaca*, 75, 1982
- Bokros J.C., *Carbon*, 3, 201, 1965
- Bokros J.C., *Chemistry and Physics of Carbon, éd. Walker Jr P.L., New York :Dekker*, vol. 9, 1, 1969
- Bonne U., Homann K.H., Wagner H.Gg., *10th Symp.(Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh*, 503, 1965
- Bou P., *Thèse de Doctorat, Université d'Orléans*, 1991
- Bou P., Boettner J.C, Vandenbulcke L., *Jpn., J. Appl. Phys.*, 31, 1505, 1992 a
- Bou P., Boettner J.C, Vandenbulcke L., *Jpn., J. Appl. Phys.*, 31, 2931, 1992 b
- Bou P., Vandenbulcke L., Herbin R., *Diamond Relat. Mater.*, 1, 933, 1992 c
- Bou P., Vandenbulcke L., Herbin R., Hillion F., *J. Mater. Res.*, 7, 2151, 1992 d
- Bou P., Vandenbulcke L., Quilgars A., Coulon M., *French Patent*, n° 9109552, 1991
- Bougdira J., Remy M., Alnot P., Bruch C., Kruger J. K., Chatei H., Derkaoui J., *Thin Solid Films*, 325, 7, 1998
- Bradu P., *Revue Scientifique et Technique de la Défense*, 3, 239, 1996
- Butler J.E., Celii F.G., *Electrochem. Soc. Proc.*, 89, 317, 1989
- Bundy F.P., Hall H.T., Strong H.T., Wentorf R.H., *Nature*, 4471, 51, 1955
- Butler J.E., Woodin R.L., *Thin Film Diamond, ed. Lettinton A. and Steeds J.W., Chapmon and Hall, London*, 15, 1994
- Campargue R. *Thèse de Doctorat, Université de Paris*, 1970
- Capelli M.A., Loh M.H., *Diam. Relat. Mat.*, 3, 417, 1994
- Caputo A.J., Lackey W.J., Stinton D.P., *Proc. of 9th Annual Conf. on Composites and Advanced Ceramics Materials, Cocoa Beach, ed. American Ceramic Society*, 1, 1985
- Castaldi M.J., Vincitor A.M., Senkan S.M., *Combust. Sci. Tech.*, 107, 1, 1995
- Celii F.G., Butler J.E., *New Diamond Science and Technology, ed. Messier R., Butler J.E., Glass J.T., Materials Research Society, Pittsburgh*, 201, 1991
- Celii F.G., Butler J.E., *J. Appl. Phys.*, 71, 2877, 1992
- Celii F.G., Pehrsson P.E., Wang H.T., Nelson H.H., Butler J.E., *Adv. Laser Sci. IV, ed. Gore J.L. et al., AIP, Conf Proc.*, 191, 747, 1989

- Celii F.G., Pehrsson P.E., Wang H.T., Nelson H.H., Butler J.E., *Science and Technology of New Diamond*, ed. Saito S., Funkunaga O. and Yoshikawa M., Terra Scientific, 17, 1990
- Chen C.J., Back M.H., *Carbon*, 17, 175, 1979
- Chen C.F., Chen S.H., H.W., Ko H.W., Hsu S.E., *Diamond Relat. Mater.*, 3, 443, 1994
- Chen K.H., Chuang M.C., Penney C.M., Banholzer W.F., *J. Appl. Phys.*, 71, 1485, 1992
- Chu C.J., D'Evelyn M.P., Hauge R.H., Margrave J.L., *J. Appl. Phys.*, 70, 1695, 1991
- Claude R., Moisan M., Wertheimer M.R., Zabrzewski Z., *Chem. Plasma. Proc.*, 7, 451, 1987
- Collins A.T., *Indus. Diam. Rev.*, 434, décembre 1975
- Collins C.B., Davanloo F., Jander D.R., Lee T.J., Yoo J.H., Park H., *J. Appl. Phys.*, 72, 239, 1992
- Colket M.B., *21st Symp. (Int.) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 851, 1986
- Colket M.B., Seery D.J., *25th Symp. (Int.) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 883, 1994
- Crunelle B., Surdyk D., Pauwels J.F., Sochet L.R., *J. Chim. Phys.*, 94, 433, 1997
- Crosley D.R., *J. Chem. Ed.*, 59, 446, 1982
- Crosley D.R., *Combust. Flame*, 78, 153, 1989
- Cypres R., Bettens B., *Tetrahedron*, 30, 1253, 1974
- Cypres R., Bettens B., *Tetrahedron*, 31, 359, 1975
- D'Anna A., Violi A., D'Aleisso A., *3rd Int. Conf. ICE Experiments and Modeling*, ASME, New York, 1997
- D'Evelyn M.P., Chu C.J., Hauge R.H., Margrave J.L., *J. Appl. Phys.*, 71, 1528, 1992
- De Barros M.I., *Thèse de Doctorat*, Université d'Orléans, 2000
- De Barros M.I., Vandenbulcke L., *Diamond Relat. Mater.*, 9, 1862, 2000
- De Barros M.I., Vandenbulcke L., Chinsky L., Rats D., von Stebut J., *Diamond Relat. Mater.*, 10, 337, 2001
- Dean A.M., *J. Phys. Chem.*, 89, 4600, 1985
- Dean A.M., Westmoreland P.R., *Int. J. Chem. Kinet.*, 19, 207, 1987
- Delfau J.L., Vovelle C., *J. Chim. Phys.*, 82, 747, 1985
- Delhaès P., *Chemical Vapor Deposition Proc. of the 14th. int. Conf. EUROCV D-11*, ed. Allendorf M.D., Bernard C., the Electrochemical Society, Pennington, 97-25, 486, 1997
- Delhaès P., *Carbon*, 40, 641, 2002
- Deneuve A., *Revue Scientifique et Technique de la Défense*, 3, 223, 1996
- Deryagin B.V., Fedoseev D.V., *Russian Chem. Rev.*, 39, 783, 1970
- Deryagin B.V., Fedoseev D.V., *Sci. Am.*, 233, 102, 1975
- Deryagin B.V., Fedoseev D.V., *Growth of Diamond and Graphite from the Gas Phase*, Naika Moscow, english translation of Russian in *Diamond Growth and Films*, Elsevier Applied Science, New York, 1312, 1989
- Descamps C., *Thèse de Doctorat*, Université de Bordeaux I, n° 2166, 1999
- Descamps B., Vignoles G.L., Féron O., Lavenac J., Langlais F., *Proceedings EUROCV D 13*, *J. Phys. IV, France*, 11, Pr3-101, 2001
- Diefendorf R.J., *J. Chim. Phys.*, 57, 815, 1960

