



HAL
open science

ANALYSES ET COMPORTEMENTS DES PARTICULES CREEES DANS UN PLASMA RADIOFREQUENCE BASSE PRESSION EN MELANGE METHANE/AZOTE.

Jérémy Pereira

► **To cite this version:**

Jérémy Pereira. ANALYSES ET COMPORTEMENTS DES PARTICULES CREEES DANS UN PLASMA RADIOFREQUENCE BASSE PRESSION EN MELANGE METHANE/AZOTE.. Physique [physics]. Université d'Orléans, 2007. Français. NNT : . tel-00447521

HAL Id: tel-00447521

<https://theses.hal.science/tel-00447521>

Submitted on 15 Jan 2010

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.



UNIVERSITE D'ORLEANS

**THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE D'ORLEANS
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS**

Discipline : Physique des Plasmas

par

PEREIRA Jérémy

**Analyses et comportements de particules créées dans un
plasma radiofréquence basse pression en mélange
méthane/azote.**

Soutenu le 07 Novembre 2007

MEMBRES DU JURY :

- | | |
|--|---------------------------|
| - M. Guy CERNOGORA, Professeur des Universités, Université de Versailles | <i>Président</i> |
| - Mme Agnès GRANIER, Directeur de Recherche, C.N.R.S. | <i>Rapporteur</i> |
| - Mme Brigitte BOUCHET-FABRE, Chargé de recherche, C.E.A. | <i>Rapporteur</i> |
| - M. Christophe HOLLENSTEIN, Directeur de Recherche, E.P.F. Lausanne. | <i>Examineur</i> |
| - M. Maxime MIKIKIAN, Chargé de recherche, Université d'Orléans | <i>Examineur</i> |
| - M. André PLAIN, Professeur des Universités, Université d'Orléans | <i>Directeur de thèse</i> |

Remerciements

Cette thèse a été préparée au Laboratoire d'Analyse Spectroscopique et Energétique des Plasmas. Je tiens donc à remercier Olivier Vallée, directeur du LASEP et Charles de Izarra, directeur de la faculté des sciences de Bourges de m'avoir accueilli dans leurs locaux.

Un grand merci à André Plain, qui a encadré mon travail, pour son aide précieuse, ses conseils avisés et sa disponibilité. J'exprime aussi ma gratitude à Véronique Massereau-Guilbaud et Isabelle Géraud-Grenier, membres de l'équipe « plasmas radiofréquence basse pression » pour leur encadrement tout au long de mes travaux de thèse, leur aide dans les différentes expériences réalisées et surtout leur grande gentillesse.

J'exprime mes sincères remerciements à Agnès Granier et Brigitte Bouchet-Fabre pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse, pour l'intérêt qu'elles ont portée à mon travail et leurs précieux conseils. Je remercie également, Christophe Hollenstein, Guy Cernogora et Maxime Mikikian d'avoir eu la gentillesse d'accepter de faire partie de mon jury de thèse et d'évaluer mon travail.

Je souhaiterais également remercier Jean-Claude Hargé pour son aide technique sur les analyses de Microscopie Electronique à Balayage, Kacem Zellama pour ses conseils dans les analyses de spectroscopie Raman et Vincent Fernandez pour son aide aux analyses de spectroscopie de photo-électron X réalisées à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Toute ma gratitude au GDR « Carbone amorphe et nanostructuré », et en particulier à Christian Godet pour l'aide financière apportée aux nombreux déplacements effectués dans le cadre de mes travaux de thèse.

Un très grand merci à toutes les personnes du laboratoire et de la faculté des sciences de Bourges qui m'ont permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions : Marylène Vallée, Anne-Marie Trémeau, Nadine Magnier, Gilles Charles, Jean-Luc Thebault, David Bion et beaucoup d'autres. Je pense également à remercier Hervé Rabat, ancien collègue thésard, pour sa gentillesse et les bons moments partagés et Flavien Valensi, doctorant de talent, pour m'avoir accompagné au cours de ces deux dernières années de thèse.

Une pensée pour mes amis chers de Nantes et de Bourges, pour leur compréhension pendant les moments difficiles, et les nombreux et bons moments partagés : Cédric et Aurore, Christophe, Amanda, Gildas, Céline, Stéphanie et Laetitia. Enfin, je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à ma famille, et particulièrement mes parents, pour leur soutien indéfectible pendant les moments de doute, leur confiance en moi et l'aide qu'ils m'ont apporté tout au long de mes études.

Introduction générale

Les résultats présentés au cours de ce travail concernent la synthèse de particules par procédé plasma (P.E.C.V.D.) dans des mélanges gazeux mixtes CH_4/N_2 .

Au cours des dernières années, de nombreuses études ont porté sur l'élaboration de dépôts amorphes à base de carbone ($a\text{-C:H}$ ou $a\text{-CN:H}$) obtenus par l'utilisation de procédés plasmas tels que la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Les couches minces carbonées suscitent un vif intérêt du fait de leurs propriétés physico-chimiques très attractives : dureté élevée, bonne conductivité thermique, grande résistivité électrique, bonne inertie chimique... Ces dépôts peuvent être utilisés pour modifier les propriétés physiques de certaines surfaces comme par exemple l'amélioration des propriétés mécaniques d'outils de coupe (résistance à l'usure, protection contre la corrosion...).

Cependant, certains travaux ont mis en évidence l'apparition de particules dans ces plasmas industriels en parallèle de la formation de dépôts carbonés sur les électrodes. La formation de ces particules solides au sein du plasma doit être prise en compte car elle modifie fondamentalement les propriétés de ce dernier (température et densité électroniques, tension d'auto-polarisation...). Les particules immergées dans le plasma, généralement chargées négativement, conduisent à la synthèse de dépôts de qualité médiocre et diminuent considérablement les rendements de production, ce qui reste un problème crucial dans les procédés industriels comme par exemple lors de la fabrication de composants en microélectronique.

L'élaboration in-situ de telles particules dans des plasmas de laboratoire peut se révéler très intéressante en astrophysique pour comprendre le rôle joué par les poussières dans certains plasmas naturels (atmosphère planétaire, nuages interstellaires).

La plupart des études ont concerné la formation de particules dans des plasmas de silane afin de résoudre les problèmes rencontrés lors de la synthèse de couches minces à base de silicium. Très peu d'études ont été menées dans des plasmas d'hydrocarbures tels que les plasmas de méthane ou les plasmas méthane/azote. C'est pourquoi, au cours des dernières années, certaines équipes de recherche, dont celle de Mr Plain, ont tenté de déterminer les conditions d'apparition de ce type de poussières dans des plasmas carbonés radiofréquence à basse pression (CH_4 , C_2H_2 ...), ainsi que le comportement de ces particules dans le plasma et

les modifications apportées par l'évolution des paramètres de la décharge (pression, puissance radiofréquence...).

Après avoir mené ces études dans des plasmas de méthane pur, nous nous sommes particulièrement intéressé à des plasmas mixtes méthane / azote. En effet, les propriétés des couches minces de carbone amorphe peuvent être améliorées par une faible incorporation d'azote au sein de la structure. Les calculs théoriques effectués par A. Liu et M.L. Cohen prédisent même la synthèse hypothétique de la phase cristalline métastable β -C₃N₄, qui posséderait des propriétés proches voire supérieures à celle du diamant. Cependant, la formation de ce type de structures nécessite une incorporation très importante d'azote dans la structure carbonée, qui s'avère peu aisée par des techniques de dépôt en couches minces. Il est alors intéressant d'étudier la possibilité de cette synthèse sous forme de poudres.

De plus, l'étude en laboratoire de plasmas poussiéreux dans un mélange gazeux CH₄/N₂ riche en azote peut apporter des informations relativement importantes en astrophysique pour la compréhension de l'atmosphère de Titan, satellite de Saturne, possédant une atmosphère composée principalement d'azote (98%) et de méthane (2%) sous forme d'aérosols.

La thèse présentée ici s'articule de la façon suivante :

La première partie (Chapitre I à III) est consacrée aux motivations qui nous ont poussés à étudier la formation de particules dans une décharge basse pression de méthane/azote. Nous présenterons notamment un état de l'art des nitrures de carbone, un brève résumé de la technique de synthèse de couches minces par P.E.C.V.D. et les différentes connaissances acquises par bibliographie sur les différentes caractéristiques des plasmas poussiéreux.

Les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ces travaux sont présentés dans le chapitre IV. On détaillera particulièrement la description et le principe du réacteur de P.E.C.V.D. basse pression utilisé au cours de nos travaux, mais aussi les différentes techniques de caractérisation in-situ et ex-situ qui nous permettent d'étudier le comportement des particules au sein de la décharge, les modifications qu'elles entraînent sur les caractéristiques de la décharge et la morphologie et la structures des particules synthétisées dans le plasma.

La troisième partie de ce mémoire (chapitre V) présente les résultats obtenus sur la formation et le comportement des particules au sein d'un plasma de méthane-azote, et plus particulièrement l'effet de l'introduction d'azote sur l'apparition des particules, leur comportement au sein de la décharge et les modifications qu'apportent la présence de ce type de poussière sur les caractéristiques électriques et chimiques de la décharge. On mettra notamment en évidence l'apparition d'un phénomène de multi-génération de particules pour des plasmas riche en azote et l'apparition d'instabilités électriques pour un mélange gazeux 30% CH₄ / 70% N₂, liées à des mouvements collectifs des nuages de particules.

Enfin la dernière partie de ce mémoire (chapitre VI) repose sur les résultats obtenus dans le cadre de la caractérisation des particules de nitrure de carbone amorphe hydrogéné (*a*-CN_x:H) obtenues dans différents mélange gazeux. Cette étude a permis d'étudier les modifications apportées par l'introduction d'azote au sein du mélange gazeux sur la morphologie et la structure des particules synthétisée et principalement sur l'incorporation d'azote au sein de la structure des particules. Pour cela, une étude comparative des spectres obtenus par Spectroscopie Infrarouge et par Spectroscopie de Photo-électron X (X.P.S.) a été effectuée.

Sommaire

Chapitre I : Etat de l'Art des nitrures de carbone.

I. 1. Les différentes structures allotropiques du carbone.....	15
I. 1. 1. Etat d'hybridation du carbone.....	15
a) Hybridation sp^3 du carbone.....	15
b) Hybridation sp^2 du carbone.....	16
c) Hybridation sp^1 du carbone.....	17
I. 1. 2. Les différentes structures du carbone pur.....	18
I. 2. Les films de carbone amorphe (a-C et a-C:H).....	20
I. 3. Les Nitrures de carbone.....	22
I. 3. 1. La phase cristalline β - C_3N_4	22
I. 3. 2. Les nitrures de carbone amorphe, a - CN_x	24
Références.....	27

Chapitre II : Procédés de formation de couches minces, la PECVD.

II. 1. Principe du procédé CVD.....	33
II. 2. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.....	34
II. 2. 1. Le plasma.....	34
II. 2. 2. Les décharges PECVD Radio-Fréquence.....	36
A) Introduction.....	36
B) Les fréquences plasma ionique $f_{p,i}$ et électronique $f_{p,e}$	37
C) Le couplage capacitif générateur/plasma.....	38
D) La tension d'auto-polarisation, V_{DC}	39
E) Les différentes zones de la décharge (cas où $V_{DC} < 0$).....	43
Références.....	44

Chapitre III : Les plasmas poussiéreux.

III. 1. Introduction.....	47
III. 2. Cas d'une particule immergée dans le plasma.....	49
III. 2. 1. Mécanisme de charge d'une particule dans un milieu ionisé.....	49
III. 2. 2. Force agissant sur les particules.....	53
A) Force de pesanteur.....	53
B) Force de thermophorèse.....	54
C) Force de poussée des neutres.....	55
D) Force électrostatique.....	56
E) Force de vent ionique.....	57
F) Bilan des forces agissant sur la particule dans une décharge R.F. basse pression en couplage capacitif.....	58
III. 3. Formation de particules au sein d'un gaz ionisé réactif.....	59
III. 3. 1. Formation de particules par nucléation hétérogène.....	59
III. 3. 2. Formation de particules par nucléation homogène.....	60
Références.....	64

Chapitre IV : Dispositif expérimental et techniques de caractérisation.

IV. 1. Description générale du réacteur.....	71
IV. 1. 1. Le réacteur.....	71
IV. 1. 2. Système de récupération des particules.....	72
IV. 1. 3. Le générateur Radio-Fréquence.....	73
IV. 1. 4. Le groupe de pompage.....	74
IV. 1. 5. Système d'introduction des gaz.....	74
IV. 2. Mode opératoire.....	75
IV. 2. 1. Paramètres de la décharge plasma utilisés.....	75

IV. 2. 2.	Nettoyage du réacteur.....	76
IV. 3.	Techniques de caractérisation in-situ du plasma.....	77
IV. 3. 1.	Analyse du plasma par spectroscopie optique d'émission.....	77
A)	Principe.....	77
B)	L'actinométrie.....	81
C)	Appareillage.....	82
IV. 3. 2.	Détection des particules dans le plasma par diffusion laser.....	83
A)	Extinction du faisceau laser dans les différentes zones de la décharge.....	83
B)	Temps d'apparition par diffusion du faisceau laser.....	84
IV. 4.	Techniques de caractérisation ex-situ des poudres et des dépôts obtenus.....	85
IV. 4. 1.	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	85
A)	Principe.....	85
B)	Appareillage.....	87
C)	Protocole de mesure.....	88
IV. 4. 2.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	88
A)	Principe.....	89
B)	Appareillage.....	90
IV. 4. 3.	Spectroscopie de photoélectrons X.....	91
A)	Principe.....	91
B)	Appareillage.....	93

Chapitre V : Formation de particules dans une décharge R.F. de CH₄/N₂.

V. 1.	Formation de particules dans un plasma de méthane pur.....	97
V. 1. 1.	Morphologie des poussières formées.....	97
V. 1. 2.	Répartition spatiale des particules dans la décharge.....	98
V. 1. 3.	Extinction du faisceau laser en limite de gaine cathodique.....	103

V. 2.	Influence de l'addition d'azote sur le comportement des particules au sein d'une décharge d'hydrocarbure.....	104
V. 2. 1.	Extinction en limite de gaine cathodique.....	107
V. 2. 2.	Extinction en limite de gaine anodique	113
V. 2. 3.	Extinction au milieu de l'espace inter-électrode.....	115
V. 3.	Temps d'apparition des particules.....	116
V. 4.	Modifications des paramètres électriques du plasma.....	119
V. 4. 1.	Evolution temporelle de la tension d'auto polarisation V_{DC}	119
V. 4. 2.	Instabilités électriques de la décharge dans un mélange 30% CH_4 / 70% N_2	122
V. 5.	Analyse du plasma par Spectroscopie Optique d'Emission.....	130
V. 5. 1.	Analyse comparative des radicaux CH et CN du plasma.....	132
V. 5. 2.	Evolution du rapport N_2^+/N_2	136
V. 6.	Conclusion	138
	Références.....	139

Chapitre VI : Caractérisation des particules obtenues dans des plasmas de CH_4/N_2.

VI. 1.	Morphologie et taille des particules.....	143
VI. 1. 1.	Particules synthétisées dans un plasma pauvre en azote (90% CH_4 /10% N_2).....	143
VI. 1. 2.	Particules synthétisées dans un plasma 50% CH_4 / 50% N_2	144
VI. 1. 3.	Particules synthétisées dans un plasma riche en azote (10% CH_4 /90% N_2).....	146
VI. 1. 4.	Répartition en taille des particules en fonction du taux d'azote.....	147

VI. 2.	Composition chimique des particules.....	150
VI. 2. 1.	Taux d'azote N/(C+N).....	150
VI. 2. 2.	Incorporation d'oxygène par contamination de surface.....	153
VI. 3.	Analyse des poudres par spectroscopie infrarouge.....	154
VI. 3. 1.	Bande d'absorption dans la région spectrale 2700-3600 cm ⁻¹	156
VI. 3. 2.	Bande d'absorption dans la région spectrale 700-1800 cm ⁻¹	160
VI. 3. 3.	Bande d'absorption dans la région spectrale 2000-2300 cm ⁻¹	167
VI. 4.	Analyse des poudres par Spectroscopie de Photoélectron X.....	173
VI. 4. 1.	Analyse du niveau de cœur N 1s de l'azote.....	173
VI. 4. 2.	Analyse du niveau de cœur C1s du carbone.....	176
VI. 5.	Synthèse des résultats de caractérisation des particules.....	180
	Références.....	183
	Conclusion générale.....	187

Chapitre I :

Etat de l'Art des nitrures de carbone

Dans ce chapitre, nous allons rappeler les différentes hybridations de l'atome de carbone, les différentes structures possibles, l'utilisation et les différentes applications de dépôts de carbone pur ou en combinaison avec l'hydrogène et ou l'azote.

I. 1. Les différentes structures allotropiques du carbone

I. 1. 1. Etat d'hybridation du carbone

Le carbone de numéro atomique $Z=6$ possède, dans son état fondamental, la structure électronique $1s^2 2s^2 2p^2$ (figure I.1).

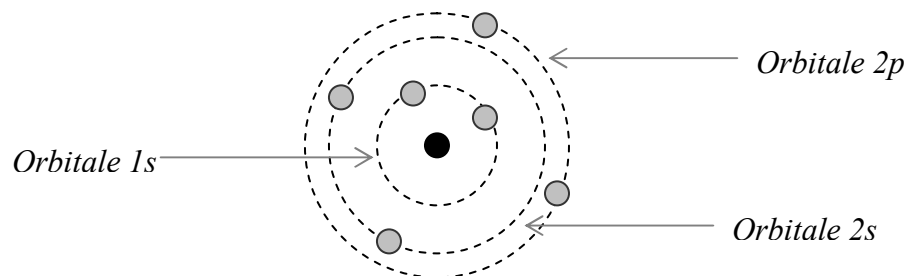


Figure I.1 : Structure électronique d'un atome de carbone.

La présence de deux électrons non appariés dans la sous-couche 2p de l'atome de carbone ne permet pas de comprendre la tétravalence du carbone dans certaines structures comme le méthane CH_4 . Pour cela, il est nécessaire d'utiliser la théorie de Pauling sur l'hybridation du carbone. Les sous-couches (orbitales atomiques) 2s et 2p de l'atome de l'élément carbone sont très proches en énergie. La théorie de la liaison de valence consiste à les "hybrider", c'est à dire les "mélanger", afin de "créer de nouvelles espèces", qui sont appelées "orbitales atomiques hybrides de l'atome central". Pour le carbone, une grande variété d'hybridations peut être obtenue : sp^1 , sp^2 et sp^3 entraînant la formation de diverses structures.

a) Hybridation sp^3 du carbone.

Dans le cas de la molécule de méthane, les quatre électrons des deux sous-couches 2s et 2p du carbone sont répartis de façon uniforme dans chacune des quatre orbitales atomiques hybrides

sp^3 . Cette répartition est justifiée par l'équivalence des quatre liaisons chimiques dans la molécule de méthane (figure I.2). Les quatre électrons se positionnent dans quatre directions faisant entre elles, deux à deux, des angles de $109^\circ 28'$. La géométrie imposée, pour la molécule de méthane, est alors une géométrie tétraédrique.

Les quatre orbitales atomiques hybrides sp^3 construites, la molécule de méthane est obtenue en liant chaque orbitale atomique hybride sp^3 à une orbitale $1s$, provenant d'un atome d'hydrogène, porteur d'un électron célibataire. Les quatre orbitales moléculaires de type " σ ", proviennent de la fusion axiale de chaque orbitale atomique hybride sp^3 du carbone avec l'orbitale atomique $1s$ de l'hydrogène, soit quatre liaisons simples C-H.

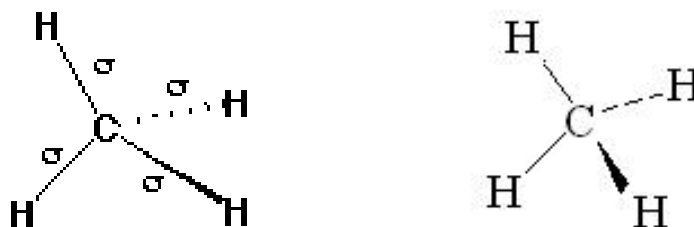


Figure I.2 : Molécule de Méthane CH_4 , 4 liaisons σ pour le carbone.

b) Hybridation sp^2 du carbone.

Dans le cas d'une hybridation sp^2 , la structure électronique du carbone est la suivante : $1s^2 2s^1 2p^3$. Deux orbitales atomiques $2p$ du carbone ($2p_x$ et $2p_y$) sont hybridées avec l'orbitale $2s$. Les trois orbitales d'énergie voisine sont combinées pour donner trois orbitales atomiques hybrides sp^2 contenant chacune un électron. La façon de répartir dans l'espace trois électrons de manière à minimiser les répulsions inter-électroniques obéit à une géométrie plane avec, entre chacune des directions choisies, un angle de 120° . La troisième orbitale $2p_z$, contenant également un électron, occupe une direction perpendiculaire au plan des trois orbitales hybrides sp^2 .

Dans le cas de l'éthylène (figure I.3), les trois orbitales hybrides sp^2 du carbone entrent en fusion axiale, avec chacune des orbitales $1s$ des deux atomes d'hydrogène et une orbitale hybride sp^2 du carbone voisin, pour former trois liaisons σ . Les deux orbitales $2p_z$ des deux carbones

créent une liaison π (fusion latérale). On obtient alors une liaison double C=C composée d'une liaison σ et d'une liaison π .



Figure I.3 : Molécule d'Ethylène C_2H_4 , 3 liaisons σ et 1 liaison π pour chaque carbone.

c) Hybridation sp^1 du carbone.

Comme pour l'hybridation sp^2 du carbone, la structure électronique considérée est la suivante : $1s^2 2s^1 2p^3$. Dans cette configuration, l'orbitale atomique 2s est hybridée avec une des orbitales atomiques 2p ($2p_y$), pour former deux orbitales atomiques hybrides sp^1 contenant chacune un électron. Une façon simple de minimiser les répulsions inter-électroniques est d'aligner les deux orbitales hybrides, faisant entre elles un angle de 180° . Les deux orbitales atomiques restantes $2p_x$ et $2p_z$ se trouvent dans un plan perpendiculaire au plan des deux orbitales sp^1 .

Ainsi, dans le cas de l'acétylène (figure I.4), les deux atomes de carbone se trouvent liés par une liaison σ provenant de la fusion axiale d'une orbitale hybride sp^1 de chaque carbone et par deux liaisons π provenant de la fusion latérale des orbitales $2p_x$ et $2p_z$. Il se crée alors une liaison triple $C\equiv C$, l'orbitale hybride sp^1 restante sur chaque carbone permet la liaison d'un atome d'hydrogène par fusion axiale avec l'orbitale atomique 1s de l'hydrogène.

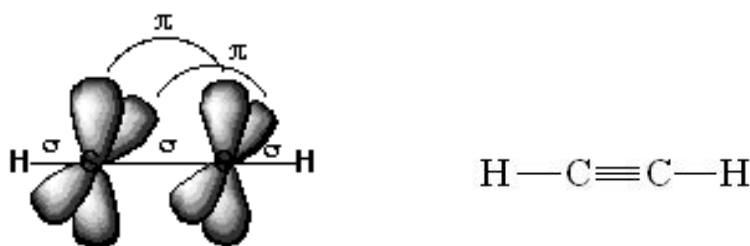


Figure I.4 : Molécule d'Acétylène C_2H_2 , 2 liaisons σ et 2 liaisons π pour chaque carbone.

I. 1. 2. Les différentes structures du carbone pur.

Le caractère allotropique du carbone, c'est à dire sa capacité à créer plusieurs types de liaisons avec un autre atome, lui confère une grande variété de structures, et donc des propriétés électroniques et mécaniques différentes. La figure I.5 résume les différentes formes de structures carbonées qu'elles soient naturelles ou synthétisées en laboratoire.

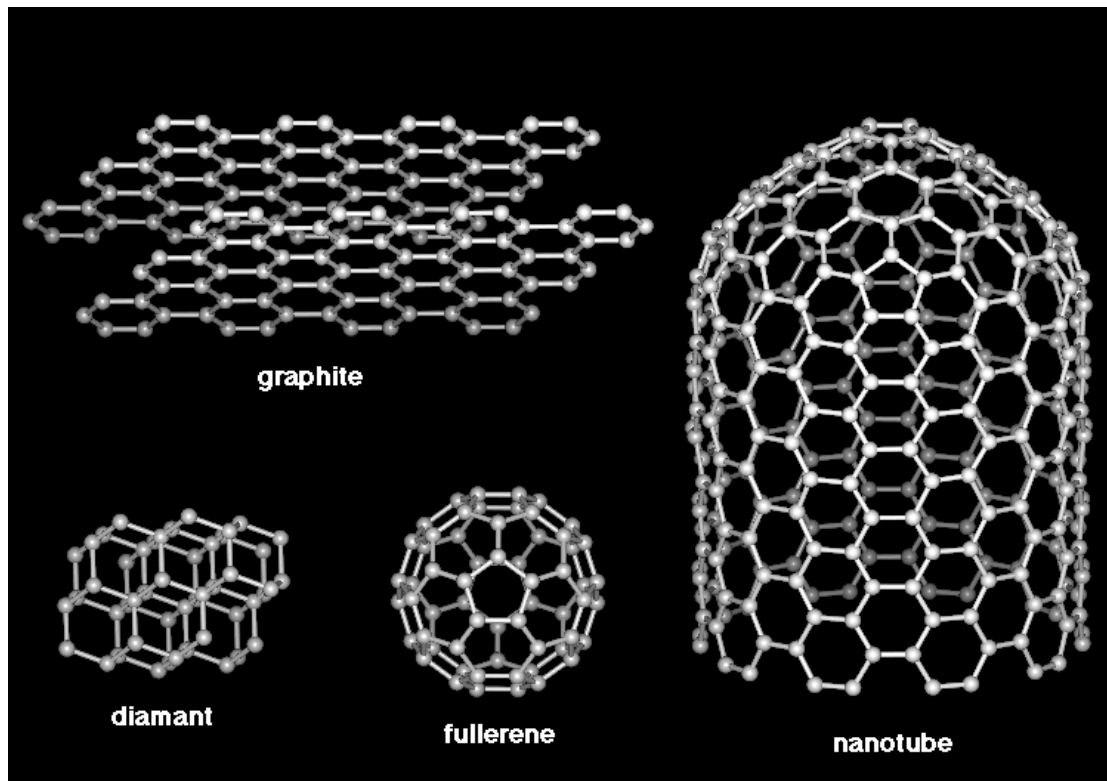


Figure I.5 : Formes allotropiques du carbone.

Jusqu'en 1985, seulement deux structures de carbone étaient connues, le diamant et le graphite :

- La structure du diamant est une structure cubique face centrée (arrangement tétraédrique) avec une distance inter-atomique de 1,54 Å. Chaque atome de carbone est lié de façon covalente aux autres par une liaison forte σ (hybridation sp^3 du carbone). De ce fait, le diamant est un isolant électrique (large gap de 5,5 eV) dont la très grande dureté (100 GPa) s'explique par la forte résistance des liaisons covalentes C-C (liaisons σ) et leurs directivités.

- La structure graphitique est constituée de couches de carbone ayant de fortes liaisons trigonales et une distance inter-atomique de 1,415 Å dans les plans de base. Dans cette configuration, le carbone se trouve en hybridation sp^2 caractérisée par trois liaisons σ et une liaison π qui bloque la rotation de la double liaison. Le quatrième électron de chaque atome intervient dans la formation de liaisons faibles de type Van der Waals entre les différents plans. Du fait de la présence d'électrons π transverses aux différents plans de graphène, le graphite est un bon conducteur électrique (gap nul), et possède un excellent coefficient de friction mais sa dureté est très faible.

Le tableau I.1 résume les différences de propriétés mécaniques et électroniques des deux configurations extrêmes du carbone.

	Diamant	Graphite
Hybridation du carbone	100% sp^3	100% sp^2
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	3,51	2,27
Energie de liaison CC ($kJ.mol^{-1}$)	360	310
Dureté (GPa)	100	1
Conductivité électrique ($\Omega.cm^{-1}$)	10^{-18}	10^3
Gap (eV)	5,5	0

Tableau I.1 : Propriétés du carbone diamant et du graphite.

D'autres structures carbonées pures ont été synthétisées et observées en laboratoire. Ces structures nanométriques ont été largement étudiées pour leurs structures et leurs propriétés :

- Les nanotubes de carbone constituent une forme tubulaire du carbone avec des diamètres de l'ordre du nanomètre. Observé pour la première fois en 1992 [Iijima1992], un nanotube de carbone parfait correspond à un enroulement d'un feuillet de graphène dépourvu de liaisons pendantes. Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés mécaniques très intéressantes. Ils sont nettement plus résistants que l'acier en raison de leur géométrie hexagonale qui permet une répartition uniforme des contraintes et des déformations. Ils ont également une forte rigidité en raison de la solidité de la liaison C-C (sp^2) et une grande résistance à la rupture soulignée par l'absence de défauts étendus. Il a été montré que les

nanotubes de carbone possèdent une résistance mécanique 100 fois supérieure à celle de l'acier (Module d'Young proche de 10^3 GPa) pour une masse 6 fois moindre [Yu2000].

- Les fullerènes sont des structures nanométriques contenant un nombre défini d'atomes de carbone organisés en « cage fermée ». La structure la plus sphérique, le Buckminster fullerène C_{60} découverte en 1985 [Kroto1985] se trouve sous la forme d'un icosaèdre tronqué où chaque atome de carbone est situé à l'un des 60 sommets du polyèdre. Cette molécule est formée de liaisons sp^2 avec un caractère sp^3 , dû à l'inclinaison des plans. Tout comme les nanotubes de carbone, les fullerènes possèdent des propriétés mécaniques et électroniques très intéressantes, notamment une très bonne conductivité électronique de part la présence de liaisons sp^2 dans la molécule (électrons libres).

I. 2. Les films de carbone amorphe (a-C et a-C:H)

De par son caractère polymorphe, le carbone est donc un matériau très intéressant et de nombreuses voies de synthèses ont été étudiées pour créer des structures de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) ou non (a-C). Ces matériaux contiennent un mélange d'atomes de carbone hybridés sp^2 et sp^3 et une fraction d'hydrogène plus ou moins importante en fonction des méthodes de synthèses utilisées et des paramètres de dépôts. Dans des conditions d'équilibre thermodynamique, la configuration sp^1 ($C\equiv C$) ne peut coexister avec une liaison simple et est donc la plupart du temps minoritaire [Efstathiadis1996].

Comme nous l'avons vu précédemment, les propriétés optiques et électroniques (gap optique, conductivité électrique) sont gouvernées par les électrons π , et donc principalement par la fraction de carbone sp^2 . Les propriétés mécaniques (dureté...), quant à elles, sont généralement attribuées à la fraction non-hydrogénée d'atomes sp^3 , même si une double liaison a aussi tendance à rigidifier le réseau en bloquant la rotation autour de l'axe $C=C$.

L'hydrogène peut jouer un rôle majeur dans les propriétés des films minces de carbone amorphe hydrogéné. Il permet de modifier la géométrie locale et abaisser le nombre de contraintes géométriques au sein de la structure carbonée en réduisant la connectivité du réseau sp^3 par la formation de liaisons terminales C-H.

Il est possible de contrôler les propriétés physico-chimiques des matériaux carbonés en modulant les fractions relatives sp^2/sp^3 et leur taux en hydrogène. Depuis une vingtaine d'années, de nombreuses formes de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) ou non (a-C) ont donc été synthétisées, la plupart du temps sous la forme de films minces et développées pour des applications spécifiques.

Les deux principaux types de carbone amorphe sont relativement différents :

- Les films PLC polymériques (Polymer-like amorphous carbon) sont très peu denses ($0,9 - 1,2 \text{ g.cm}^{-3}$) et constitués de chaînes polymériques majoritairement composées de carbone hybridé sp^3 et contenant une grande proportion d'hydrogène. Ils sont principalement utilisés comme couches anti-reflets ou dans des dispositifs électroluminescents de par leurs propriétés optiques (transparence infra-rouge, forte luminescence...).
- Les films DLC (Diamond-like amorphous carbon), plus denses ($1,2 - 2,2 \text{ g.cm}^{-3}$), sont une forme amorphe de carbone hydrogéné ou non, contenant une large fraction de carbone hybridé sp^3 au sein desquels se trouvent des microdomaines graphitiques sp^2 . La présence d'hydrogène stabilise les états sp^3 du carbone et sature les liaisons pendantes de la structure. La présence de carbone en hybridation sp^3 confère à ces films bon nombre des propriétés proches de celles du diamant, comme une grande dureté mécanique, une inertie chimique (bonne résistance à la corrosion), une bonne biocompatibilité et un large gap électronique.

Ces couches DLC sont largement utilisées comme revêtements ou couches de protection dans de nombreux systèmes. Leur gap optique élevé, leurs propriétés anti-reflets et leur transparence dans l'infrarouge font de ces couches minces un candidat de choix dans l'élaboration de composants optiques (revêtements de lentilles, optiques IR) [Savvides1985]. Elles sont également largement utilisées comme couches de protection résistantes à la corrosion et à l'abrasion de certains outils mécaniques de découpe [Lettington1991] ou de disques de stockages magnétiques [Ishihara1994]. De part leur biocompatibilité et leurs propriétés mécaniques, elles interviennent également dans l'élaboration de prothèses biomédicales [Harris1993].

De nombreux autres types de carbone amorphe sont possibles en fonction du taux d'hydrogène et du rapport $C\text{-}sp^3/C\text{-}sp^2$. Le diagramme de phase ternaire de la figure I.5 représente l'ensemble des structures possibles pour les films de carbone amorphe hydrogéné.

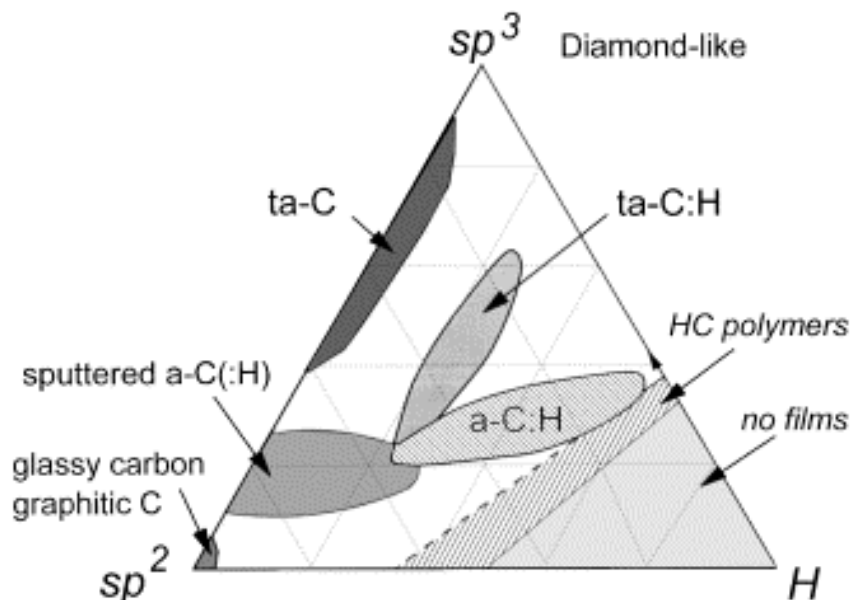


Figure I.5 : Diagramme ternaire de phase des composés amorphe carbone-hydrogène [Jacob1993].

I. 3. Les Nitrures de carbone

Comme nous venons de le voir, les films de carbone amorphe sont utilisés pour de nombreuses applications. Mais, afin d'améliorer leurs propriétés et leurs champs d'applications, l'incorporation d'un autre élément est possible et l'azote est un candidat de choix pour plusieurs raisons.

I. 3. 1. La phase cristalline $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$.

Les recherches dans le domaine des nitrures de carbone ont pris un essor considérable depuis que Liu et Cohen [Liu1990] ont prédit l'existence d'une phase hexagonale métastable $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ isomorphe à la phase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (groupe d'espace $P6_3/m$). Dans cette structure théorique, le carbone d'hybridation sp^3 possède une coordination de 4 liaisons covalentes σ tétraédriques tandis que l'hybridation sp^2 des atomes d'azote entraîne la formation de trois liaisons covalentes σ planes. Les calculs ab-initio de Liu et Cohen prédisent pour cette structure cristalline une

énergie de cohésion théorique de 5,8 eV par atome permettant de supposer la structure β -C₃N₄ comme énergétiquement métastable dans un système C/N. La longueur théorique de la liaison C-N est de 1,47 Å avec un faible degré d'ionicté (environ 7%). Ces caractéristiques permettent d'envisager des propriétés mécaniques exceptionnelles pour cette structure cristalline.