- Diefendorf R.J., *Reactivity of Solids*, éd. Mitchell J.W., De Vries R.C., Roberts R.W., Canon P., 461, 1969
- Diefendorf R.J., in *Carbon Composit Technology Symposium, University of New Mexico*, 127, 1970
- Diesen R.W., *J. Chem. Phys.*, 44, 3662, 1966
- Dischler B., Wild C., *Low Pressure Synthetic Diamond*, Springer, 1988
- Djemia P., Dugautier C., Chauveau T., Dogheche E., De Barros M.I., Vandembulcke L., *J. Appl. Phys.*, 90, 3771, 2001
- Douté C., *Thèse de Doctorat, Université d'Orléans*, 1995
- Duff R.E., Bauer S.H., *J. Chem. Phys.*, 36, 1754, 1962
- Dupel P., Pailler R., Bourrat X., Naslain R., *J. Mater. Sci.*, 29, 1056, 1994
- Durante S., Rutelli G., Rabezzana, *Surf. Coat. Technol.*, 94/95, 632, 1997
- Dushman S., *Scientific Foundation of Vacuum Technique*, 2^{ème} édition, ed. Lafferty J.M., 80, 1962
- Eaton S.C., Sunkara M.K., *Diamond Relat. Mater.*, 9, 1320, 2000
- Eckbreth A.C., *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*, Abacus, Cambridge, 1988
- Elliott M.A., May P.W., Petherbridge J., Leeds S.M., Ashfold M.N.R., *Diamond Relat. Mater.*, 9, 31, 2000
- Eremin A.V., Ziborov V.S., Shumova V.V., Voiki D., Roth P., *Kinet. Catal.*, 38, 1997
- Eversole W.G., *US Patents*, n°3, 030, 187 et n°3, 030, 188, 1958
- Fau-Canillac, F., Carrere F., Reynes A., Vahlas C., Maury F., *Proc. of the 10th European Conference on Chemical Vapour Deposition*, C5, *J. Phys. IV*, 89, 1995
- Fayette L., *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble*, 1995
- Fedoseev D.V., Deryagin B.V., Varshauskaya I.G., *Crystallization of Diamond*, Nauka Moscow, 1984 (a), english translation of Russian in *Diamond Growth and Films*, Elsevier Applied Science, New York, 7, 1989
- Fedoseev D.V., Varnin V.P., Deryagin B.V., *Russ. Chem. Rev.*, 53, 435, 1984
- Féron O., *Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I*, n°1867, 1998
- Field J.E., *The Properties of Diamond*, Academic Press, New York, 1979
- Field J.E., *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, New York, 1992
- Franklin E.E., *Mémorial des Services Chimiques de l'Etat*, 37, 173, 1951
- Franklin J.L., Dillard J.G., Rosentsock, Herron H.M., Draxl J.T., Field F.H., *Nat. Stand. Ref. Data Ser.*, *Nat. Bur. Stand.*, 26, 1969
- Frenklach M., *J. Appl. Phys.*, 65, 5142, 1989
- Frenklach M., 26th *Symp. (Int.) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 2285, 1996
- Frenklach M., Clary D.W., Gardiner W.C. Jr., Stein S.E., 20th *Symp. (Int.) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 887, 1985
- Frenklach M., Spear K.E., *J. Mater. Res.*, 3, 133, 1988
- Frenklach M., Warnatz J., *Combust. Sci. Tech.*, 51, 265, 1987
- Germain C., Girault L., Aubreton J., Catherinot A., *Appl. Surf. Sci.*, 69, 359, 1993
- Gheeraert E., *Dossier pour la Science*, 63, Avril-Juin 2002

- Glasier G.F., Filfil R., Pacey P.D., *Carbon*, 39, 497, 2001
- Glasier G.F., Pacey P.D., *Carbon*, 39, 15, 2001
- Gicquel A., *Rapport de fin de contrat SGDN*, n°8/SGDN/STS/VST/7, 1989
- Gicquel A., Hassouni K., Farhat S., Breton Y., Scott. C.D., Lefebvre M., Pealat M., *Diamond Relat. Mater.*, 3, 581, 1994
- Gicquel A., Hassouni K., Breton Y., Chenevier M., Cubertafon J.C., *Diamond Relat. Mater.*, 5, 366, 1996
- Gildenblat G.Sh., Grot S.A., Wronski C.R., Badzian A.R, Badzian T., Messier R., *Proc.of the Diamond Technology Initiative Symposium*, Th3, 1998
- Glumac N.G., Goodwin D.G., *Mater. Lett.*, 18, 119, 1993
- Golecki I., Morris R.C., Narasimhan D., Clements N., *Proc. of 19th Annual Conf. on Composites, Advanced Ceramics, Materials and Structures, Cocoa Beach, ed. American Ceramic Society*, 315, 1995
- Goodwin D.G., Butler J.E., *Handbook of Industrial Diamonds and Diamonds Films, ed. Prelas M.A., Popvici G. ad Bigelow L.K., New York : Marcel Dekker*, chapter 11, 1997
- Graebner J.E., J.R. Hartnett, R.P. Miller, *Appl. Phys. Lett.*, 64, 2549, 1994
- Grisdale R.O., *J. Appl. Phys.*, 24, 1082, 1953
- Gruen D.M., Zuiker C.D., Krauss A.R., Pan X., *J. Vac. Sci. Technol.*, A 13, 1628, 1995
- Hall C., *Dossier pour la Science*, 68, Avril-Juin 2002
- Hannay J.B., *Proc. Roy. Soc. London*, 30, 450, 1880
- Hanneman R.B., Strong H.M., Burdy E.P., *Science*, 155, 995, 1967
- Hanssen L.D., Carrington W.A., Butler J.E., Snail K.A., *Mater. Lett.*, 7, 289, 1988
- Harris S.J., *Appl. Phys. Lett.*, 56, 2298, 1990
- Harris S.J., Weimer A.M., *Thin Solid Films*, 212, 201, 1992
- Harvey R., *Mass Spectrometry and Chemical Kinetics, ed. J.H. Beynon and M.L. McGlashan (Heyden)*, 141, 1982.
- Hassouni K., Gicquel A., Capitelli M., Loureiro J., *Plasmas Sources Sci. Technol.*, 8, 494, 1999
- Hassouni K., Leroy O. Farhat S., Gicquel A., *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 18, 325, 1998
- Haubner R., Lux B., *Diamond.Relat. Mat.*, 2, 1277, 1993
- Hergt R., Pieffer H., *Phys. State Solid. (A)*, 92, K89, 1985
- Hidaka Y., Nakamura T., Miyauchi A., Shiraishi T., Kawano H., *Int. J. Chem. Kinet.*, 21, 643 1989
- Hirt T.J., Palmer H.B., *Carbon*, 1, 65, 1963
- Hong T.M., Chen S.H., Chiou Y.S., Chen C.F., *Appl. Phys. Lett.*, 67, 15, 1995
- Hsu W.L., McMaster M.C., Coltrin M.E., Sandy D.S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 2231, 1994
- Hsu W.L., Tung D.M., *Rev. Sci. Instrum.*, 63, 4138, 1992
- Hüttinger K.J., Merdes W.F., *Carbon*, 30, 883, 1992
- Iijima S., *Nature*, 56, 354, 1991
- Inspektor A., Bauer C.E., Oles E.J., *Surf. Coat. Technol.*, 68/69, 359, 1994
- Itoh K. , Matsumoto O., *Thin Solid Films*, 316, 18, 1998

- Jiang X., Klages C.P., Rösler M., Zachai R., Hartweg M., Füsser H.J., *Appl. Phys. A*, 57, 483, 1993
- Johnson C.E., Weimer W.A., Cerio F.M., *J. Mater. Res.*, 1427, 1992
- Kamo M., Sato Y., Matsumoto S., Setaka N., *J. Cryst. Growth*, 62, 642, 1983
- Kern R.D., Xie K., *Prog. Energy Combust. Sci.*, 17, 191, 1991
- Kobashi K., Nishimura K., Kawate Y., Horiuchi T., *Phys. Rev. B*, 38, 4067, 1988
- Kondoh E., Ohta T., Mitomo T., Ohtsuka K., *Diamond Relat. Mat.*, 3, 170, 1994
- Kotlensky W.V., *Chemistry and Physics of Carbon*, ed. Walker Jr P.L., New York :Dekker, 9, 174, 1973
- Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., *Nature*, 318, 162, 1985
- Lachter A., Trinquecoste, Delhaès P., *Carbon*, 23, 111, 1985
- Lahres M., Jorgensen G., *Surf. Coat. Technol.*, 96, 198, 1997
- Lavenac J., *Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I*, n° 2274, 2000
- Lavoisier A., *Mémoire de l'Académie des Sciences*, 564, 1772
- Levin R.D., Lias S.G., *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand.*, 71, 1982
- Leeds S.M., *PhD. Thesis, Bristol*, 1999
- Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R.D., Mallard W.G., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, suppl. 1, 1988
- Lieberman M.L., Pierson H.O., *Carbon*, 12 (3), 233, 1974
- Liou Y., Ma Y.R., *Diamond Relat. Mater.*, 3, 573, 1994
- Loll P., *Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux I*, 1976
- Loll P., Delhaès P., Pacault A., Pierre A., *Carbon*, 15, 383, 1977
- Löwe A.G., Hartlieb A.T., Brand J., Atakan B., Kohse-Höinghaus K., *Combust. Flame*, 118, 37, 1999
- Lucas P., Marchand A., *Carbon*, 28, 207, 1990
- Machlin E.S., *J. Mater. Res.*, 3, 958, 1988
- Manion J.A., Louw R., *J. Phys. Chem.*, 93, 3563, 1989
- Marcus B., Mermoux M., Vinet F., Campargue A., Chenevier M., *Surf. Coat. Technol.*, 47, 1-3, 608, 1991
- Marinov N.M., Pitz W.J., Westbrook C.K., Castaldi M.J., Senkan S.M., *Combust. Sci. Tech.*, 116-117, 211, 1996
- Martin L.R., Hill M.W., *J. Mater. Sci. Lett.*, 9, 621, 1990
- Matsui Y., Yuuki A., Sahara M., Hirose Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, 1718, 1989
- Matsumoto S., *J. Mater. Sci.*, 4, 600, 1985
- Matsumoto S., Katagiri T., *Thin Solid Films*, 146, 283, 1987
- Matsumoto S., Sato Y., Kamo M., Setaka N. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21, 2183, 1982 (a)
- Matsumoto S., Sato Y., Kamo M., Tsutumi M., Steka N., *J. Mater. Sci.*, 17, 3106, 1982 (b)
- Mc Allister, P., Hendricks J.F., Wolf E.E., *Carbon*, 28, 579, 1990
- Mc Allister, P., Wolf E.E., *Carbon*, 30, 189, 1992
- Met C., *communication personnelle*, 2002
- Meyer D.E., Dillon R.O., Woolham J.A., *J. Vac. Sci. Technol.*, 7, 2325, 1989