Cohen et al. ont proposé une relation empirique permettant d'obtenir le module de compression volumique théorique B d'un matériau cristallin (Tableau I.2) [Cohen1993] :

$$B(\text{GPa}) = \frac{\langle N_C \rangle (1972 - 220\lambda)}{4d^{3,5}}$$

Où $\langle N_C \rangle$ représente le nombre de coordination atomique moyen,

λ , paramètre empirique d'ionisation atomique (0, 1 et 2 respectivement pour les éléments du groupe IV, III-V et II-VI),

d, distance inter-atomique, exprimée en Å.

Matériau	Distance inter-atomique d(Å)	Paramètre empirique d'ionisation atomique λ	Coordination moyenne $\langle N_C \rangle$	Dureté B (GPa)
β -Si ₃ N ₄	1,74	0,57	3,43	225 à 265*
Diamant	1,54	0	4	435 à 443*
β -C ₃ N ₄	1,47	0,57	3,43	411 à 454*

Tableau I.2 : Dureté théorique de la phase β -C₃N₄, du diamant et du β -Si₃N₄

[* méthode empirique de Cohen].

Les résultats théoriques montrent que la phase cristalline β -C₃N₄ posséderait un module de compression volumique proche voire supérieur à celui du diamant et donc une dureté très importante.

De nombreuses recherches ont été effectuées pour prédire de nouvelles phases cristallines possibles. Cinq autres structures de C₃N₄ ont été prédites dont les propriétés dépendent de l'état d'hybridation du carbone dans les structures :

- la structure α -C₃N₄, isomorphe au Si₃N₄ tétraédrique [Liu1994][Chen1996],
- la structure cubique face centrée C₃N₄ [Matar2001],
- la structure cubique c-C₃N₄, isomorphe au c-CSi₂N₄ [Yen1995][Martin-Gil1997],
- la structure pseudo-cubique C₃N₄, [Kim2001]
- la structure planaire p-C₃N₄ composée de carbone graphitique sp² [Ortega1995].

Dès lors, de nombreuses recherches ont été effectuées sur les nitrures de carbone dans le but de synthétiser la phase β -C₃N₄. Différentes techniques de déposition sous la forme de films minces ont été étudiées pour synthétiser cette phase hypothétique et prometteuse : la pyrolyse haute pression [Maya1991], la pulvérisation réactive [Chen1993], l'ablation laser [Yu2002], le dépôt assisté par faisceau d'ions [Marton1994][Mansour1993], le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [Motta2004], et notamment la décomposition de précurseurs gazeux CH₄ et N₂ [Han1988].

Malheureusement, les films synthétisés sont généralement amorphes avec un taux d'azote maximum de 40%, largement inférieur au 57% requis pour atteindre la stœchiométrie nécessaire de la phase β -C₃N₄. Quelques travaux ont montré par diffraction X [Yu1994][Gu1996] l'existence de nano-cristaux β -C₃N₄ au sein d'une matrice amorphe CN_x. Mais, ces nanostructures ont été obtenues en quantité insuffisante pour permettre une caractérisation physico-chimique et une quantification précise des propriétés mécaniques de la structure cristalline.

I. 3. 2. Les nitrures de carbone amorphe, a -CN_x

En dépit des difficultés de la synthèse de cette nouvelle structure, les couches minces de nitrure de carbone amorphe, hydrogéné ou non, ont montré des propriétés attractives comme [Sjöström1995][Hellgren1999][Aoi2001] :

- une grande dureté (\approx 60 GPa),
- un faible coefficient de friction,
- une très bonne inertie chimique.

L'incorporation d'azote dans un film DLC permet également une augmentation de la conductivité électrique.

En raison de la structure électronique du carbone et de l'azote et de leurs différents modes d'hybridation, l'azote peut adopter de nombreuses configurations de liaisons dans le réseau carboné [Robertson1995] que ce soient :

- des liaisons simples C-N,
- des liaisons doubles C=N
- des liaisons triples C≡N.

De plus, la flexibilité du réseau d'un composé amorphe permet aux atomes d'azote d'exercer leur propre valence chimique [Mott1967]. L'azote peut être dans une configuration trivalente ou tétravalente :

- L'azote tétravalent possède 4 liaisons covalentes, le cinquième électron est donc un électron célibataire. L'azote peut intervenir comme un dopant de type n (donneur d'électrons) car il possède une taille similaire au carbone, lui conférant une solubilité convenable au sein d'une matrice de carbone. De plus, le gap électronique des films DLC (différence d'énergie entre bande de valence et bande de conduction) est plus étroit que celui du diamant, en raison d'électrons π dus à la présence de carbone en hybridation sp^2 . L'incorporation d'azote crée alors un niveau peu profond qui a pour effet d'élever le niveau de Fermi d'un demi état électronique. L'incorporation d'azote selon cette configuration a pour effet d'augmenter la conductivité électronique du matériau carboné. Le dopage est relativement limité, du fait des nombreuses configurations de liaisons que l'azote peut adopter dans le réseau carboné. En effet, le phénomène de dopage n'intervient que pour des atomes d'azote en configuration tétravalente, et l'azote peut également se trouver sous une configuration trivalente.
- L'azote dans sa configuration trivalente est caractérisé par trois électrons célibataires, conduisant à la formation de liaisons covalentes avec les atomes voisins, et un doublet non liant, constitué des deux électrons célibataires restant. Dans cette configuration, la substitution d'un atome de carbone par un atome d'azote ne conduit pas au dopage de la structure. Cette configuration permet l'obtention de liaisons simples C-N (pyrrole), de liaisons doubles C=N (pyridine) ou de liaisons triples C≡N (nitrile) (figure I.6). On notera que dans la pyridine, les deux électrons célibataires forment une paire non liante alors que dans le groupement pyrrole, ils permettent d'obtenir les six électrons π requis pour une certaine stabilité aromatique.

L'incorporation d'azote au sein du réseau carboné peut également conduire à la formation de liaisons CN compensées dans lesquelles l'azote tétravalent transfère son dernier électron célibataire au carbone. Le carbone se trouve alors en configuration trivalente. Ce type de liaisons faisant intervenir un transfert de charge apparaît notamment dans le groupement isonitrile – $N^+ \equiv C^-$.

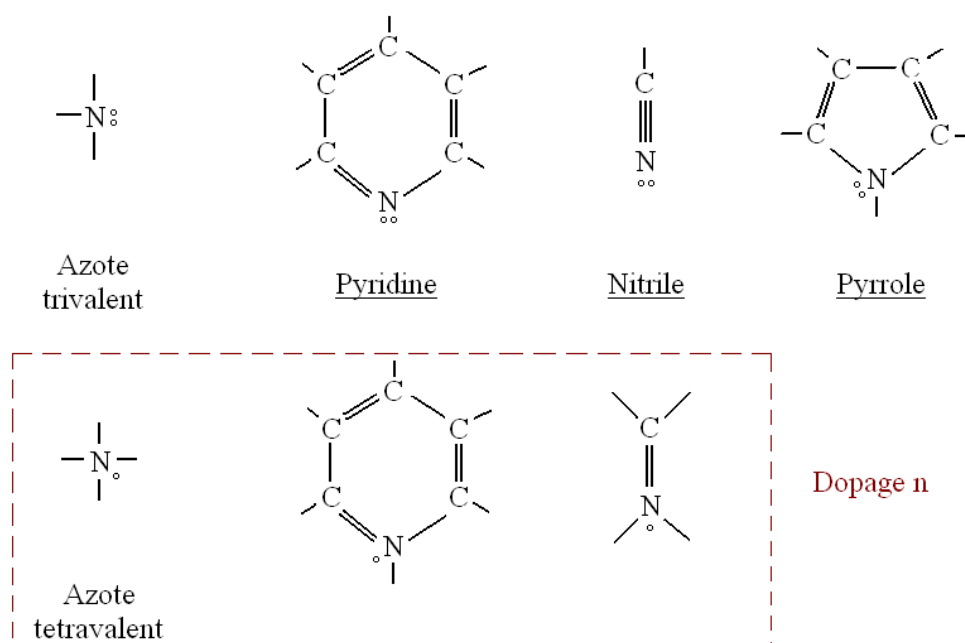


Figure I.6 : Configurations possibles de l'azote dans un film DLC, configurations dopantes (azote tétravalent) et non-dopantes (azote trivalent).

La multitude de liaisons carbone/azote possibles est donc telle que la formation de sites dopants est relativement limitée. L'augmentation de la conductivité avec l'incorporation d'azote peut s'expliquer non pas par une augmentation du niveau de Fermi induit par un dopage de type n mais plutôt par une réduction du gap électronique de la structure chimique du nitrure de carbone amorphe hydrogéné. L'incorporation d'azote ($[N_{at}] < 10\%$) favorise les liaisons sp^2 du carbone [Sidgwick1937] et le regroupement des sites sp^2 existants, tandis qu'une forte incorporation ($[N_{at}] > 10\%$) induit la formation de nouveaux sites sp^2 . Ces modifications sont responsables de l'augmentation des électrons π , qui réduisent le gap électronique et par conséquent améliorent la conductivité électrique des films minces déposés. Ces modifications sont également responsables de la réduction des contraintes au sein de la structure carbonée [Silva1997].

Références

- [Aoi2001] Y. Aoi, K. Ono, K. Sakurada, E. Kamijo, M. Sasaki, K. Sakayama, *Thin Solid Films* **389**, 62-67 (2001).
- [Chen1993] Y. Chen, D. Li, X. Lin, V.P. Dravid, Y. Chung, M. Wong and W.D. Sproul, *Journal of Vacuum Science Technology A* **11**, 521 (1993).
- [Chen1996] Y. Chen, L. Guo, E.G. Wang, *Modern Physics Letters B* **10**, 615-617 (1996).
- [Cohen1993] M.L. Cohen, *Science* **261**, 308 (1993).
- [Efstathiadis1996] H. Efstathiadis, Z. Akkerman et F.W. Smith, *Journal of Applied Physics* **79**, 2954 (1996).
- [Gu1996] Y.S. Gu, L.Q. Pan, X.R. Chang and Z.Z. Tian, *Journal of Materials Science Letters* **15**, 1355-1357 (1996).
- [Han1988] H. Han et B.J. Feldman, *Solid State Communication* **65 (9)**, 921 (1988).
- [Harris1993] S.J. Harris, A.M. Weiner, S.C. Tung, S.J. Simko, M.C. Militello, *Surface and Coatings Technology* **62**, 550 (1993).
- [Hellgren1999] N. Hellgren, M.P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, J.E. Sundgren, *Physical Review B* **59**, 5162-5169 (1999).
- [Iijima1992] S. Iijima, T. Hishihashi et Y. Ando, *Nature* **356**, 776 (1992).
- [Ishihara1994] H. Ishihara, H. Yamagami, T. Sumiya, M. Okudera, A. Terada, T. Nakamura, *Wear* **172**, 65 (1994).
- [Jacob1993] W. Jacob, W. Moller, *Applied Physics Letters* **63**, 1771 (1993).

- [Kim2001] E. Kim, C.F. Chen, T. Kohler, M. Elstner, T. Frauenheim, *Physical Review Letter* **86**, 652 (2001).
- [Kroto1985] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl et R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [Lettington1991] A.H. Lettington, in: Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa, A. Feldman (Eds), *Applications of Diamond Films and Related Materials*, Elsevier, New York, 1991, p. 703.
- [Liu1990] A.Y. Liu, M.L. Cohen, *Physical Review* **B41**, 10727-10734 (1990).
- [Liu1994] A.Y. Liu, R.M. Wentzcovitch, *Physical Review B* **50**, 10362 (1994).
- [Mansour1993] A. Mansour and D. Ugolini, *Physical Review B* **47 (16)**, 10201 (1993).
- [Martin-Gil1997] J. Martin-Gil, F.J. Martin-Gil, M. Sarikaya, M. Qian, M. José-Yacaman, A. Rubio, *Journal of Applied Physics* **81**, 2555 (1997).
- [Marton1994] D. Marton, K.J. Boyd, A.H. Al-Bayati, S.S. Todorov et J.W. Rabalais, *Physical Review Letters* **73-1**, 118-121 (1994).
- [Matar2001] S.F. Matar, M. Mattesini, *C.R. Académie des Sciences Paris, Chimie* **4**, 265-272 (2001).
- [Maya1991] L. Maya, D.R. Cole, and E.W. Hagaman, *Journal of the American Ceramic Society* **74 (1)**, 1686 (1991).
- [Mott1967] N.F. Mott, *Advances in Physics* **16**, 49 (1967).
- [Motta2004] E.F. Motta, I. Pereyra, *Journal of Non-Crystalline Solids* **525**, 338-340 (2004).
- [Niu1993] C. Niu, Z. Yuan and C.M. Lieber, *Science* **261**, 334 (1993).

- [Ortega1995] J. Ortega, O.F. Sankey, *Physical Review B* **51-4**, 2624-2627 (1995).
- [Robertson1995] J. Robertson, C.A. Davis, *Diamond and Related Materials* **4**, 441 (1995).
- [Savvides1985] N. Savvides, B. Window, *Journal of Vacuum Science Technology A* **3**, 2386 (1985).
- [Sidgwick1937] N.V. Sidgwick, *The Organic Chemistry of Nitrogen*, 2nd Edition, Oxford University Press, Oxford, 1937.
- [Silva1997] S.R.P. Silva, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, B. Rafferty, L.M. Brown, D.F. Franceschini and G. Mariotto, *Journal of Applied Physics* **81**, 2626 (1997).
- [Sjöström1995] H. Sjöström, S. Strafström, M. Boman, J.E. Sundgren, *Physical Review Letters* **75**, 1336-1339 (1995).
- [Yen1995] T.-Y. Yen, C.-P. Chou, *Applied Physics Letters* **67**, 2801 (1995).
- [Yu1994] K.M. Yu, M.L. Cohen, E.E. Haller, W.L. Hansen, A.Y. Liu and I.C. Wu, *Physical Review B* **49**, 5034 (1994).
- [Yu2000] Min-Feng Yu, Bradley S. Files, Sivaram Arepalli, and S. Rodney, *Physical Review Letters* **84**, 5552-5555 (2000).
- [Yu2002] W. Yu, G.B. Ren, S.F. Wang, L. Han, X.W. Li, L.S. Zhang and G.S. Fu, *Thin Solid Films* **402**, 55 (2002).

Chapitre II :

**Procédés de formation des couches
minces, la PECVD.**

Dans ce chapitre, nous allons rappeler ce qu'est la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), procédé de formation des couches minces utilisé au cours de notre étude pour la formation des particules.

II. 1. Principe du procédé CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) est un des procédés incontournables des technologies actuelles de dépôt de couches minces. Cette technique est relativement ancienne, puisque la première application industrielle du procédé CVD date de 1893 (dépôts de tungstène pour la réalisation de lampes à incandescence) [DeLodyguine1893].

Plusieurs raisons expliquent l'émergence de cette technique et son importance dans la famille des procédés de dépôts en films minces. Tout d'abord, l'essor de l'industrie microélectronique dans les années 1970 a permis un développement important de la technique CVD, utilisée dans la fabrication de circuits imprimés. Ce processus de dépôt présente de nombreux attraits, comme la possibilité d'élaborer des revêtements de grandes surfaces et de déposer une grande variété d'éléments chimiques à relativement basse température ($T < 1000^{\circ}\text{C}$) sur n'importe quel type de surfaces, isolantes ou conductrices. La CVD permet un bon contrôle de la stœchiométrie et de la structure du film, avec des vitesses de croissance relativement élevées ($\sim 1 \mu\text{m/h}$) tout en conservant une épaisseur de film uniforme même sur des surfaces non régulières. Définie comme une méthode de formation d'un matériau solide à partir de constituants gazeux, la CVD est régie par les réactions chimiques qui favorisent la réactivité de nouvelles espèces vis à vis de la surface. Ces réactions dépendent de nombreux paramètres tels que la nature des flux gazeux injectés, la pression et la température du gaz. La CVD repose donc principalement sur les principes de la thermodynamique et de la cinétique réactionnelle.

Ce procédé est généralement utilisé pour la croissance de dépôts minces à base de carbone amorphe ou nano structuré et a permis, en vingt ans, l'identification de plusieurs nouvelles formes de carbone (fullerènes, nanotubes) et la prédiction de plusieurs structures hypothétiques faisant intervenir le carbone et l'azote (phase α et β du C_3N_4). Ces découvertes ont entraîné la recherche de nouveaux procédés de synthèses dédiés à ces types de matériaux,

avec pour objectif l'abaissement de la température de synthèse tout en préservant la structure des films obtenus. Pour certaines applications, les températures de dépôt par CVD sont encore trop élevées ou les réactifs ne sont pas assez efficaces pour permettre un dépôt rapide sur un substrat sensible. Pour accélérer la réaction, il faut donc apporter de l'énergie au système sous une forme autre que thermique. Une des techniques mise au point repose sur l'utilisation d'un plasma, source d'espèces très réactives permettant améliorer les vitesses de croissance et les propriétés des films déposés.

C'est dans cette optique que de nombreux réacteurs ont été mis au point, combinant le principe de la CVD aux propriétés particulières des plasmas, c'est ce qu'on appelle le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma [PECVD = Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition].

II. 2. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

II. 2. 1. Le plasma

Le plasma est un état dilué, souvent considéré comme le quatrième état de la matière, analogue à un gaz, mais constitué de particules chargées (électrons/ions) coexistant avec des atomes et des molécules neutres et en proportion telle que le milieu est globalement neutre [Bradu1999]. Cet état est obtenu par un apport suffisant d'énergie afin de permettre l'ionisation des espèces gazeuses. Le gaz devient conducteur électrique, on parle de décharge. Suivant l'énergie apportée, les atomes peuvent être partiellement ou totalement ionisés. Le noyau est partiellement ou totalement dépourvu de ses électrons périphériques. Un plasma est généralement défini par son degré d'ionisation α [Lieberman1994] :

$$\alpha = \frac{n_{\text{ions}}}{n_{\text{ions}} + N_{\text{neutres}}}$$

Si $\alpha \sim 1$ alors il est dit «fortement» ionisé, c'est le cas des plasmas produits pour les expériences de fusion. Les atomes et molécules sont en faible proportion, voire totalement absents dans le cœur de la décharge. Au contraire, si le degré d'ionisation est très petit ($\alpha \ll 1$),

le plasma est dit « faiblement » ionisé, les ions et électrons présents au sein du plasma sont minoritaires.