- Miller J.A., 26th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 461, 1996
- Miller J.A., Mellius C.F., *Combust. Flame*, 91, 21, 1992
- Miyake S., Chen W., Hoshino A., Arata Y., *Trans. JWRI*, 17, 323, 1988
- Moissan H., *Compte-Rendus de l'Académie des Sciences*, 118, 320, 1894
- Mollart T.P., Lewis K.L., *Diamond Relat. Mater.*, 8, 236, 1999
- Morisson Jr. P.W., Glass J.T., *Properties and Growth of Diamond*, ed. Davies G., London: INSPEC, 380, 1994
- Moustakas T.D., *Solid State Ionics*, 32133, 861, 1989
- Moustakas T.D., *Proc. of 20th Conf. on the Physics of Semiconductors*, ed. Anastassakis E.M. and Joamopoulos J.D., World Scientific, Teaneck, 320, 1990
- Moustakas T.D., Dismukes J.P., L. Ye, K.R. Walton, Tiedje J.T., *Proc. of 10th Intern. Conf. CVD, Honolulu, Electrochemical Society, Pennington*, 1164, 1987
- Moustakas T.D., Buckley R.G., *Physics and Application of Amorphous Semiconductors*, World Scientific, Teaneck, 108, 1990
- Mucha J.A., Flamm D.L., Ibboston D.E., *J. Appl. Phys.*, 65, 3448, 1990
- Murakawa N., Takeuchi S., *Surf. Coat. Technol.*, 49, 359, 1991
- Muranaka Y., Yamashita H., Sato K., Miyadera H., *J. Appl. Phys.*, 67, 6247, 1990
- Murphy D.B., Carroll R.W., *Carbon*, 30, 47, 1992
- Nishimura K., Kabashi K., *Diamond Relat. Mater.*, 8, 816, 1993
- NIST, *NIST Standard Reference Database Number 69*, webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html, 2002
- Oberlin A., *Carbon*, 22, 521, 1984
- Oberlin A., *Carbon*, 40, 7, 2002
- Park H.S., Choi W.C., Kang H.S., Han W.S., Kim K.S., *Struct. Carbons Annu. Conf. Mater. Technol.*, 235, 1992
- Park H.S., Choi W.C., Kim K.S., *Journal of Advanced Materials*, 34, 1995
- Peeters J., Mahnen G., 14th Symp. (Int.) on Combustion, The combustion Institute, Pittsburgh, 133, 1973
- Perrin J., Schmitt J., *Réactivité dans les plasmas, Applications aux laser et au traitement de surface*, Editions de Physique, école d'été Aussois, 16-27 Août 1983, 91.
- Pertel R., *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys.*, 16, 39, 1975
- Petherbridge J., May P.W., Pearce S.R.J., Rosser K.N., Ashfold M.N.R., *Diamond Relat. Mater.*, 10, 393, 2001
- Pierson H.O., Lieberman M.L., *Carbon*, 13, 159, 1975
- Rats D., *Thèse de Doctorat, Université d'Orléans*, 1995
- Rats D., Vandenbulcke L., Herbin R., Bou P., Beny C., *Diamond Relat. Mater.*, 4, 207, 1995
- Rats D., Vandenbulcke L., Herbin R., Benoit R., Erre R., Serrin V., Sevely J., *Thin Solid Films*, 270, 177, 1995
- Ravi K.V., Lantrasse M.I., *Proceedings of the 1st Int. Symp. On Diamond and Diamond-Like Films*, ed. Dismukes J.P., Prudes A.J., Meyerson B.S., Moustakas T.D., Spear K.E., Ravi K.V. and Yoder M., The Electrochemical Society, Pennington, 89/12, 24, 1989

- Rego C.A, Tsang R.S., May P.W., Ashfold M.N.R., Rosser K.N., *J. Appl. Phys.*, 79, 7264, 1996
- Rego C.A., May P.W., Henderson C.R., Ashfold M.N.R., Rosser K.N., Everitt N.M., *Advances in New Diamond Science and Technology*, 485, 1994
- Reisse G., *Thin Solid Films*, 72, 19, 1980
- Rensberger K.J., Jeffries J.B., Copeland R.A., Kohse-Höinghaus K., Wise M.L., Crosley D.R., *Appl. Opt.*, 28, 3556, 1989
- Renoue A., *L'Usine Nouvelle*, 2611, octobre 1997
- Reuge N., *Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I*, 2002
- Sawabe A., Inuzuka T., *Appl. Phys. Lett.*, 46, 146, 1985
- Saint Onge L., Moisan M., *Plasma Chem. and Plasma Processing*, 14, 87, 1994
- Saito Y., Matsuda S., Nogita S., *J. Mater. Sci. Lett.*, 5, 565, 1986
- Savvide N., *Thin Solid Films*, 13, 13, 1988
- Senkan S., Castaldi M., *Combust. Flame*, 107, 141, 1996
- Setaka N., *J. Mater. Sci.*, 4, 664, 1989
- Shapiro A.H., *Dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flows*, New-York, Runlod press, 1953
- Shen C.H., *Surf. Coat. Technol.*, 86/87, 672, 1996
- Silva F., Gicquel A., Tardieu A., Cledat P., Chauveau Th., *Diamond Relat. Mater.*, 5, 338, 1996
- Spear K.E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 171, 1989
- Stearns C.A., Kohl F.J., Fryburg G.C., Miller R.A., *10th Materials Research Symposium on Characterization of High Temperature Vapors and Gases*, NBS Special Publication 561, vol.1, 303, 1979
- Stein S.E., Walker J.A., Suryan M.M., Fahr A., *23rd Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh*, 85, 1990
- Stiegler J., Lang T., Nygard-Ferguson M., Von Kaenel Y., Blank E., *Diamond Relat. Mater.*, 5, 226, 1996
- Stinton D.P., Besman T.M., Martin W.M., Starr T.L., Curtain W.L., *Mat. Res. Symp. Proc.*, 365, 317, 1995
- Suzuki H., Matsubara H., Horie N., *Futai Oyaobi Funtain Yakin*, 33, 281, 1986
- Suzuki H., Sawabe A., Yasuda H., Inuzuka T., *Appl. Phys. Lett.*, 50, 728, 1987
- Tennant S., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 87, 123, 1797
- Tesner P.A., *7th Symposium Combustion*, Academic Press, Butterworths, Scientific Pulications, 546, 1959
- Tesner P.A., *Chemistry and Physics of Carbon*, éd. Walker Jr P.L., New York :Dekker, vol. 19, 65, 1984
- Thomas L., Cinelli M.J., Lauberteau J.L., Aubreton J., Catherinot A., *Diamond Relat. Mat.*, 3, 560, 1994
- Tsang W., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 887, 1988
- Tsang W., Hampson R.F., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 15, 1087, 1986
- Vaidyaraman S., Lackey W.J., Agrewal P.K., Freeman G.B., *Carbon*, 33, 1211, 1995 (a)