Dans le cas des procédés industriels de dépôt de couches minces, les plasmas utilisés à basse pression [$1,33 \cdot 10^{-1} < P_{\text{gaz}} < 1,33 \cdot 10^3$ Pa] sont faiblement ionisés ($\alpha \sim 10^{-3} - 10^{-4}$), c'est à dire que seulement 0,01 à 0,1% des espèces sont ionisées. Dans ces conditions, le plasma est entretenu par les collisions inélastiques entre les électrons et les ions et radicaux qui assurent le remplacement des espèces perdues aux parois ou en volume par l'excitation et l'ionisation de nouvelles espèces. Or, à basse pression, les densités des gaz sont faibles et les collisions sont peu nombreuses, ce qui ne permet pas un bon transfert énergétique entre les électrons et les ions lourds : l'énergie des électrons est donc largement supérieure à celle des ions. On considère alors qu'il existe deux populations au sein du plasma : des électrons énergétiques et caractérisés par une température électronique T_e (2-8 eV) et des espèces neutres et des ions froids beaucoup moins énergétiques à une température correspondante à celle du gaz T_g (0,025-0,13eV). Le milieu est dit « hors équilibre thermodynamique ».

Sous l'action du champ électrique, les électrons lents vont gagner en énergie cinétique pour devenir des électrons rapides qui peuvent entrer en collision avec les espèces du plasma.

Plusieurs réactions sont possibles :

- la collision élastique : L'impact électron/neutre se traduit par un transfert d'énergie de l'électron vers le neutre qui s'en trouve accéléré.
- L'ionisation du neutre : L'apport d'énergie provenant de l'électron entraîne l'ionisation du neutre avec libération d'un électron. C'est ce processus qui crée les ions présents au sein du plasma.
- L'excitation du neutre : L'apport d'énergie de l'électron entraîne l'excitation du neutre, et plus particulièrement des électrons périphériques de l'espèce qu'elle soit atomique ou moléculaire. Cet état excité de l'espèce est non-stable et sa tendance à vouloir retourner à son état fondamental entraîne l'émission d'énergie sous la forme de photons. Ceci explique le caractère lumineux d'un plasma.
- La dissociation poly-atomique du neutre : Le bombardement électronique de l'espèce entraîne sa dissociation sous la forme de radicaux.

Le mécanisme CVD de création d'espèces actives par élévation de la température du gaz est remplacé en PECVD par la dissociation des précurseurs par collision avec les électrons du plasma. Ainsi, la PECVD se démarque nettement de la décomposition thermique des gaz en CVD du fait de son caractère intrinsèque hors-équilibre. Les phénomènes d'excitation et d'ionisation provenant de l'impact électronique sont responsables de la forte réactivité du plasma, avec formation d'espèces très réactives qui sont utilisées en PECVD pour le dépôt de films minces. Les différents types de procédés PECVD se différencient par leur mode d'excitation. Dans les traitements de surface par plasma, la décharge à courant continu est très peu utilisée. S'il est possible de traiter un substrat conducteur, ceci est impossible dès que la surface à traiter est isolante. Celle-ci, portée à un potentiel V donné par rapport au potentiel plasma V_p , est soumise au flux des espèces chargées (ions) qui la bombarde. Les charges ne pouvant s'écouler, le substrat se charge jusqu'au moment où les ions ne peuvent plus atteindre la surface. Un moyen pour éviter ce phénomène est d'utiliser des décharges alternatives, permettant le traitement de tous types de matériaux qu'ils soient conducteurs ou isolants. Une des techniques les plus développées est l'utilisation d'une source d'excitation sinusoïdale radiofréquence.

II. 2. 2. Les décharges PECVD radio-fréquence.

A) Introduction.

Ce type de création de plasmas est une des techniques les plus utilisées dans les technologies de traitement de surface et principalement dans l'industrie microélectronique (gravure, dépôt...). Alors que les premiers travaux sur les décharges R.F. datent des années 60 [Francis1960][Brown1966][Vacquié1968], ce sont des chercheurs d'I.B.M. qui les premiers se sont sérieusement intéressés à ce type de décharge et principalement aux phénomènes d'interactions plasma R.F./surface [Koenig1970][Coburn1972]. Ce regain d'intérêt a permis des avancées technologiques remarquables dans de nombreux secteurs de haute technologie, où les décharges R.F. sont largement utilisées pour des traitements de surface à basse température :

- Mécanique (traitement de matériaux),
- Optique (couches anti-reflets),
- Optoélectronique (laser à semi-conducteurs),

- Capteurs,
- Macro-électronique (écrans plats, photopiles solaires),
- Micro-électroniques (fabrication de circuits imprimés).

En micro-électronique, par exemple, les décharges radio-fréquences sont utilisées à plusieurs niveaux dans la réalisation des circuits imprimés que ce soit pour le dépôt de films minces, la métallisation, l'oxydation de surface ou la gravure anisotropique de différents substrats permettant la création de structures étroites et profondes.

La gamme de fréquences utilisées pour des décharges R.F. varie de quelques dizaines de kHz à quelques GHz. L'ensemble des fréquences pourrait être utilisé, cependant la norme EN55011 limite les fréquences possibles. Seules sont autorisées : 13,56 MHz, 27,12 MHz, Les fréquences 433 MHz, 915 MHz et 2,45 GHz étant associées aux décharges micro-ondes. Dans cette thèse, nous utiliserons donc le principe de la PECVD avec une décharge R.F. à une fréquence de 13,56 MHz, à basse pression et à couplage capacitif. Ces caractéristiques seront détaillées afin de mieux comprendre par la suite les phénomènes de production de particules au sein de la décharge et les effets sur le plasma.

B) Les fréquences plasma ionique $f_{p,i}$ et électronique $f_{p,e}$.

Du fait de son caractère intrinsèque hors équilibre et de la présence de deux populations bien distinctes, les décharges R.F. basse pression possèdent deux fréquences d'oscillations caractéristiques du milieu, la fréquence « plasma ionique » $f_{p,i}$ et la fréquence « plasma électronique » $f_{p,e}$ définies par les relations suivantes :

$$f_{p,i} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{n_i q_i^2}{\epsilon_0 M_i}} \quad \text{et} \quad f_{p,e} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{n_e q_e^2}{\epsilon_0 m_e}}$$

où n_e et n_i représentent respectivement la densité des électrons et des ions, q_e et q_i leurs charges, m_e et M_i leurs masses et ϵ_0 la permittivité du vide. Comme la masse d'un électron est très inférieure à la masse d'un ion, la fréquence plasma ionique, de l'ordre du MégaHertz, est beaucoup plus faible que la fréquence plasma électronique, de l'ordre du GigaHertz. Dans le cas d'une décharge R.F. 13,56 MHz, la fréquence d'excitation a la particularité d'être supérieure à la fréquence plasma ionique et très inférieure à la fréquence plasma électronique

($f_{p,i} < f_{exc.} \ll f_{p,e}$). Les ions n'oscillent qu'à leur fréquence caractéristique et suivent les évolutions moyennes de la fréquence d'excitation du champ électrique. Ils sont dits « gelés » par rapport au champ radiofréquence. Au contraire, les électrons, beaucoup plus légers, suivent les évolutions du champ électrique et répondent instantanément aux oscillations du champ radiofréquence. Les oscillations permettent d'accroître les collisions électroniques responsables de la formation d'espèces réactives (dont les ions) perdues sur les surfaces du réacteur. Ce phénomène permet l'entretien de la décharge.

C) Le couplage capacitif générateur/plasma

Dans les procédés de traitement de surface par décharges R.F., le couplage onde/plasma peut être soit capacitif (champ électrique perpendiculaire aux plaques d'un condensateur), soit inductif (créé dans une bobine). Dans notre étude, un couplage capacitif est utilisé. L'énergie électrique est donc transmise aux électrons par un champ électrique alternatif induit entre deux électrodes parallèles. L'une est reliée à la radiofréquence (la cathode), tandis que l'autre est à la masse (l'anode), permettant la création d'une différence de potentiel dans la zone inter-électrode (Figure II.1).

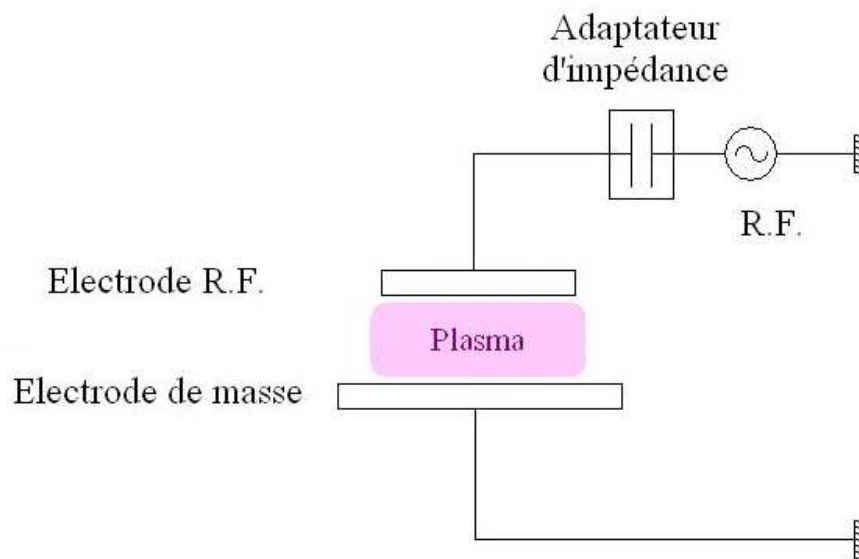


Figure II.1 : Décharge R.F. en couplage capacitif.

Afin d'assurer le meilleur transfert d'énergie, il est nécessaire d'adapter l'impédance du générateur, dont la sortie est de 50Ω , à celle que présente la décharge. Le couplage se fait par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance de type L ou Π .

D) La tension d'auto-polarisation, V_{DC} :

Loin des perturbations, le plasma est électriquement neutre. Dans le cas de plasmas réalisés en laboratoire, la décharge est en contact avec des surfaces, que ce soient les parois du réacteur ou les deux électrodes utilisées pour créer la décharge. Ils ne peuvent donc pas être considérés comme infinis. Or, tout corps plongé dans un plasma provoque une perturbation localisée qui entraîne l'apparition d'une gaine électrostatique où les charges d'espace sont non nulles. Si les parois du réacteur sont loin de la décharge, les gaines électrostatiques se situent principalement au voisinage de la cathode et de l'anode.

La tension R.F. appliquée à la cathode est de la forme :

$$V_{RF}(t) = V \times \sin(2\pi f \cdot t)$$

Avec V , amplitude de la tension R.F.,
 f , fréquence d'excitation du générateur R.F.,
 t , temps.

Pendant l'alternance positive de la tension R.F., les électrons sont attirés sur la cathode chargée positivement. Pendant l'alternance négative, l'électrode R.F. chargée positivement, attire les ions positifs du plasma. Sous l'effet du champ électrique (\vec{E}), l'accélération $\vec{\gamma}$ d'une particule de masse m et de charge q est définie par la relation :

$$\vec{\gamma} = \frac{q \cdot \vec{E}}{m}$$

La masse d'un ion étant beaucoup plus importante que celle d'un électron, les électrons sont plus rapides que les ions. Au cours d'une période R.F., beaucoup plus d'électrons que d'ions arrivent sur la cathode. Le condensateur de blocage en série avec la décharge impose une condition de courant moyen nul à la décharge. Cette condition particulière est à l'origine de l'apparition d'une tension additive aux bornes de ce condensateur par accumulation de charges négatives. Une tension continue appelée tension d'auto-polarisation (V_{DC}) apparaît sur la cathode [Turban1987]. Le potentiel de surface de la cathode est la superposition de la

tension radiofréquence alternative du générateur et de la tension d'auto-polarisation continue. Sur une période R.F., la durée pendant laquelle la cathode est à un potentiel positif devient beaucoup plus courte afin de compenser la différence de mobilité ions/électrons et d'avoir sur une période complète autant d'électrons que d'ions qui arrivent sur la cathode (figure II. 2).

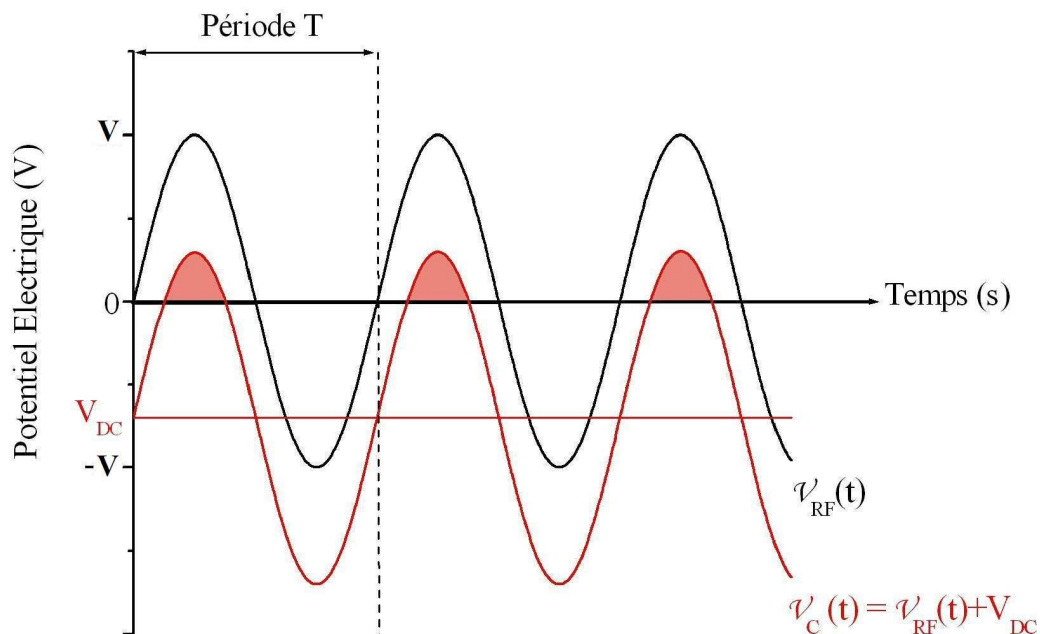


Figure II. 2: Potentiel appliqué sur la cathode, superposition de la tension R.F. et de la tension continue d'auto-polarisation induite par le couplage capacitif.

Le potentiel V_{RF} est appliqué entre les deux électrodes. Le plasma ayant une résistance négligeable, les variations de potentiel se font principalement dans les gaines. Ainsi, la différence de potentiel se fait principalement dans les gaines et la différence de potentiel aux bornes des deux gaines est définie par :

$$U_C = V_P - V_{DC} \quad (\text{Gaine cathodique})$$

$$U_A = V_P \quad (\text{Gaine anodique})$$

Où V_P représente le potentiel plasma.

L'apparition de la tension d'auto-polarisation sur l'électrode R.F. est fortement conditionnée par la géométrie du réacteur (figure II.3).

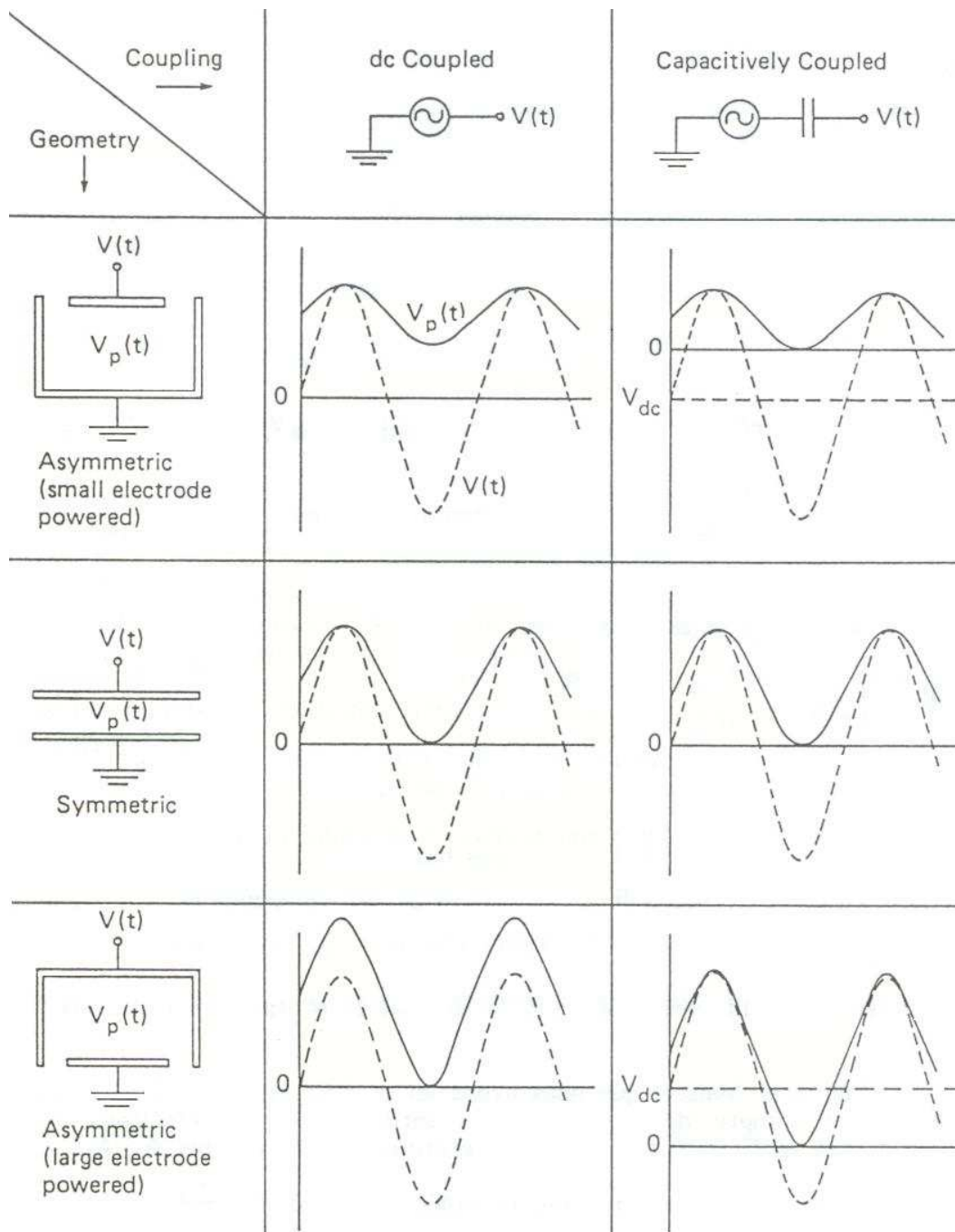


Figure II.3: Evolutions temporelles du potentiel plasma $V_p(t)$ et de la tension $V(t)$ à l'électrode R.F. en fonction du type de couplage et de la géométrie du réacteur.

Figure extraite de la référence [Köhler1985]

En considérant que les gaines sont purement capacitives et comme les courants ioniques de conduction à la cathode et à l'anode sont égaux, la loi des Aires [Koenig1970] donne :

$$\frac{U_C}{U_A} = \left(\frac{S_C}{S_A} \right)^n$$

Où S_C et S_A représentent les surfaces respectives de la cathode et de l'anode.

La valeur de la V_{DC} est définie par la relation suivante :

$$V_{DC} = \left(1 - \left(\frac{S_A}{S_C} \right)^n \right) \cdot V_P$$

Dans la plupart des cas, les parois du réacteur sont à la masse, de telle sorte que la surface de l'anode est supérieure à la surface de la cathode. La valeur de la V_{DC} est donc négative. Au contraire, si l'aire des surfaces portées au potentiel R.F. est supérieure à l'aire des surfaces portées à la masse, la tension d'auto-polarisation qui s'applique à l'électrode R.F. est positive. Enfin, dans le cas d'une décharge symétrique ($S_A=S_C$), la tension d'auto-polarisation n'apparaît pas sur la cathode ($V_{DC}=0$).

E) Les différentes zones de la décharge (cas où $V_{DC} < 0$).

La figure II.4 met en évidence la répartition des potentiels continus dans une décharge R.F. typique de laboratoire, et montre la présence de trois zones principales de la décharge :

- **Le plasma, ou zone de lumière négative**, considérée comme électriquement neutre, à un potentiel plasma moyen V_P uniforme en volume [Collobert1982].
- Une zone sombre et étroite au voisinage de l'anode, appelée **gaine anodique**. Une faible différence de potentiel apparaît aux bornes de cette gaine entre le potentiel V_P du plasma et la surface de l'anode portée à la masse.
- Une zone sombre au voisinage de la cathode, appelée **gaine cathodique**, aux bornes de laquelle s'applique une forte différence de potentiel du fait de la tension d'auto-polarisation. De ce fait, l'énergie des ions bombardant la cathode (100-200 eV) peut être très supérieure à l'énergie des ions sur l'anode (1-25 eV). Ce phénomène peut entraîner la pulvérisation de la cathode et ou des dépôts.

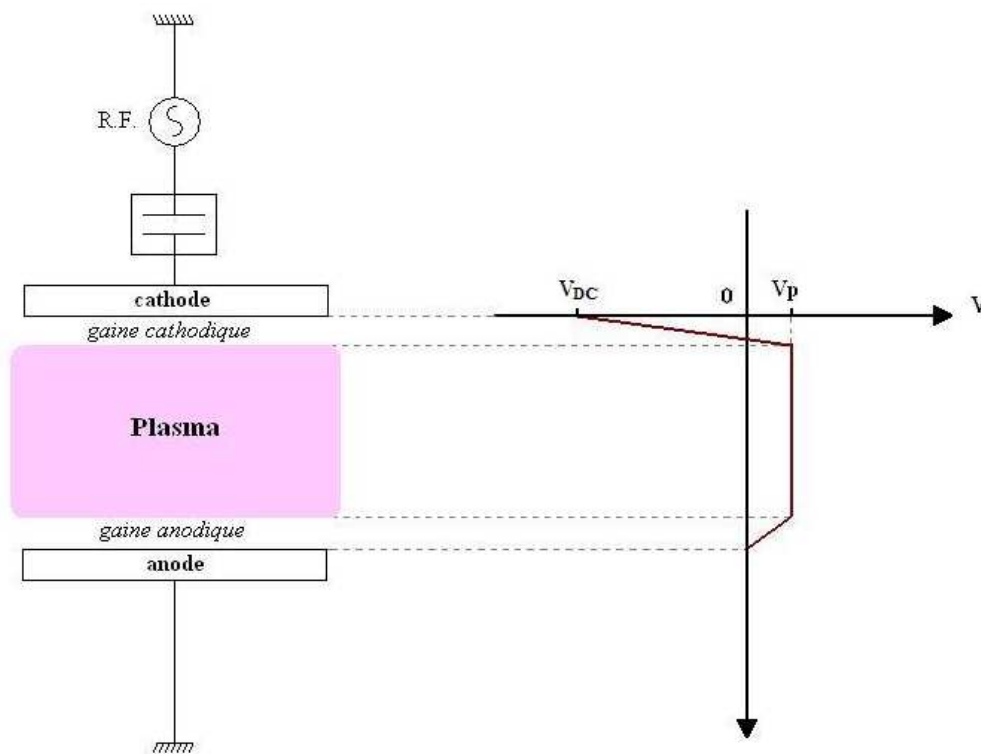


Figure II.4 : Répartition des potentiels continus dans les différentes zones de la décharge radio-fréquence.

Références

- [Brown1966] S.C. Brown, *Introduction to electrical discharges*, Wiley (1966).
- [Bradu1999] P. Bradu, *L'univers des plasmas : du big bang aux technologies du IIIème millénaire*, Paris, Flammarion (1999).
- [Coburn1972] J.W. Coburn et E. Kay, *Journal of Applied Physics* **43**, 4965 (1972).
- [Collobert1982] Daniel Collobert, Thèse de l'Université Paris-Sud (1982).
- [DeLodyguine1893] De Lodyguine, *Illuminant for incandescence lamps*, US patent **57002** (1893)
- [Francis1960] G. Francis, *Ionisation phenomena in gases*, Butterworth (1960).
- [Koenig1970] H.R. Koenig et L.I. Maissel, *I.B.M. J. Res. Develop.* **14**, 168 (1970).
- [Köhler1985] K. Köhler, J.W. Coburn, D.E. Horne et E. Kay, *Journal of Applied Physics* **57**, 59 (1985).
- [Lieberman1994] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, New-York (USA) - John Wiley & Sons Inc (1994).
- [Turban1987] G. Turban, *Interactions plasmas froids-surfaces*, Journées d'études « Oléron 87 », Les éditions de physique, pp. 79-112 (1987).
- [Vacquié1968] S. Vacquié, J. Bacri, J. Serrot, *C.R.A.S.* **266**, 387 (1968).

Chapitre III :

Les plasmas poussiéreux.

III. 1. Introduction

Alors que la première observation de la présence de particules dans une décharge luminescente a été faite par I. Langmuir en 1924 [Langmuir1924], les plasmas poussiéreux n'ont fait l'objet que de quelques études dans les années 60. Il faudra attendre l'avènement de la micro-électronique pour que des recherches commencent à s'intéresser particulièrement aux mécanismes de formation de ces poussières au sein du plasma.

Comme nous l'avons vu précédemment, les décharges plasmas constituent en micro-électronique la phase principale des processus de fabrication des circuits imprimés (dépôt, gravure, pulvérisation). La présence de poussières au sein de décharges a été observée dans de nombreux dispositifs industriels, elles sont responsables de la détérioration des produits de fabrication et de l'abaissement des rendements de production [NTRS1997]. Dans les procédés industriels de dépôt de silicium amorphe hydrogéné, la présence de poussières dans les plasmas de silane a été mise en évidence par Spears et col. [Spears1986][Spears1988]. Ces phénomènes de contamination ont également été observés dans des réacteurs de gravure, comme le montre les travaux menés à IBM par G.S. Selwyn et col. [Selwyn1989][Selwyn1990]. Enfin, dans des décharges R.F. d'argon utilisées dans des procédés industriels de pulvérisation [Jellum1990][Jellum1991] la formation de particules métalliques à base de cuivre ou d'aluminium a également été mise en évidence. Les particules de quelques centaines de microns et de densités importantes (10^4 - 10^8 cm⁻³), proviennent de la pulvérisation des électrodes métalliques. Ces travaux ont montré l'intérêt d'étudier et de comprendre les mécanismes de formation et de croissance de ce type de particules justement nommées « killer particles ».

Mais l'étude des plasmas poussiéreux est un sujet de recherches actives dans de nombreux autres domaines comme l'astrophysique ou la physico-chimie. Les progrès dans le domaine de la recherche spatiale ont montré l'existence de systèmes complexes semblables, constitués de particules solides de taille nanométrique (1-20nm) immergées dans des plasmas de l'univers, comme les environnements planétaires (anneaux de Saturne, haute ionosphère), les nuages interstellaires ou les queues de comètes [Alfvén1954][Spitzer1978][Draine1987]. Ainsi, des astronautes ont observé la présence de particules immergées dans les magnétosphères des planètes, attirées vers les navettes spatiales en raison d'interactions électrostatiques. Ces particules peuvent être des agrégats de macromolécules aromatiques, des

nano-diamants, des nano-particules de silicate ou de métal, produits en fin de vie des étoiles ou à l'issue de processus chimiques dans les nuages interstellaires. L'étude de plasmas poussiéreux en laboratoire est donc très utile pour comprendre ou simuler des plasmas extra-terrestres. Par exemple, de nombreux travaux sont effectués dans le but de simuler l'atmosphère de Titan, satellite de Saturne, possédant une atmosphère principalement composée d'azote (98%) et de méthane (2%) contenant des aérosols [Coll1999][Szopa2006]

Enfin, les formations de poudres de tailles micro et nanométriques présentent des perspectives intéressantes dans le domaine de la physico-chimie des nanomatériaux, pour la fabrication de nano-systèmes avec des propriétés nouvelles. Un exemple simple est celui des nano-particules de cuivre permettant la synthèse du cuivre nanocristallin, utilisé en microélectronique. Elles ont la particularité d'avoir une dureté trois fois plus élevée que le cuivre classique et possèdent une grande aptitude à la déformation plastique. Les domaines d'applications des nano-particules sont donc nombreux, en fonction de leur nature et de leurs propriétés physico-chimiques.

Le nombre important de domaines intéressés par cette formation spontanée de poussières micro- voire nanométriques explique la croissance exponentielle du nombre de travaux publiés au cours des vingt dernières années (Figure III.1).

Les premières recherches en laboratoire portant sur la formation de poussières dans les plasmas de silane [Roth1985][Watanabe1988][Bouchoule1991] ont permis de comprendre les mécanismes de croissance et de transport des particules dans ce type de plasmas et ont posé les bases de la physique des plasmas poussiéreux. Des travaux consistants à injecter des particules calibrées dans des gaz non réactifs ont également permis de mieux comprendre le comportement et les mécanismes de transports des particules à l'intérieur d'un plasma. Ainsi, l'injection de particules de mélamine formaldéhyde (MF mélamine) mono dispersée dans des décharges d'argon [Thomas1994] ont permis de mettre en évidence les différentes forces auxquelles était soumise la particule immergée dans un plasma. De plus, elles ont permis l'étude des phénomènes de comportements individuels et collectifs de ces poussières (organisation des particules sous la forme de cristaux coulombiens).

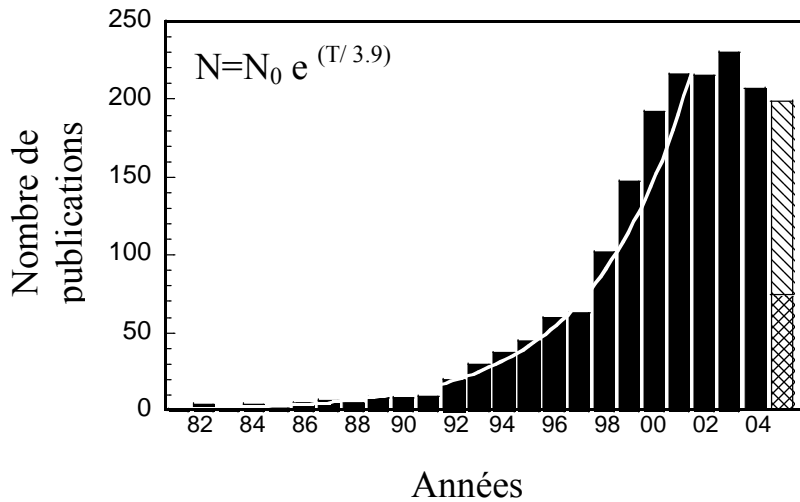


Figure III. 1 : Nombre de travaux publiés dans des revues scientifiques internationales entre 1982 et 2004. Figure tirée de la référence [Merlino2005].

III. 2. Cas d'une particule immergée dans le plasma

Avant d'étudier la formation et le comportement d'un nuage de particules dans une décharge R.F. basse pression, nous rappellerons préalablement les phénomènes physiques résultant de la présence d'une particule seule immergée au sein de la décharge.

III. 2. 1. Mécanisme de charge d'une particule dans un milieu ionisé

Immergée dans un gaz ionisé, une particule isolée nano- voire micro-métrique se charge électriquement selon un processus semblable aux phénomènes de charges d'un objet macroscopique dans un plasma de laboratoire (sonde électrique) ou dans un plasma de l'univers tel que l'ionosphère (satellite en orbite). Dans ces deux cas, l'objet se trouve au potentiel flottant et pour respecter son équilibre électrostatique, le flux global des différents courants reçus et émis par la particule doit être nul :

$$\sum_{\alpha} I_{\alpha} = 0$$

Les différentes contributions I_{α} proviennent :

- des flux ioniques et électroniques auxquels est soumise la particule dans la décharge,
- de l'émission possible d'électrons secondaires ou de photoélectrons [Shukla2002].

Les particules immergées dans les plasmas de l'univers sont largement soumises à la lumière UV et le processus de charges des poussières provient alors principalement de l'émission des photoélectrons, plutôt que de la collection d'ions et d'électrons ambiants. Au contraire, dans les plasmas de laboratoire, à l'exception de conditions particulières (radiations UV intense, forte énergie des électrons...), on ne considère que l'effet des courants ioniques et électroniques arrivant sur la particule pour expliquer le phénomène de charge.

▪ Charge d'une particule :

En respectant l'équilibre électrostatique de la particule, le même flux moyen d'ions et d'électrons doit être collecté par la surface de la particule. La forte mobilité électronique entraîne une accumulation de charges négatives en surface. Ce potentiel de surface négatif, noté V_f , tend à repousser les électrons, attirer les ions et rétablir l'équilibre du flux de charges, dans un processus similaire à celui qui a lieu à la surface de la cathode. La particule de rayon r_p peut alors être assimilée à un condensateur sphérique de même taille, dont la charge Q_p s'exprime en imposant l'égalité des flux de courants ioniques et électroniques.

Ce résultat est obtenu par la théorie OML (Orbital Motion Limited) en supposant que les ions et électrons se déplacent vers la particule selon un mode de transport non-collisionnel, qu'ils ne sont soumis qu'à des interactions électroniques avec la particule et que le transport des particules chargées dans la gaine électrostatique de la particule se fait sans collisions. Dans des plasmas de laboratoire ($n_i/n_e=1$ et $T_e \gg T_i$), on obtient donc :

$$I_- = I_+ \quad \rightarrow \quad (V_f - V_p) \approx -\frac{2kT_e}{e}$$

Avec $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$,

e , charge élémentaire d'un électron à $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$,

V_f , potentiel flottant à la surface de la particule et V_p , Potentiel plasma.

Pour une décharge R.F. basse pression classique, où $T_e = 1,5 \text{ eV}$ (17 407 K), On obtient un rapport $(V_f - V_p)$ de l'ordre de - 3 V. On peut alors déduire la charge d'une particule pour une particule isolée dans un plasma classique R.F. par la formule suivante :

$$Q_p = Z_q \times e = 4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_p \cdot (V_f - V_p)$$

avec Q_p , charge électrique de la particule (C) soit Z_q charges électroniques élémentaires,
 ϵ_0 , permittivité du vide, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

Ce résultat conduit pour une particule sphérique de 500 nm de rayon à une charge de particule de $-1,7 \cdot 10^{-16} \text{ C}$ soit environ 1044 charges électroniques élémentaires.

▪ Longueur de Debye d'une particule :

Le système est alors assimilé à une particule portant N électrons, entourée d'un nuage ionique. On parle alors d'une particule habillée. Il se crée une gaine électrostatique, entourant la particule. Dans cette zone, il y a une différence de densité ions/électrons en raison de la charge de surface négative. Au delà de cette zone, le plasma ignore la particule et respecte le principe de neutralité électrique. La gaine est caractérisée par son rayon et associée à la longueur de Debye particulaire Λ_{Dp} [Shukla2002] :

$$\Lambda_{Dp} = \frac{\Lambda_{De} \Lambda_{Di}}{\sqrt{\Lambda_{De}^2 + \Lambda_{Di}^2}}$$

Avec Λ_{De} et Λ_{Di} , respectivement longueurs de Debye électroniques et ioniques :

$$\Lambda_{De} = \sqrt{\left[\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right]} \quad \text{et} \quad \Lambda_{Di} = \sqrt{\left[\frac{\epsilon_0 k T_i}{n_i e^2} \right]}$$

Avec n_e et n_i , représente respectivement la densité électronique et ionique du plasma,
 T_e et T_i représente la température électronique et ionique du plasma,

Dans le cas d'un plasma poudreux en non-équilibre thermodynamique, constitué de particules chargées négativement, on a $T_e \gg T_i$.

Dans ces conditions, la longueur de Debye particulaire Λ_{Dp} est assimilable à la longueur de Debye ionique Λ_{Di} et pour une température ionique relativement faible de 0,03 eV (348 K) et

une densité ionique de 10^9 cm^{-3} , la longueur de Debye Λ_{Dp} est d'environ $40 \text{ }\mu\text{m}$. La longueur de Debye électronique Λ_{De} est, quant à elle, plus importante et pour une température électronique de $1,5 \text{ eV}$ (17407 K) et une densité électronique de 10^9 cm^{-3} , elle est de l'ordre de $290 \text{ }\mu\text{m}$.