- Vaidyaraman S., Lackey W.J., Freeman G.B., Agrewal P.K., Langman M.D., *J. Mater. Res.*, 10, 1469, 1995 (b)
- Van Der Drift A., *Philips Res. Rpts.*, 20, 267, 1967
- Vandenbulcke L. Bou P., Moreau G., *Proc. of the 1st Int. Symp. on Diamond-Like Films*, ed. Dismukes J.P., Purdes A.J., Meyer B.S., Moustakas T.D., Spear K.E., Ravi K.V., Yoder M., *The Electrochem. Soc., Pennington, N.J., USA*, 594, 1989
- Vandenbulcke L. Bou P., Herbin R., Cholet V., Beny C., *J. Phys. V*, C5, 50, 177, 1989
- Vandenbulcke L. Bou P., Moreau G., *J. Electrochem. Soc.*, 138, 2985, 1991
- Vandenbulcke L., De Barros M.I., *Surf. Coat. Technol.*, 146-147, 417, 2001
- Vandenbulcke L., Rats D., De Barros M.I., Benoît R., Erre R., Andreazza P., *Appl. Phys. Lett.*, 72, 501, 1998
- Vandenbulcke L., Rats D., Herbin R., *Matt. Lett.*, 27, 77, 1996
- Vandooren J., Peeters J., Van Tiggelen P.J., *15th Symp. (Int.) on Combustion*, *The Combustion Institute, Pittsburgh*, 745, 1975
- Vincitore A.M., Senkan A.M., *Combust. Sci Tech.*, 130, 230, 1997
- Vincitore A.M., Senkan A.M., *Combust. Flame*, 114, 259, 1998
- Vietzke E., Philipps V., Flaskamp K., Koidl P., Wild C., *Surf. Coat. Technol.*, 47, 156, 1991
- Von Engel A., *Ionized Gases*, *Calendron Press*, 1965
- Von Bolton W., *Z. Elektrochem.*, 17, 971, 1911
- Walch S.P., *J. Chem. Phys.*, 110, 8544, 1995
- Watson J.T., *Introduction to Mass Spectrometry*, ed. Lippincott-Raven, *Philadelphia*, 1997
- Warnatz J., *Combustion and Chemistry*, ed. Gardiner W.C., *Springer-Verlag*, chapter 5, 1984
- Wei J., Kawarada H., Suzuki J. Hiraki A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, L1483, 1990
- Weismantel C., Bewilogua K., Dietrich D., Erler H.J., Hinnenberg H.J., Klose S., Nowick W., Reisse G., *Thin Solid Films*, 72, 19, 1980
- Westmoreland P.R., Howard J.B., Longwell J.B., *21st Symp. (Int.) on Combustion*, *The Combustion Institute, Pittsburgh*, 773, 1986
- Westmoreland P.R., Dean A.M., Howard J.B., Longwell J.P., *J. Phys. Chem.*, 93, 8171, 1989
- Williams G.J., Wilkins R.G., *Combust. Flame*, 21, 325, 1973
- Wu C.H., Kern R.D., *J. Phys. Chem.*, 91, 6291, 1987
- Yarbrough N.A., Tamkala K., Debroy T., *J. Mater. Sci.*, 7, 379, 1992
- Yashiki T., Nakamura T., Fujimori N., Nakai T., *Surf. Coat. Technol.*, 52, 81, 1992

Annexe

Conditions d'analyse des espèces

Annexe – Conditions d'analyse des espèces

Nous avons regroupé dans cette annexe les valeurs adoptées pour l'énergie des électrons dans la source du spectromètre pour la détection de chaque espèce. Nous présentons également les valeurs des potentiels d'ionisation expérimentaux, $PI_{exp.}$, et ceux de la littérature, $PI_{litt.}$, pour chaque espèce. De même pour les potentiels d'apparition, $PA_{exp.}$ et $PA_{litt.}$, pour la formation des ions par fragmentation d'une masse supérieure. Pour l'ensemble des espèces un bon accord a été trouvé entre les valeurs expérimentales et celles de la littérature (Franklin *et al.*, 1969 ; Levin *et al.*, 1982 ; Lias *et al.* 1988 et celles disponibles sur le site web de NIST, 2002). Les éventuelles corrections destinées à déduire le signal d'une espèce de même masse ou de la contribution isotopique d'une espèce de masse inférieure sont également indiquées dans les tableaux. L'identification des espèces à partir des masses détectées a pu être faite grâce à la comparaison des Potentiels d'Ionisation expérimentaux ($PI_{exp.}$) et ceux données dans la littérature ($PI_{litt.}$). Le nom des espèces les plus probables présentes dans le milieu réactionnel est noté en gras.

L'ensemble des espèces majoritaires (H_2 , CH_4 , C_2H_2 , H_2O , CO , CO_2 et Ar) est étudié à 19,4 eV. Cette énergie peut conduire à des fragmentations au sein de la source d'ionisation. Cependant, ces dernières n'entraînent pas d'erreur sur ces espèces car la calibration est effectuée directement à cette énergie par des mélanges étalons et avec des réglages du spectromètre de masse identiques à ceux utilisés lors des études au sein du milieu réactif.

Il ne nous a pas été possible de doser séparément l'atome O et le méthane dans nos milieux réactifs contrairement aux études de flammes pauvres et stœchiométriques où ces deux espèces peuvent être différenciées spatialement entre le front de flamme et la zone de postcombustion.

Les premiers tableaux (de A-1 à A-4) présentent les espèces détectées dans les plasmas micro-onde et l'énergie des électrons pour l'analyse, E_e . En ce qui concerne l'étude des précurseurs pyrocarbones, les espèces dites lourdes à partir de $M=56 \text{ g.mol}^{-1}$ sont

regroupées dans les tableaux A-5 à A-8. En-dessous de cette masse, les espèces et les conditions sont communes à la première étude.

1. Espèces présentes lors de l'étude en PACVD

Hydrocarbures en C_1

Les espèces observées sont CH_4 , CH_3 . L'atome O est présenté dans les corrections pour une masse de 16 g.mol^{-1} . Mais, il n'est pas possible de séparer l'oxygène atomique et le méthane dans notre système.

Hydrocarbures en C_2

Nous n'avons pu observer que C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6

Hydrocarbures en C_3

Les espèces présentes en quantités suffisantes pour être analysées sont C_3H_3 , C_3H_4 , C_3H_5 et C_3H_6 . C_3H_3 observé est le radical propargyle, Pour C_3H_4 , l'espèce considérée serait plutôt linéaire même si le potentiel d'ionisation du cyclopropène est proche de ceux de l'allène et du propyne. Ces derniers sont plus stables que l'espèce cyclique, les chaleurs de formation respectives sont 192, 187 et 277 kJ.mol^{-1} . Le pic à la masse 42 a été attribué au propène.

Hydrocarbures en C_4

Nous avons pu observer les masses 50 et 52 correspondant à C_4H_2 (diacétylène) et C_4H_4 respectivement. La molécule C_4H_4 observée est sous forme linéaire à défaut d'être cyclique de par son potentiel d'ionisation. La forme linéaire la plus probable étant le vinylacétylène. Aucun radical alkyle C_4 n'a été observé autre que des fragments issus d'espèces plus lourdes.

Hydrocarbures lourds (supérieurs à C_4)

Aucun hydrocarbure en C_5 n'a pu être observé. Des espèces en C_6 , C_7 et C_8 ont pu être analysées : C_6H_2 , C_6H_4 , C_6H_5 , C_6H_6 , C_7H_8 , C_8H_2 et C_8H_6 .

La masse 74 correspondant à C_6H_2 a été attribuée à l'hexatriyne ayant pour formule semi développée $CH \equiv C - C \equiv C - C \equiv CH$. C_6H_4 correspond au 3-hexène-1,5-diyne qui est

un linéaire : $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH}$. C_6H_5 correspond au radical phényl. La masse 78, C_6H_6 , a été attribuée principalement au benzène même si différencier les espèces cycliques des linéaires n'est pas possible sur la seule base de la mesure du potentiel d'ionisation. La masse 92 a été considérée comme étant le toluène même si il peut subsister un doute malgré des potentiels d'ionisation peu différents entre la littérature et l'expérience. Nous avons identifié la masse 98 comme étant un C_8H_2 linéaire. L'espèce la plus lourde observée, masse 102, a été attribuée au phénylacétylène.

Espèce	Masse (g.mol ⁻¹)	PI, PA (eV)	Ee (eV)	Correction
H	1	$PI_{exp.}=13,3$ $PA_{exp.}=19,3$ $PI_{litt.}=13,1$ $H_2 \rightarrow H^+$ $PA_{litt.}=17,3$ $H_2O \rightarrow H^+$ $PA_{litt.}=19,6$	16,0	
H ₂	2	$PI_{exp.}=15,45$ $PI_{litt.}=15,40$	19,4	
CH ₃	15	$PI_{exp.}=9,9$ $PA_{exp.}=14,6$ $PI_{litt.}=9,9$ $CH_4 \rightarrow CH_3^+$ $PA_{litt.}=14,3$	12,0	
CH ₄	16	$PI_{exp.}=13,5$ CH_4 $PI_{litt.}=12,5$ O $PI_{litt.}=13,62-14,04$	19,4	O ¹³ CH ₃
OH	17	$PI_{exp.}=13,2$ $PA_{exp.}=18,9$ $PI_{litt.}=13,0$ $H_2O \rightarrow OH^+$ $PA_{litt.}=18,3$	16,0	¹³ CH ₄
H ₂ O	18	$PI_{exp.}=12,8$ $PI_{litt.}=12,6$	19,4	
C ₂ H ₂	26	$PI_{exp.}=11,4$ $PI_{litt.}=11,4$	19,4	
C ₂ H ₄	28	$PI_{exp.}=10,5$ Ethylène $PI_{litt.}=10,5$	12	
CO	28	$PI_{exp.}=13,5$ Oxyde de carbone $PI_{litt.}=14,0$	19,4	C ₂ H ₄

Tableau A-1. Conditions d'analyse et d'identification des espèces.

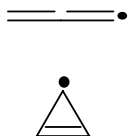
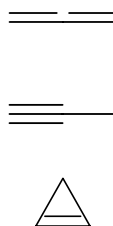
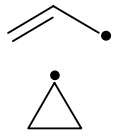
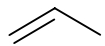
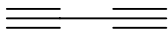
Espèce	Masse (g.mol ⁻¹)	PI, PA (eV)	Formules	Ee (eV)	Correction
C ₂ H ₆	30	PI _{exp.} =11,3 Ethane PI _{litt.} =11,5 CH ₂ O PI _{litt.} =10,9		14	CH ₂ O
C ₃ H ₃	39	PI _{exp.} =9,0 PA _{exp.} =12,0 Radical propargyle PI _{litt.} =8,68 Radical cyclopropényle PI _{litt.} =6,6 C ₃ H ₆ → C ₃ H ₃ ⁺ PA _{litt.} =11,35 C ₃ H ₄ → C ₃ H ₃ ⁺ PA _{litt.} =12,0		11,4	
C ₃ H ₄	40	PI _{exp.} =10,6 Allène PI _{litt.} =9,69 Propyne PI _{litt.} =10,36 Cyclopropène PI _{litt.} =9,67		14	¹³ CC ₃ H ₃
Ar	40	PI _{exp.} =15,8 PI _{litt.} =15,8		19,4	
C ₃ H ₅	41	PI _{exp.} =9,0 PA _{exp.} =12,2 Radical allyle PI _{litt.} =8,13 Radical cyclopropyle PI _{litt.} =8,18 C ₃ H ₆ → C ₃ H ₅ ⁺ PA _{litt.} =12,1 1-C ₄ H ₈ → C ₃ H ₅ ⁺ PA _{litt.} =11,7		11,4	¹³ CC ₃ H ₄
C ₃ H ₆	42	PI=10,3 Propène PI _{litt.} =9,8		14,0	¹³ CC ₃ H ₅
C ₄ H ₂	50	PI _{exp.} =10,7 Diacétylène PI _{litt.} =10,18		17,0	

Tableau A-2. Conditions d'analyse et d'identification des espèces.

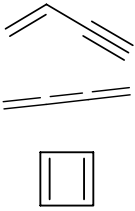
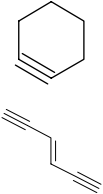
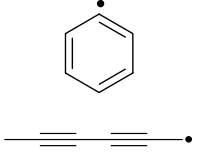
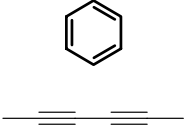
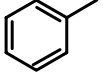
Espèce	Masse (g.mol ⁻¹)	PI, PA (exp.V)	Formules	Ee. (eV)	Correction
C ₄ H ₄	52	PI _{exp.} =10,0 Vinylacétylène PI _{litt.} =9,58 Butatriène PI _{litt.} =9,15 Cyclique PI _{litt.} =8,15		17,0	¹³ CC ₄ H ₃
C ₆ H ₂	74	PI _{exp.} =10,4 Hexatriyne PI _{litt.} =9,50		13,0	
C ₆ H ₄	76	PI _{exp.} =9,7 Benzyne PI _{litt.} =8,6 3-hexène-1,5-diyne PI _{litt.} =9,1		13,0	
C ₆ H ₅	77	PI _{exp.} =10,5 PA _{exp.} =14,5 Phényle PI _{litt.} =8,1 linéaire PI _{litt.} =10,16		13,0	¹³ CC ₆ H ₄
C ₆ H ₆	78	PI _{exp.} =10,4 Benzène PI _{litt.} =9,25 Linéaires PI _{litt.} =8,50-9,90		13,0	¹³ CC ₆ H ₅
C ₇ H ₈	92	PI _{exp.} =9,4 Toluène PI _{litt.} =8,82		19,4	

Tableau A-3. Conditions d'analyse et d'identification des espèces.