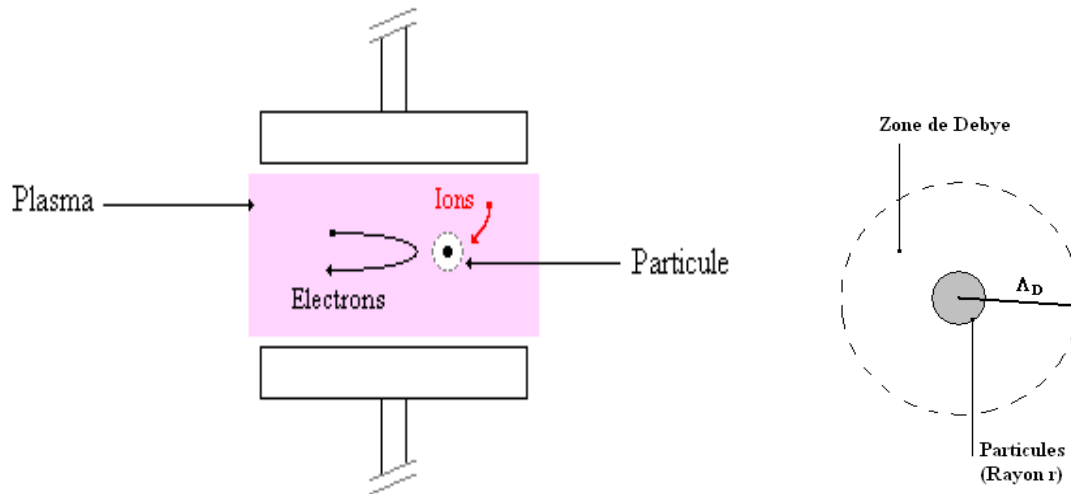


Figure III. 2 : Matérialisation de la gaine de Debye entourant la particule au sein d'un plasma R.F. basse pression.

- Paramètre de couplage des particules en limite de gaine cathodique et anodique :

Les nuages de particules sont généralement caractérisés par le paramètre de couplage des particules, noté Γ , qui définit le type de mouvement collectif ($\Gamma \gg 1$) ou individuel ($\Gamma \ll 1$) des nuages de particules au sein du nuage.

$$\Gamma = \frac{Q_p^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot a \cdot kT_p}$$

Avec T_p , température d'agitation thermique des particules difficilement mesurable et souvent assimilée à celle du gaz à 300 K ,
 a , distance inter-particule moyenne dans le nuage de particules.

Ce paramètre de couplage sera utilisé dans la suite de ce mémoire afin de mettre en évidence le caractère collectif des nuages de particules dans un plasma CH_4/N_2 riche en azote.

III. 2. 2. Force agissant sur les particules.

Les particules poussiéreuses formées dans un plasma de laboratoire sont soumises à différentes forces qui régissent leur comportement au sein du plasma. Les décharges R.F. en couplage capacitif sont très efficaces pour le piégeage des particules car le potentiel plasma moyen dans ce type de décharges est supérieur de plusieurs dizaines de volts au potentiel des parois de la décharge.

Les forces électrostatiques agissant sur les particules sont donc relativement importantes pour confiner les particules au sein de la décharge. Au contraire, de nombreuses forces (flux ionique, thermophorèse, pesanteur...) favorisent l'éjection des particules hors de la décharge. L'équilibre qui s'établit entre ces différentes forces dépend des caractéristiques des particules (nature, rayon, charge) et du plasma (densité des espèces chargées...). L'étude de ces forces permet de comprendre l'évolution du piégeage et est détaillée par la suite. Cette partie passe en revue les différentes forces agissant sur les particules dans un plasma.

A) Force de pesanteur

Comme tout corps présent dans le champ de pesanteur de la terre, les particules du plasma sont soumises à une force fondamentale de pesanteur, proportionnelle à la masse de la particule et s'exprime, dans le cas de particules sphériques de masse m_p par :

$$\vec{F}_g = m_p \cdot \vec{g} = \left(\frac{4}{3} \pi r_p^3 \right) \rho \cdot \vec{g}$$

Où $|\vec{g}| = 9,81 \text{ N} \cdot \text{kg}^{-1}$ représente l'accélération de pesanteur.

r_p représente le rayon de la particule sphérique et ρ , sa masse volumique.

Que ce soit pour des particules de silicium amorphe hydrogénées ($\rho \approx 2,33 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) synthétisées dans une décharge de silane Ar/SiH₄ ou pour des particules de carbone amorphe hydrogénées ($\rho \approx 2 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) obtenues dans un plasma de méthane CH₄ [Géraud-Grenier1999], la force de pesanteur exercée sur les particules est proportionnelle au cube du rayon particulaire et s'exprime typiquement $F_g \approx 10^{-13} r_p^3$ (avec r_p exprimé en μm). Ainsi, la

taille des particules au sein de la décharge est généralement suffisamment petite pour négliger l'effet de cette contribution dans les mécanismes de transport des particules, par rapport aux autres forces agissant sur les particules. Néanmoins, la force de pesanteur est proportionnelle au cube du rayon particulaire r_p et la croissance en taille des particules peut conduire à des forces de pesanteur beaucoup plus importantes.

En couplage capacitif, la décharge apparaît entre deux électrodes horizontales, et la force de pesanteur tend donc à entraîner les particules ayant atteint une taille critique vers le bas de l'enceinte, sur l'électrode inférieure. De plus, lors de l'arrêt de la décharge, la gravité reste avec la force de thermophorèse, la seule force agissant sur les particules, qui tombent vers le bas de l'enceinte, entraînant une contamination de surface sur les dépôts ou les gravures réalisés.

B) Force de thermophorèse

La force de thermophorèse provient du caractère hétérogène du chauffage du gaz induit par la dissipation de la puissance dans la décharge gazeuse [Perrin1994]. Un gradient de température du gaz neutre ∇T_g dans le réacteur apparaît et induit une force dynamique du gaz liée à l'interaction neutre/particule. Les molécules et atomes gazeux provenant des zones les plus chaudes de la décharge ont une forte quantité de mouvement et drainent les particules vers les régions froides. L'expression analytique de cette force est la suivante :

$$\vec{F}_{th} = -\frac{32}{15} \frac{r_p^2}{\bar{v}_{th,g}} \left(1 + \frac{5\pi}{32} (1-\alpha) \right) K_T \cdot \vec{\nabla} T_g$$

où $v_{th,g}$ représente la vitesse thermique du gaz, c'est à dire des neutres,

K_T , conductivité thermique du gaz,

Pour une température du gaz et de surface des particules inférieure à 500 K, comme c'est généralement le cas dans les plasmas basse pression ($P < 133$ Pa), une approximation raisonnable du coefficient d'accommodation ($\alpha \sim 1$) permet d'établir l'expression suivante pour la force de thermophorèse [Talbot1980] :

$$\vec{F}_{th} = -\frac{8}{3} \frac{r_p^2}{\bar{V}_{th,g}} K_T \cdot \vec{\nabla} T_g$$

Cette contribution est parfois essentielle pour des particules micrométriques et des gradients de température de quelques K/cm et peut être utilisée pour compenser la gravité et permettre la lévitation des particules au sein de la décharge [Thomas2002][Rothermel2002]. Dans la plupart des décharges de ce type, les électrodes et les parois du réacteur sont refroidies et représentent les régions les plus froides du réacteur. Ainsi, les gradients de température entre le plasma et les surfaces ont tendance à pousser les particules vers les électrodes et les parois du réacteur. Au contraire, dans notre étude, les électrodes parallèles ne sont pas refroidies et la présence d'une tension négative d'auto-polarisation (V_{DC}) entraîne le bombardement de la cathode par les ions positifs, responsable d'un échauffement de la surface de cette électrode R.F. Il se crée alors un gradient de température dans le plasma entre les régions chaudes proches de la cathode et les régions plus froides proches de l'anode. La force de thermophorèse dans ce type de décharges est responsable de la migration des particules vers le bas de l'enceinte sur l'électrode de masse.

C) Force de poussée des neutres.

L'écoulement du gaz dans la décharge induit une force de friction résultant de la viscosité du gaz, entraînant des phénomènes d'interactions entre la particule et le milieu gazeux. Dans le cas de plasmas de laboratoire, cette force exercée par le flux de gaz est évaluées par la formule d'Epstein [Bouchoule1999] :

$$\vec{F}_N = -\frac{4}{3} \pi \cdot r_p^2 \cdot m_n n_n v_{th,g} \cdot (\vec{V}_p - \vec{V}_g)$$

Avec \vec{V}_p et \vec{V}_g , les vitesses cinétiques respectives du gaz et des particules,

Vitesse thermique moyenne du gaz, et donc des neutres,

m_n et n_n , masse et densité des neutres respectivement,

r_p , rayon de la particule,

Cette force conduit généralement à l'éjection des particules hors de la décharge. Dans le cas d'un flux gazeux suffisamment faible et perpendiculaire à l'axe de symétrie de la décharge, l'effet de cette force sur les mouvements des particules peut être raisonnablement négligé [Geraud-Grenier1999].

D) Force électrostatique

Les particules sont chargées négativement. Elles sont donc soumises à une force électrostatique induite par les interactions coulombiennes entre les particules chargées et le champ électrique local. Dans le cas d'une particule sphérique conductrice de charge Q_P placée dans un champ électrique \vec{E} , cette force s'exprime sous la forme :

$$\vec{F}_E = Q_P \cdot \vec{E}$$

Comme dans le cas des ions positifs, l'inertie des particules est telle qu'elles ne suivent pas les fluctuations de l'excitation sur une période R.F. et seules les valeurs moyennes des champs électriques sur une période seront considérées. Le champ électrique au centre de la décharge est relativement faible. Au contraire, en raison de la transition entre la zone de décharge équipotentielle et les gaines cathodiques et anodiques où $n_i > n_e$, le champ électrique moyen est important dans la gaine. Il en résulte un champ de diffusion ambipolaire orienté des gaines vers le centre de la décharge. Il a été démontré précédemment que la charge de la particule est directement proportionnelle au rayon de la particule. La force électrostatique est donc directement proportionnelle à la taille des particules (r_P). Cette force électrostatique joue un rôle primordial dans le piégeage des particules en limite de gaine cathodique et anodique, tout comme la force de vent ionique.

E) Force de vent ionique.

Dans le cas typique des décharges R.F., le potentiel moyen de surface des électrodes est relativement inférieur au potentiel moyen du plasma. Ce champ électrique créé un flux permanent d'ions positifs qui draine les ions du centre de la décharge vers les électrodes et

conduit à un transfert de quantité de mouvement des ions positifs vers la particule. On parle de « force de vent ionique » ou « flux de vent ionique ». Dans un plasma, l'expression de cette force agissant sur la particule est obtenue par intégration de la distribution en énergie des ions $f(v_i)$:

$$F_i = n_i \cdot m_i \cdot v_i \cdot \int_0^{\infty} \sigma \cdot v_i \cdot f(v_i) \cdot dv_i$$

Où n_i , m_i et v_i sont respectivement la densité, la masse et la vitesse moyenne des ions positifs. σ représente la section efficace de transfert entre les ions positifs et la particule.

La force de flux ionique consiste en deux contributions (figure III.3) relatives à la façon dont les ions positifs énergétiques transfèrent leur quantité de mouvement aux particules :

- Une force de collection $F_{i,c}$ associée au bombardement ionique de la surface de la particule chargée négativement.
- Une force orbitale $F_{i,o}$ due aux ions positifs qui n'atteignent pas la surface, déviés par le potentiel autour d'eux, mais qui transfèrent tout de même leur quantité de mouvement par des interactions électrostatiques de type coulombien.

Une expression simplifiée de la composante de collection a été donnée par Seeböck pour une particule de rayon r_p et de charge Q_p soumise à un flux d'ions positifs de masse m_i , de vitesse moyenne v_i et de courant moyen j_i . [Seeböck1994] :

$$F_{i,c} = \pi r_p^2 j_i m_i \frac{v_i}{e}$$

Cette force est importante dans les zones où les ions positifs ont une grande vitesse, c'est à dire au niveau des gaines et pré-gaines de décharge RF basse pression, où le champ électrique est le plus important. Sa valeur typique est $F_i \approx 10^{-14} - 10^{-13} r_p^2$ [N] (r_p en μm) et dépend de la densité ionique dans l'entourage de la particule. Le vent ionique pousse les particules hors de la décharge contrairement à la force électrostatique, ce qui explique le piégeage des particules en limite de gaines anodique et cathodique.

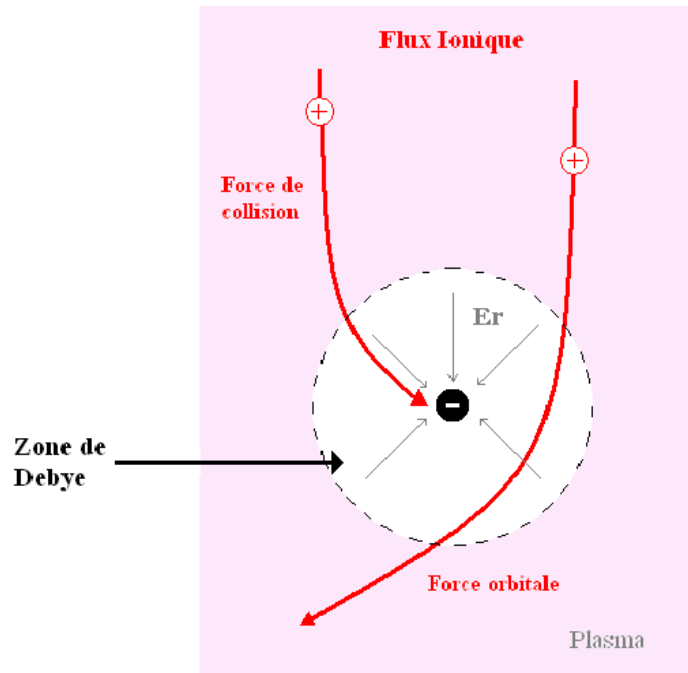


Figure III.3 : Influence de la présence d'une particule sur le flux ionique.

F) Bilan des forces agissant sur la particule dans une décharge R.F. basse pression en couplage capacitif.

La force de pesanteur a tendance à drainer les particules vers la partie basse de la décharge, sur la surface de l'anode dans des géométries de réacteur classique. La force de thermophorèse, quant à elle, entraîne une migration des particules vers les zones froides de la décharge, c'est à dire la surface des électrodes et les parois du réacteur. Enfin, le flux gazeux responsable de la force de poussée des neutres évacue les particules hors de la décharge. Alors que l'ensemble de ces contributions tend à éjecter les particules hors de la décharge, le confinement des particules est principalement assuré par l'équilibre entre les forces électrostatiques et les forces de vent ionique qui permet le piégeage de ces poussières en limite de gaine. En effet, dans des plasmas de laboratoire, les forces électrostatiques sont généralement dirigées vers le plasma alors que les forces de vent ionique poussent les particules vers les électrodes et les parois du réacteur. Les particules se retrouvent alors piégées en limite de gaine anodique et cathodique, là où ces deux forces sont les plus importantes.

III. 3. Formation de particules au sein d'un gaz ionisé réactif.

Après avoir détaillé les phénomènes d'interactions liés à la présence de particules dans un plasma, cette partie est principalement consacrée à la croissance de particules dans un plasma réactif et aux différentes étapes qui mènent à la formation des poussières. Deux voies de nucléation sont possibles et conduisent à la formation de particules relativement différentes : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène.

III. 3. 1. Formation de particules par nucléation hétérogène.

La nucléation hétérogène est le plus simple et le plus connu des mécanismes de formation particulaire. Elle est obtenue par pulvérisation du dépôt créé lors de la décharge, selon un mécanisme purement physique lié uniquement au bombardement par des ions positifs de forte énergie des films minces en phase de croissance sur les parois du réacteur. Ce processus est relativement long et conduit à la formation de structures larges et lamellaires qui proviennent de l'écaillage du dépôt. Ce phénomène est courant dans les plasmas de dépôts dans lesquels se forment des films polymériques avec des propriétés d'adhésion souvent faibles. Les vibrations ou les chocs mécaniques peuvent également favoriser la formation de ces résidus de dépôts qui se chargent négativement dans le plasma par attachement électronique et sont repoussés vers le plasma par répulsion coulombienne. Ces fragments de dépôt pulvérisé ne font en général pas plus de quelques microns, de telle façon que leur charge de surface est suffisamment importante et leur taille suffisamment petite pour permettre sa lévitation dans le plasma.

Dans le cas de décharges PECVD basse pression en couplage capacitif (cas de notre étude), le phénomène de nucléation intervient principalement sur l'électrode R.F. chargée négativement à la tension d'autopolarisation, où le flux ionique est le plus important.

La nucléation hétérogène dépend donc fortement de l'historique du réacteur et de l'état de surface des électrodes et des parois du réacteur, et la réactivité du plasma n'est pas à l'origine de la formation de ce type de particules. La pulvérisation par des gaz nobles, non réactifs peut conduire également à la formation de poussières.

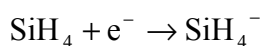
III. 3. 2. Formation de particules par nucléation homogène.

La nucléation homogène est un processus plus complexe, utilisant la réactivité du plasma et ayant lieu directement au sein de la phase gazeuse. Elle est composée de différentes étapes de croissance dont le scénario le plus souvent proposé est le suivant :

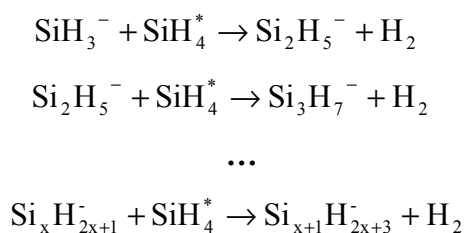
▪ Phase moléculaire ou de polymérisation

La première étape de la nucléation homogène consiste en la formation de macromolécules à partir de monomères gazeux, selon un processus de polymérisation en phase gazeuse qui conduit à la formation de proto-particules. Les ions jouent un rôle essentiel dans les phénomènes de polymérisation, en raison de leur bon confinement électrique et des forts taux de réactions conduisant à la formation d'ions. Ainsi, il est maintenant largement accepté que la polymérisation en phase gazeuse dans un plasma de silane (SiH_4) fait intervenir les ions négatifs $\text{Si}_x\text{H}_{2x+1}^-$ formés dans la décharge.

Le processus a été mis en évidence par spectrométrie de masse par Howling et col. en 1993, qui ont étudié l'évolution du degré de polymérisation des ions négatifs et positifs et des polysilanes (Si_2H_6 , Si_3H_8 ...). Alors que la croissance des ions positifs est stoppée à l'ordre 5 (Si_5H_y^+), l'apparition d'ions négatifs est observée jusqu'à l'ordre 16 ($\text{Si}_{16}\text{H}_{32}^-$), ce qui correspond à la limite de détection du spectromètre de masse utilisé dans cette étude [Howling1993]. Le processus de polymérisation proposé pour les ions négatifs consiste à la réaction d'ions négatifs primaires SiH_3^- , formés par attachement dissociatif des molécules de silane SiH_4 , avec les molécules de silane excitées vibrationnellement.