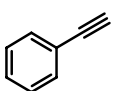
Espèce	Masse (g.mol ⁻¹)	PI, PA (exp.V)	Formules	Ee. (eV)	Correction
C ₈ H ₂	98	PI _{exp.} =9,8 C₈H₂ linéaire PI _{litt.} =9,09 C ₇ H ₁₄ linéaire PI _{litt.} =8,2-9,4 Méthylcyclohexane PI _{litt.} =9,97	 	19,4	
C ₈ H ₆	102	PI _{exp.} =9,4 Phénylacétylène I _{litt.} =8,95 Linéaire PI _{litt.} =8,60		19,4	

Tableau A-4. Conditions d'analyse et d'identification des espèces.

2. Espèces présentes lors de l'étude des pyrocarbones

Un grand nombre des espèces « légères » détectées et identifiées précédemment lors de notre travail dans les plasmas micro-onde a également été détecté dans cette étude mis à part l'ensemble des espèces radicalaires et atomiques ($H^\bullet$, $C_3H_3^\bullet$, $C_3H_5^\bullet$, $C_6H_5^\bullet$) sauf pour le radical méthyle qui a pu être détecté dans des conditions de très faible temps de séjour à 1000°C uniquement. Sur les espèces communes, quelques remarques peuvent être faites. Pour l'ensemble, les mêmes précautions et conditions d'analyse que lors de l'étude dans les plasmas sont prises. Nous avons tenu compte des processus de fragmentation principalement pour C_3H_8 et C_3H_6 qui conduisent à la formation de fragments C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6 , C_3H_3 , C_3H_4 , C_3H_5 , C_3H_6 , C_3H_7 . Après correction des diverses contributions, certains signaux, en particulier pour les masses impaires, ne sont composés que d'espèces issues+ de fragmentations et ne correspondent donc pas à des espèces radicalaires en C_2 et C_3 . Aucun autre radical n'a été mis en évidence spécifiquement dans cette étude, que ce soit des C_2 ou des C_4 . Néanmoins, des espèces stables supplémentaires ont pu être détectées avec des masses de 40, 44, 57, 66 et 68 correspondant à l'argon (injecté dans la réacteur), C_3H_8 (le propane réactif), C_4H_8 , C_5H_6 et C_5H_8 respectivement.

L'identification de C_4H_8 ne semble pas possible au vu des $PI_{litt.}$ proches pour le 1-butène, le 2-butène et l'iso-butène avec respectivement 9,58, 9,1 et 9,24. Seul le cyclobutane peut être exclu car son potentiel d'ionisation est de l'ordre de 9,9. Les signaux des hydrocarbures en C_5 ont été attribués au cyclopentadiène pour C_5H_6 et au diène pour C_5H_8 . Néanmoins, les potentiels d'ionisation des isomères de ces espèces ne sont pas suffisamment différents pour pouvoir les distinguer correctement.

Les hydrocarbures lourds (supérieurs à C_6) ont pu être détectés jusqu'à la masse 228 g.mol⁻¹. Beaucoup d'isomères existent pour un grand nombre d'entre eux. Nous avons présenté ici ceux qui étaient les plus probablement présents. Ces tentatives d'identification restent incertaines, les potentiels d'ionisation de ces isomères n'étant que peu différents. Pour ces espèces lourdes, nous n'avons pas mis en évidence la présence de C_6H_2 ou bien encore de C_6H_5 comme espèce présente dans le faisceau moléculaire, elles étaient issues de processus de fragmentation ou en de trop faibles quantités pour être analysées dans nos conditions expérimentales.

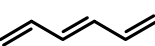
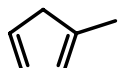
Formule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Ee (eV)	Nom des espèces possibles	P.I. ^{exp.} (eV)	P.I. ^{litt.} (eV)	Formule développée
C ₄ H ₆	54	12	1,3-butadiène	8,8	9,1	
			1,2-butadiène		9-9,3	
			1-butyne		10,2	
			2-butyne		9,6	
			cyclobutène		9,4	
C ₄ H ₈	56	11,0	1-Butène 2-Butène iso-butène	9,1	9,6 9,1 9,2	
C ₅ H ₆	66	12,0	Linéaires Cyclopentadiène	8,9	8,88-9,23 8,56	
C ₅ H ₈	68	12,0	Diènes Alcynes Cycle en C ₅	8,5	8,59-9,-62 9,44-10,05 9,01	
C ₆ H ₆	78	13,0	Benzène	10,4	9,24	
C ₆ H ₈	80	13,0	1,3-cyclohexadiène	9,4	8,8	
			1,4-cyclohexadiène		8,8	
			1,3,5 hexatriène (E)		8,3	
			1,3,5,hexatriène (Z)		8,3	
			1-méthyle-1,3cyclopentadiène		8,4	
C ₇ H ₈	92	19,4	Toluène	9,4	8,83	

Tableau A-5. Conditions d'analyse et d'identification des espèces.

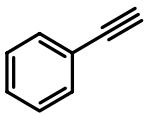
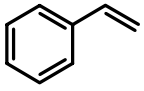
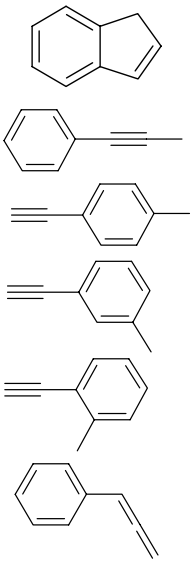
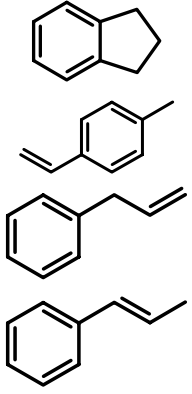
Formule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Ee (eV)	Nom des espèces possibles	P.I. ^{exp.} (eV)	P.I. ^{litt.} (eV)	Formule développée
C ₈ H ₆	102	19,4	Phénylacétylène	9,4	8,95	
C ₈ H ₈	104	19,4	Styrène	9,5	8,46	
C ₉ H ₈	116	19,4	Indène 1-propynyl benzène 1-éthynyl 4-méthyl benzène 3-méthylphénylacétylène 2-méthylphénylacétylène 1,2-propadienyl benzène	8,4	8,15 8,4 8,5 8,6 8,6 8,3	
C ₉ H ₁₀	118	19,4	Indane 1-éthényl 4-méthyl benzène 2-propanyl benzène (Z) phényl propène	8,5	8,46-9,05 8,1 8,15 7,84-8,32	

Tableau A-6. Conditions d'analyse et d'identification des espèces.

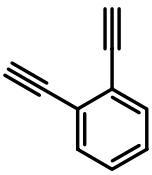
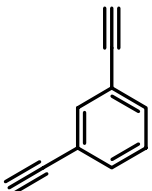
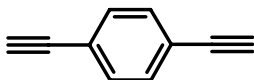
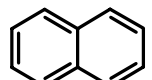
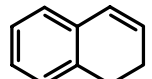
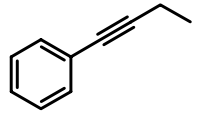
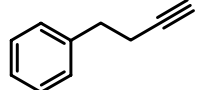
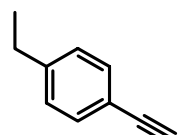
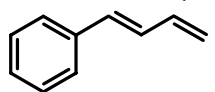
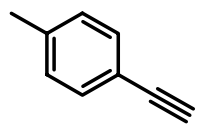
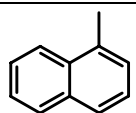
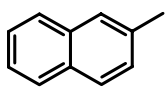
Formule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Ee (eV)	Nom des espèces possibles	P.I. ^{exp.} (eV)	P.I. ^{litt.} (eV)	Formule développée
C ₁₀ H ₆	126	19,4	1,2-diéthynylbenzène	9,0	8,69	
			1,3-diéthynylbenzène		8,82	
			1,4-diéthynylbenzène		8,58	
C ₁₀ H ₈	128	19,4	Naphtalène	8,4	8,15	
C ₁₀ H ₁₀	130	19,4	1,2-dihydronaphtalène	8,0	8,15	
			1-butynylbenzène		8,33	
			3-butynylbenzène		8,5	
			1-ethyl 4-éthynylbenzène		8,42	
			1,3-butadiène 1-phényl		7,95-8,06	
			1-méthyl 4-(1-propynyl)-benzène		8,13	
C ₁₁ H ₁₀	142	19,4	1-méthylnaphtalène	8,0	7,91	
			2-méthylnaphtalène		7,91	

Tableau A-7. Conditions d'analyse et d'identification des espèces.

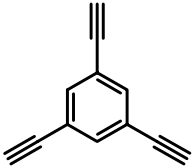
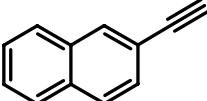
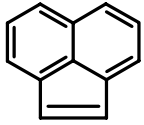
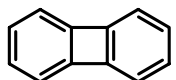
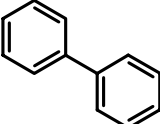
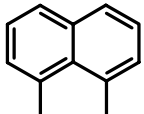
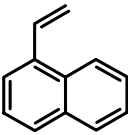
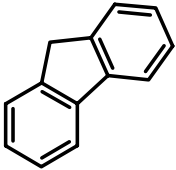
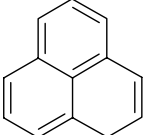
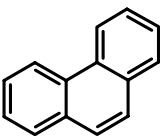
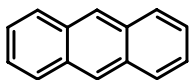
Formule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Ee (eV)	Nom des espèces possibles	P.I. _{e xp.} (eV)	P.I. _{litt.} (eV)	Formule développée
C ₁₂ H ₆	150	19,4	1,3,5-triéthynylbenzène	9,10	8,86	
C ₁₂ H ₈	152	19,4	2-éthynylnaphtalène	8,35	8,11	
			acénaphtylène		8,12	
			biphénylane		7,58	
C ₁₂ H ₁₀	154	19,4	Biphényl	8,5	8,16	
			Acénaphtène		7,75	
			1-éthynylnaphtalène		7,8	
C ₁₃ H ₁₀	166	19,4	1H-phénalène	8,3	?	
			Fluorène		7,91	
C ₁₄ H ₁₀	178	19,4	Phénanthrène	8,2	7,89	
			Anthracène		7,44	

Tableau A-8. Conditions d'analyse et d'identification des espèces.

Formule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Ee (eV)	Nom des espèces possibles	P.I. ^{exp.} (eV)	P.I. ^{litt.} (eV)	Formule développée
C ₁₅ H ₁₀	190	19,4	4H-cyclopenta[def]phénanthrène	8,3	7,4	
C ₁₆ H ₁₂	204	19,4	2-phénylnaphtalène 1-phénylnaphtalène 9,10-bis-méthylène-naphtalène 1,8-di-1-propynylnaphtalène 9-éthynylantracène 1,8-diéthynylbiphénylène	8,0	7,75 7,6–8,0 7,48 ? 7,47	
C ₁₇ H ₁₂	216	19,4	Benzophénalène Benzo[b]fluorène	8,5	?	
C ₁₈ H ₁₂	228	19,4	Chrysène Benzo[a]anthracène	8,3	7,0 7,41	

Tableau A-9. Conditions d'analyse et d'identification des espèces.

RESUME

L'optimisation des procédés CVD et CVI, en vue d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer leur qualité, nécessite une bonne connaissance de la nature et de la concentration des espèces présentes en phase gazeuse. Deux types de dépôts de carbone ont été considérés au cours de ce travail : les films diamant obtenus à partir de phases gazeuses activées par plasma micro-onde et les pyrocarbones (laminaires lisses et rugueux) issus de la pyrolyse du propane. La spectrométrie de masse avec prélèvement par faisceau moléculaire a été utilisée pour l'analyse des espèces présentes : atomes, radicaux et molécules. L'influence de la composition du mélange réactif (en PACVD), du débit total et de la présence de surfaces solides ou poreuses sur les espèces gazeuses a été particulièrement étudiée pour identifier les précurseurs des films diamant et des pyrocarbones.

Mots-clés : PACVD, CVI, Diamant, Pyrocarbones, Précurseurs gazeux, Spectrométrie de masse, faisceau moléculaire.

ABSTRACT

The study of the chemical species (type, concentration, ...) involved in CVD and CVI processes is important to optimize growth mechanisms and deposits types. In this work, two types of carbon deposits have been studied: i) diamond films formed from a gas phase activated by a microwave plasma and ii) pyrocarbons (smooth laminar and rough laminar) obtained from propane pyrolysis. Analyses of the large number of gaseous species: atoms, radicals, molecules have been performed by the molecular beam - mass spectrometry technique. The results have been used to identify the species involved in the deposition mechanisms. The influence of the main parameters: initial composition (in the PACVD study), total flow-rate and solid or porous substrates effects on the gas phase composition have been considered to identify the diamond films and pyrocarbons precursors.

Keywords : PACVD, CVI, Diamond, Pyrocarbons, Precursors, Molecular Beam Mass Spectrometry.