Ce phénomène conduit à la formation de longues chaînes polymériques sous forme d'ions négatifs complexes :

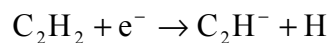


Peu de travaux ont été effectués sur les phénomènes de nucléation dans des plasmas poussiéreux hydrocarbonés (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4). Des études préalables [Kobayashi1974] [Deschenaux1999][Stoykov2001] ont mis en évidence l'importance primordiale de la production de monomères C_2H_2 dans les plasmas de méthane pour le déclenchement de la phase de nucléation des particules et la décroissance de la concentration relative de ces monomères au cours du processus de nucléation des particules [Hong2003].

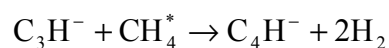
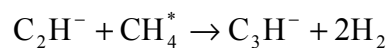
Une concentration critique de proto-particules est nécessaire pour initier la formation de particules dans des plasmas réactifs [Boufendi1994][Kortshagen1999]. Ainsi, la formation particulaire implique la présence d'une quantité suffisante de C_2H_2 pour la production de radicaux C_2H^\cdot . La concentration relative minimale dans un plasma de méthane est obtenue soit :

- par addition d'un pulse de C_2H_2 au sein de la décharge,
- par utilisation d'une puissance de décharge relativement importante pour favoriser la formation des précurseurs C_2H^\cdot .

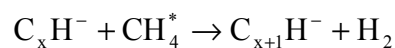
Le mécanisme probable de croissance des proto-particules dans une décharge de CH_4 consiste donc à la formation d'ions C_2H^- par attachement dissociatif des précurseurs C_2H_2 , suivant un processus similaire à la nucléation des particules primaires dans les plasmas de silane.



Les ions C_2H^- peuvent alors réagir avec les monomères de CH_4 pour former des ions négatifs de plus grande taille, conduisant à la formation de longues chaînes polymériques [VonHelden1993][Winter1999]:



...



Lorsque la taille des clusters négatifs augmente, les réactions en chaînes deviennent beaucoup plus lentes (importance de la relaxation de l'énergie vibrationnelle des molécules de silane à la surface des clusters) et sont stoppées par un processus de recombinaison ion-ion ($\text{Si}_x\text{H}_n^- + \text{SiH}_4^+$ dans le cas d'un plasma de silane). La croissance des particules se fait alors selon un processus de coalescence.

▪ **Phase de coalescence**

La densité de particules primaires atteint une concentration critique en limite de gaine cathodique. Ainsi, dans un plasma Ar/SiH₄ 30:1,2, sous une pression de 120 mTorr et une tension RF de 300V, une forte concentration (10^{11} à 10^{12} cm⁻³) de cristallites monodispersée de 2 nm s'accumulent. Pour que le piégeage des particules en limite de gaine cathodique soit effectif, il faut que les particules soient chargées. Les proto-particules sont statistiquement et successivement chargées par capture d'électrons et neutralisées par recombinaison. Or, des cristallites de faible taille ne peuvent pas se charger et n'ont aucune possibilité de rester piégés car le temps nécessaire pour qu'ils se chargent négativement par attachement électronique est plus long que leur temps de résidence. Ces particules sont donc éjectées de la décharge par le flux gazeux.

Au contraire, les plus grosses particules, dont le temps d'attachement électronique est inférieur au temps de résidence, sont chargées négativement au moins une fois au cours de leur présence en limite de gaine cathodique, de telle sorte que ces particules sont rapidement piégées par le fort champ électrique avant recombinaison et confinées en limite de gaine cathodique. Mais ces fluctuations de charge sont plus longues que le temps de collision entre particules, en particulier à forte densité de particules [Choi1993][Matsoukas1995]. Chaque proto-particule peut donc rester suffisamment longtemps négative, positive et même neutre, permettant le processus de coagulation entre elles par attraction électrostatique.

Le grossissement de la particule entraîne une charge de la particule de plus en plus importante. Au dessus d'une certaine taille critique ($d \approx 6$ nm dans le cas d'un plasma Ar/SiH₄) les particules possèdent une charge négative permanente. Les répulsions électrostatiques vont empêcher la coagulation des particules entre elles.

▪ **Phase de croissance par dépôt**

L'équilibre répulsif entre les particules est tel que la croissance ne peut se faire que par capture de structures nanométriques faiblement chargées et est principalement due à la chimisorption des différents radicaux du plasma. On parle alors de croissance par dépôt puisque le phénomène est comparable au phénomène de croissance des couches minces qui se créent à la surface des électrodes et sur les parois du réacteur. La densité des particules dans le nuage reste constante et leur taille augmente plus lentement qu'au cours des deux premières phases. La phase de croissance par dépôt ne s'arrête que lorsque les particules ont atteint une taille critique telle qu'elles ne sont plus piégées dans le plasma et tombent hors de la décharge sous l'effet des forces dépiégeantes.

Références

- [Alfvén1954] H. Alfvén, *On the Origin of the Solar System*, Clarendon press, Oxford, UK (1954).
- [Berndt2003] J. Berndt, S. Hong, E. Kovacevic, I. Stefanovic et J. Winter, *Vacuum* **71**, 377-390 (2003).
- [Bouchoule1991] A. Bouchoule, A. Plain, L. Boufendi, J.P. Blondeau et C. Laure, *Journal of Applied Physics* **1991**, 70 (1991).
- [Bouchoule1999] A. Bouchoule, *Dusty Plasmas: Physics, Chemistry and Technological impacts in Plasma Processing*, Wiley, New York (1999).
- [Boufendi1994] L. Boufendi, J. Gaudin, S. Huet, G. Viera et M. Dudemaine, *Journal of applied Physics* **79**, 4301 (1994).
- [Choi1993] S.J. Choi et M.J. Kushner, *Journal of Applied Physics* **74**, 835 (1993).
- [Coll1999] P. Coll, D. Coscia, N. Smith, M.C. Gazeau, S.I. Ramirez, G. Cernogora, G. Israël et F. Raulin, *Planetary et Space science* **47**, 1331-1340 (1999).
- [Deschenaux1999] Ch. Deschenaux, A. Affolter, D. Magni, Ch. Hollenstein et P. Fayet, *Journal of Physics D, Applied Physics* **32**, 1876 (1999).
- [Draine1987] B. Draine et B. Sutin, *Astrophys. J.* **320**, 803 (1987).
- [Géraud-Grenier1999] I. Géraud-grenier, V. Massereau-Guilbaud et A. Plain, *European Physical Journal AP* **8**, 53 (1999).
- [Hong2003] S. Hong, J. Berndt et J. Winter, *Plasma Sources Science Technology* **12**, 46-52 (2003).

- [Howling1993] A.A. Howling, L. Sansonnens, J.L. Drier et Ch. Hollenstein, *Journal of Physics D, Applied Physics* **26**, 1003 (1993).
- [Jellum1990] G.M. Jellum et D.B. Graves, *Applied Physics Letters* **57**, 2077 (1990).
- [Jellum1991] G.M. Jellum, J.E. Daugherty et D.B. Graves, *Journal of Applied Physics* **69**, 6923 (1991).
- [Kobayashi1974] H. Kobayashi, A. T. Bell et M. Shen, *Macromolecules* **7**, 277 (1974).
- [Kortshagen1999] U. Kortshagen et U. Bhandarkar, *Physical Review E* **60**, 887 (1999).
- [Langmuir1924] I. Langmuir, C.G. Found, A.F. Dittmer, *Science* **60**, 392 (1924).
- [Matsoukas1995] T. Matsoukas et M. Russel, *Journal of Applied Physics* **77**, 4285 (1995).
- [Merlino2005] R.L. Merlino, « Experimental Investigations of Dusty Plasmas », *New Vistas in Dusty Plasmas, 4th International Conference on the Physics of Dusty Plasmas, AIP Conference proceedings Vol. 799*, 3-11 (2005).
- [NTRS1997] *National Technology Roadmap for Semiconductors*, Semiconductor industry association (1997).
- [Perrin1994] J. Perrin, P. Molinas-Mata, P. Belenguer, *Journal of Physics D: Applied Physics* **27**, 2499 (1994).
- [Rader1994] D.J. Rader et A.S. Geller, *Plasma Sources Science and Technology* **3**, 426 (1994).
- [Roth1985] R.M. Roth, K.G. Spears, G.D. Slein et G. Wong, *Applied Physics Letters* **46**, 253 (1985).

- [Rothermel2002] H. Rothermel, T. Hagl, G.E. Morfill, M.H. Thoma and H.M. Thomas, *Physical Review Letters* **89**, L 175001-1-L 175001-4 (2002).
- [Seebök1994] R.J. Seebök, W. Böhme, W.E. Kölher, M. Römheld, S. Veprek, *Plasma Sources Science Technology* **3** (1994) 359.
- [Selwyn1989] G.S. Selwyn, J. Singh et R.S. Bennet, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **7**, 2758 (1989).
- [Selwyn1990] G.S. Selwyn, J.E. Heindenreich et K.L. Haller, *Applied Physics Letters* **57**, 374 (1990).
- [Shukla2002] P.K. Shukla, A.A. Mamun, *Introduction to Dusty Plasma Physics*, Institute of Physics, Bristol, UK (2002).
- [Spears1986] K.G. Spears, T.J. Robinson et R.M. Roth, *IEEE Transactions on Plasma Science* **14**, 179 (1986).
- [Spears1988] K.G. Spears et T.J. Robinson, *Journal of Physical Chemistry* **92**, 5302 (1988).
- [Spitzer1978] L. Spitzer Jr., *Physical Processes in the interstellar Medium*, Wiley, New York (1978).
- [Stoykov2001] S. Stoykov, C. Eggs et U. Kortshagen, *Journal of Physics D, Applied Physics* **34**, 2160 (2001).
- [Szopa2006] Cyril Szopa, Guy Cernogora, Laifa Boufendi, Jean J. Correia et Patrice Coll, *Planetary and Space Science*, **Vol. 54, Issue 4**, Pages 394-404 (2006).
- [Talbot1980] L. Talbot, R.K. Cheng, R.W. Schefer et D.R. Willis, *The Journal of Fluid Mechanics* **101**, 737 (1980).

- [Thomas1994] H. Thomas, G. E. Morfill, V. Demmel, J. Goree, B. Feuerbacher and D. Möhlmann, *Physical Review Letter* **73**, 652-655 (1994).
- [Thomas2002] E. Thomas Jr., B.M. Annaratone, G.E. Morfill et H. Rothermel, *Physical review E* **66**, 016405 (2002).
- [Von Helden1993] G. Von Helden, M.T. Hsu, N.G. Gotts et M.T. Bowers *Journal of Physical Chemistry* **97**, 8182 (1993).
- [Watanabe1988] Y. Watanabe, M. Shiratani, Y. Kubo, I. Ogawa et S. Ogi *Applied Physics Letters* **53**, 1263 (1988).
- [Winter1999] J. Winter et A. Leukens, *Proceeding of 14th International Symposium on Plasma Chemistry ISPC14* (Prague).

Chapitre IV :

**Dispositif expérimental
et techniques de caractérisation.**

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble du dispositif expérimental utilisé dans notre étude, que ce soit le mode opératoire mis en place pour l'élaboration des particules, ou bien les techniques de caractérisation in-situ et ex-situ utilisées.

IV. 1. Description générale du réacteur.

IV.1.1. Le réacteur

Le dispositif expérimental, schématisé sur la figure IV.1, est constitué d'une enceinte à vide en acier inoxydable munie de deux électrodes parallèles entre lesquelles sont amorcées les décharges R.F.. Cette enceinte est cylindrique de 40 cm de diamètre. Des hublots en verre permettent l'observation du plasma et des particules. Une électrode de 13,5 cm de diamètre, fixée sur le couvercle supérieur de l'enceinte, est couplée à un générateur radio-fréquence (13,56 MHz) par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance. Afin d'assurer le confinement de la décharge dans la zone inter-électrode, et éviter l'éjection des particules hors de la décharge, un anneau de garde également appelé contre-électrode est porté à la masse et entoure l'électrode RF. L'électrode inférieure, parallèle à la cathode, de 20 cm de diamètre est reliée à la masse et est distante de 2,5 cm de la cathode.

Le réacteur est équipé de trois manomètres :

- Une jauge de type Pirani permet de contrôler la pression à l'intérieur de l'enceinte dans la gamme de pressions du vide primaire ($3 \cdot 10^3$ - 10^{-1} Pa).
- Une jauge de type Penning permet de contrôler la mise sous vide du réacteur pour les plus basses pressions (10^{-1} - 10^{-5} Pa).
- Une jauge de type Baratron à affichage numérique (10^3 - 10^{-1} Pa) est utilisée pour contrôler la pression de l'enceinte lors de la mise en gaz du réacteur et fixer la pression de gaz à la valeur désirée.

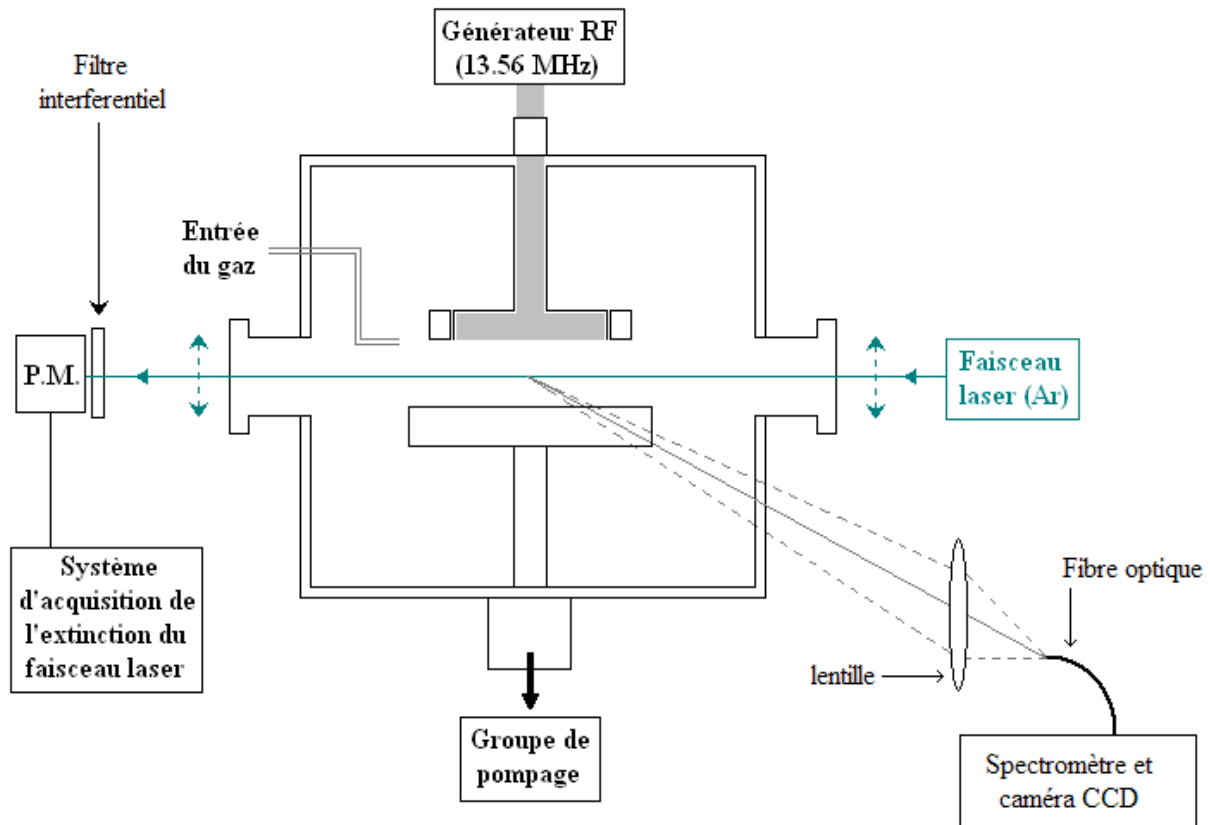


Figure IV.1 : Schéma du réacteur de dépôt

IV.1. 2. Système de récupération des particules

La récupération des particules qui se forment au sein de la décharge est un problème crucial. En raison des forces qui agissent sur les particules (force de gravité, force de flux des neutres, force de thermophorèse), les particules tombent aléatoirement sur toutes les surfaces de la partie inférieure de l'enceinte. Il est donc nécessaire de trouver un système permettant de les canaliser dans des zones définies et ainsi faciliter leur récupération en vue de leur caractérisation. Le système utilisé se compose d'une plaque trouée en acier inoxydable de 20,4 cm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur associée à une plaque fine de même diamètre, par l'intermédiaire d'une cale de 11,3 cm de diamètre et de 1,3 cm d'épaisseur. L'ensemble est posé sur l'électrode de masse. Par contact métallique, toutes les surfaces de ce dispositif sont à un potentiel nul. Il se crée des puits de potentiel qui drainent les particules chargées négativement à travers les ouvertures de la plaque supérieure vers la plaque de récupération.

A la fin de la décharge, les amas de particules qui se sont déposés sur le film d'aluminium sont plus facilement analysables par les différentes méthodes de caractérisation utilisées, comme l'analyse infrarouge ou la microscopie électronique à balayage. Ce système permet une récupération moyenne variant entre 1 et 5 mg en fonction des paramètres de la décharge et des mélanges réactifs utilisés. L'utilisation de ce dispositif réduit de manière importante la distance effective inter-électrode qui n'est plus que de 1 cm.

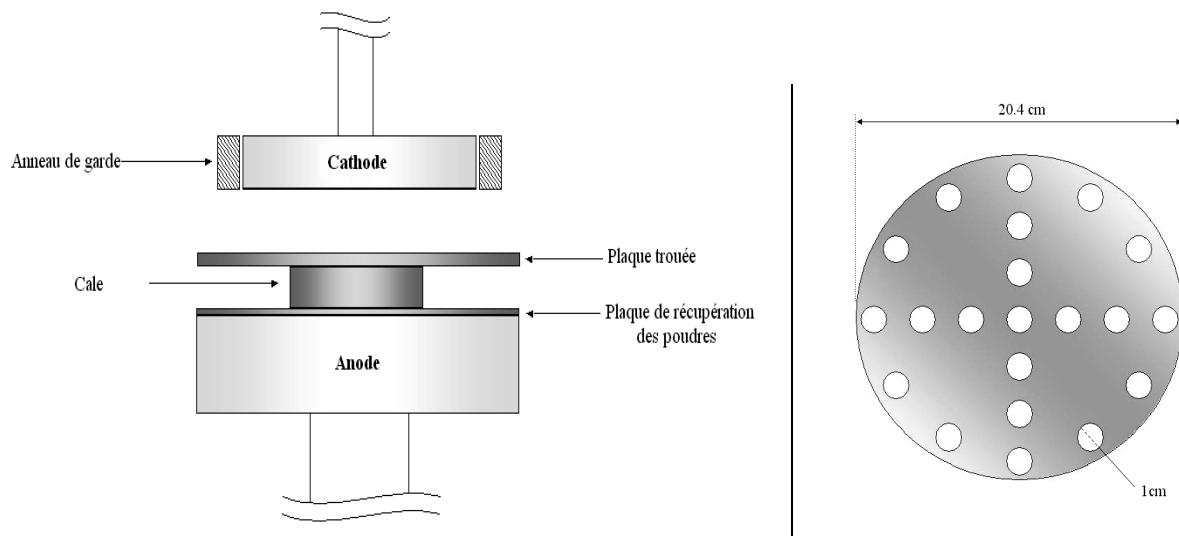


Figure IV.2 : Dispositif de récupération des particules à l'aide d'une plaque trouée.

IV. 1. 3. Le générateur Radio-Fréquence

L'excitation R.F. est assurée par un générateur Hüttinger PFG 300. Afin de minimiser la puissance réfléchie, optimiser la puissance injectée dans la décharge et protéger le générateur R.F., l'adaptation de l'impédance capacitive de la décharge à l'impédance résistive de sortie du générateur ($Z_g=50\Omega$) est obtenue par l'intermédiaire d'une boîte d'accord manuelle à condensateurs variables de type Π (Hüttinger, PFM 1500A) que l'on ajuste afin d'obtenir une puissance réfléchie la plus faible possible. Cette adaptation, associée à la dissymétrie des électrodes ($S_{RF} \neq S_{MASSE}$), est à l'origine de la tension d'auto-polarisation négative (V_{DC}) qui se crée à la surface de l'électrode radiofréquence.

IV. 1. 4. Le groupe de pompage

Avant chaque décharge, l'enceinte est préalablement mise sous vide à une pression limite d'environ $3 \cdot 10^{-4}$ Pa. Le pompage permet une évacuation des impuretés présentes dans l'enceinte et un dégazage des surfaces du réacteur. Le processus de pompage est assuré par deux systèmes séparés mais complémentaires, schématisés à la figure IV.3. Tout d'abord, le prévidage de l'enceinte jusqu'à une pression de 10^{-1} Pa est assuré à l'aide d'une pompe primaire à palettes (Leybold, Triviac), connectée au réacteur par une vanne d'isolation. Afin de permettre un dégazage des parois de l'enceinte, une pompe à diffusion d'huile (Veeco) associée à une pompe primaire à palettes (Alcatel 2012A) permet d'atteindre une pression résiduelle inférieure à 10^{-3} Pa. Le système de pompage secondaire est connecté à l'enceinte par l'intermédiaire d'une vanne tiroir, permettant un relais rapide des deux systèmes de pompage. Il faut noter que le pompage primaire, permettant le prévidage du réacteur, est aussi utilisé lors de la mise en gaz. Une micro-vanne manuelle permet d'assurer un pompage régulier du mélange gazeux introduit afin de maintenir la pression désirée dans l'enceinte.

IV. 1. 5. Système d'introduction des gaz

L'alimentation en gaz est constituée de trois lignes principales et indépendantes permettant l'injection des gaz constitutifs du mélange gazeux : méthane (CH_4), azote (N_2) et Argon (Ar) (figure IV.3). Chacune de ces lignes est équipée d'un débitmètre type MKS permettant de délivrer des flux gazeux situés entre 0 et 20 sccm ($1 \text{ sccm} \approx 1,68 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) pour le méthane et l'argon et entre 0 et 50 sccm pour l'azote. La présence d'électrovannes permet de contrôler indépendamment l'ouverture et la fermeture des différentes lignes d'alimentation de gaz via un programme informatique utilisant le logiciel Labview.

Caractéristique des gaz :

- Méthane : CH_4 (99,995% high purity)
- Azote : N_2 (99,9999% high purity)
- Argon : Ar

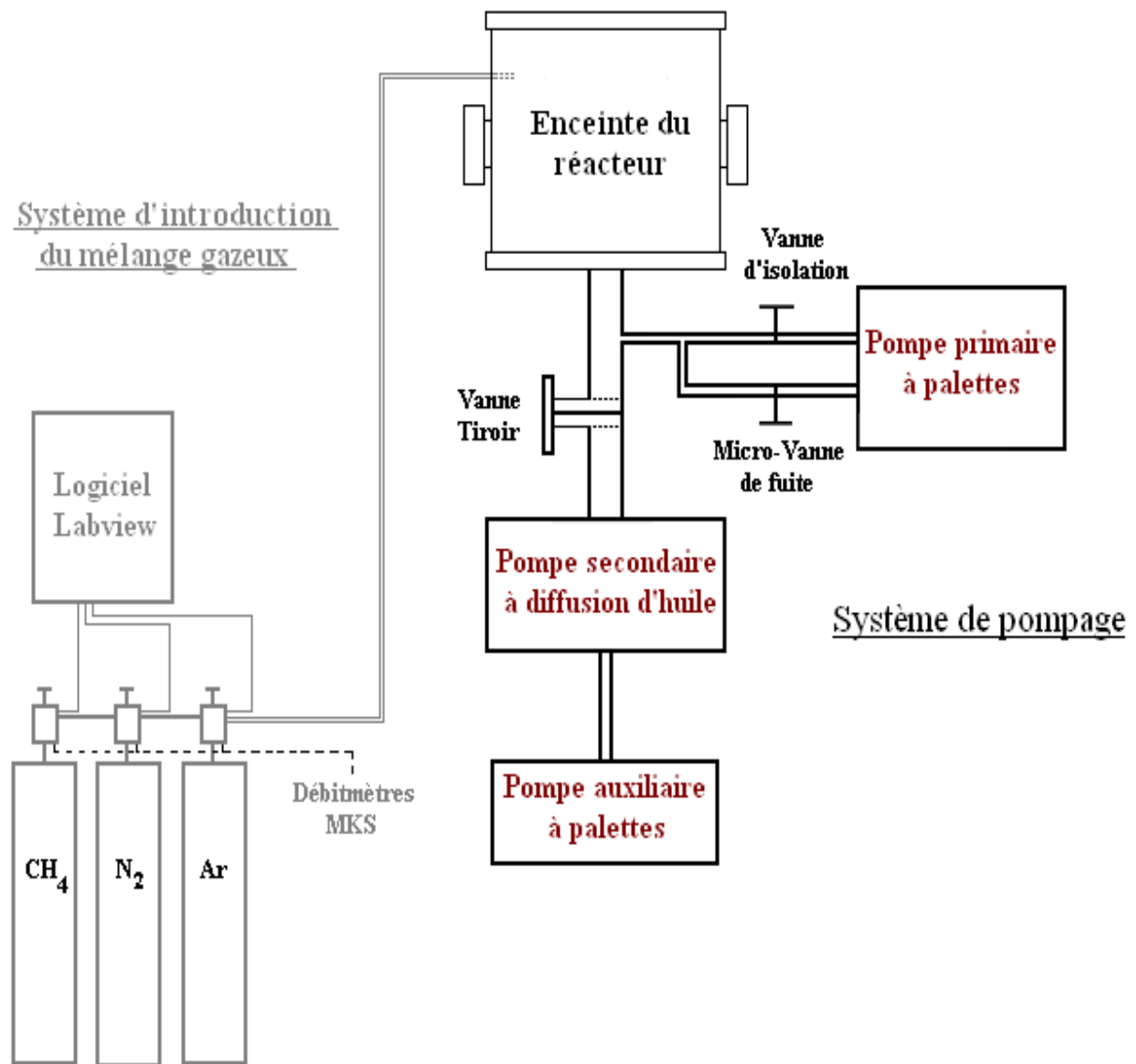


Figure IV.3 : Schématisation du système de pompage et d'injection des gaz.

IV. 2. Mode opératoire

IV. 2. 1. Paramètres de la décharge plasma utilisés

Les paramètres de la décharge permettant la formation de poudres dans des décharges RF CH_4 basse pression ont été largement étudiés au sein du laboratoire [Géraud-Grenier1999] [Massereau-Guilbaud2000] [Géraud-Grenier2001] et ces recherches conditionnent le choix des paramètres de la décharge utilisés dans cette étude (Flux de gaz, gamme de puissance RF, pression de travail...).

Le Tableau IV.1 récapitule ces paramètres :

Mélanges gazeux utilisés	CH ₄ (Ar), CH ₄ /N ₂ (Ar)
Puissance RF (13,56 MHz)	60-120 W
Pression du mélange gazeux	120 Pa
Flux total du gaz réactif	5,6 sccm
Flux d'Argon	0,1 sccm
Durée de plasma	30 min

Tableau IV.1 : Paramètres de décharge utilisés

Dans toutes les expériences qui ont été effectuées au cours de ces travaux, un flux constant d'argon (traceur) a été ajouté au mélange gazeux réactif CH₄ ou CH₄/N₂. En faible quantité, il n'intervient pas dans les mécanismes de formation de la décharge et n'a qu'un rôle de traceur permettant une analyse plus quantitative des espèces excitées du plasma par spectroscopie optique d'émission et selon le principe de l'actinométrie qui sera expliquée dans la suite de ce chapitre.

IV. 2. 2. Nettoyage du réacteur

Afin de s'affranchir de « l'histoire » du réacteur et d'obtenir des phénomènes reproductibles, le réacteur est nettoyé avant chaque décharge. Les deux électrodes sont nettoyées par abrasion mécanique afin d'enlever les films déposés lors d'une précédente décharge. En raison du confinement du plasma entre les deux électrodes et du diamètre important de l'enceinte, nous pouvons considérer que les parois du réacteur sont suffisamment loin de la zone de décharge pour qu'aucun dépôt ne se crée sur ces surfaces. Toutefois, l'intérieur de l'enceinte est grossièrement nettoyé à l'alcool afin d'ôter les particules éjectées du plasma au cours de la décharge. La mise sous vide du réacteur à des pressions inférieures à 10⁻³ Pa permet quant à elle de procéder à la désorption des atomes et des molécules gazeuses adsorbés sur les surfaces du réacteur lors de sa remise à l'air.

IV.3. Techniques de caractérisation in-situ du plasma

IV. 3. 1. Analyse du plasma par spectroscopie optique d'émission

Cette méthode de caractérisation utilise la lumière émise par le plasma et la récupère afin d'en déduire les espèces excitées présentes au sein de la décharge par analyse de leurs états excités. Son utilisation nous a permis d'étudier les radicaux présents dans la décharge et leurs évolutions au cours de la formation des particules dans le plasma.

A) Principe :

Lors d'une collision, un atome X dans son état fondamental et stable peut acquérir une énergie suffisante pour le porter à un état excité X* (figure IV.4). Cette excitation se caractérise par le transfert d'un électron de l'état (j) vers un niveau d'énergie supérieur (i), si l'énergie apportée au cours de la collision est égale à l'écart énergétique entre les deux niveaux (i) et (j). Les transitions permises entre deux niveaux sont gouvernées par les règles de sélection suivantes :

- $\Delta l = \pm 1$ (moment angulaire orbital), $\Delta J = 0, \pm 1$ (moment cinétique total $J=L+S$).
- $\Delta S = 0$ (spin total des électrons), $\Delta L = 0, \pm 1$ (moment angulaire orbital total).

Cet état énergétique est instable, de telle façon que l'atome va avoir tendance à revenir à son état initial stable. Ce phénomène conduit au retour de l'électron à son niveau d'énergie initial n. La désexcitation se fait principalement par émission d'un photon de longueur d'onde λ fonction de la différence d'énergie entre le niveau d'énergie stable j et le niveau excité i tel que :

$$h\nu = h \frac{c}{\lambda} = E_i - E_j$$

Avec h, constante de Planck, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s
 $c = 3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹, célérité de la lumière.

Par analyse de la lumière émise par le plasma, et donc des photons émis lors de la désexcitation des radicaux constituant la décharge, il est donc possible d'analyser qualitativement les espèces atomiques et moléculaires présentes au sein de la décharge. Dans le cas de molécules, des phénomènes d'excitation vibrationnelle et rotationnelle régis par des règles de sélection particulières s'ajoute aux phénomènes d'excitation électronique.

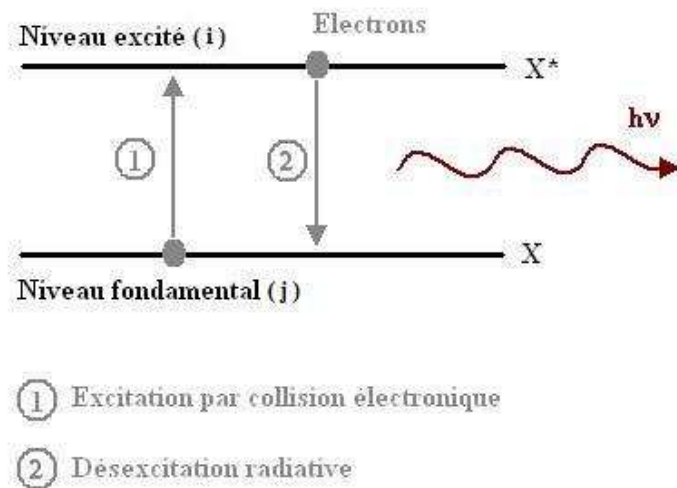


Figure IV.4 : Transition entre deux états énergétiques j et i d'un atome X.

L'énergie E_{ij} émise par rayonnement lors de la désexcitation de l'atome est donnée par la relation :

$$E_{ij} = N_i \cdot A_{ij} \cdot h \nu_{ij}$$

Avec N_i : population de l'état i,

ν_{ij} : fréquence correspondant au rayonnement émis,

A_{ij} : probabilité d'émission spontanée de l'état (i) vers l'état (j).

Les énergies émises E_{ij} , ainsi que les coefficients d'émission spontanée A_{ij} sont des données tabulées et facilement accessibles dans la littérature. Au contraire, la population d'un état est une grandeur difficilement mesurable.

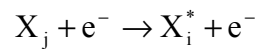
L'intensité d'une raie I_{ij} , obtenue par Spectroscopie d'Emission Optique (O.E.S). et issue d'une transition $i \rightarrow j$ (avec $E_i > E_j$) peut s'écrire sous la forme :

$$I_{ij} = C_{App} \times E_{ij} = C_{App} \times N_i \cdot A_{ij} \cdot h \nu_{ij}$$

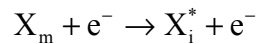
$C_{App(ij)}$ représente les constantes d'appareillage (fibre optique, CCD...) et peuvent être déterminées expérimentalement.

Dans une décharge basse pression, sept processus d'excitation sont possibles :

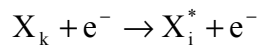
- L'excitation à partir du fondamental (X_j) par collision électronique.



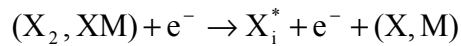
- L'excitation à partir d'un relais (ex : métastable X_m).



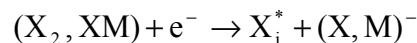
- L'excitation par cascade radiative à partir d'un niveau supérieur (k) [$k > i$].



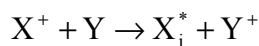
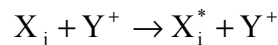
- L'excitation dissociative par collisions électroniques d'une molécule X_2 ou XM .



- L'attachement dissociatif avec excitation.



- Les collisions ion-neutre (excitation directe ou échange de charge).



- La recombinaison électronique (radiative, 3 corps, dissociative), négligeable dans des décharges basse pression ($n_e \leq 10^{12} \text{ cm}^{-3}$).

Dans le cas d'un plasma à basse pression et faiblement ionisé (modèle coronal), seule l'excitation par collision électronique de l'état fondamental de l'atome X conduit au peuplement du niveau d'énergie (i) (le peuplement par dissociation de la molécule est négligeable). Ce niveau d'énergie se dépeuple vers un niveau de plus basse énergie (j) par émission d'un photon visible ou ultraviolet. La variation de peuplement du niveau i peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{dn_i}{dt} = k_{0,i}^e \cdot [X] \cdot n_e - \sum_{j<i} A_{ij} \cdot n_i$$

Avec $[X]$ = concentration de population dans l'état fondamental de l'atome X.

n_e = densité électronique.

$k_{0,i}^e$ = taux d'excitation par collision électronique du niveau (j) au niveau (i).

Le taux d'excitation par collision électronique de l'état fondamental au niveau i est fonction de la répartition énergétique des électrons (Fonction de Distribution en Energie des Electrons FDEE) et de la section efficace de collision entre l'électron et l'atome.

A l'état stationnaire, on observe un équilibre entre les créations et disparitions d'espèces du niveau (i) :

$$\frac{dn_i}{dt} = 0 \quad \text{Et par conséquent} \quad k_{0,i}^e \cdot [X] \cdot n_e - \sum_{j<i} A_{ij} \cdot n_i = 0$$

$$n_i = \frac{k_{0,i}^e \cdot [X] \cdot n_e}{\sum_{j<i} A_{ij}}$$

Pour une espèce gazeuse X, l'intensité de la raie I_{ij} s'écrit donc :

$$I_{ij} = C_{App} \cdot \frac{A_{ij}}{\sum_{j<i} A_{ij}} \cdot k_{0,i}^e \cdot h\nu_{ij} \cdot n_e \cdot [X]$$

L'intensité d'une raie n'est donc pas uniquement proportionnelle à la densité d'espèce $[X]$, mais dépend également de la densité électronique n_e . C'est pourquoi on utilise le principe de l'actinométrie afin de s'affranchir de l'évolution de la densité électronique.

B) L'actinométrie

L'actinométrie repose sur l'utilisation d'un autre gaz non réactif (Argon) appelé actinomètre A, sous forme de traces dans le mélange et ayant des transitions issues de niveaux énergétiquement voisins de ceux de l'atome à caractériser. Cette méthode est principalement utilisée pour s'affranchir de l'effet de la densité électronique et permettre de suivre l'évolution quantitative des espèces excitées du plasma.

L'intensité de la transition ($u \rightarrow v$) de l'actinomètre A a pour expression :

$$I_{uv} = C_{App} \cdot \frac{A_{uv}}{\sum_{v<u} A_{uv}} \cdot k_{0,u}^e \cdot hv_{uv} \cdot n_e \cdot [A]$$

En faisant le rapport des intensités d'une raie de l'atome étudié X et d'une raie de l'actinomètre A, ayant des énergies d'excitation relativement proches.

$$\frac{I_{ij}}{I_{uv}} = \frac{C_{App(I_{ij})}}{C_{App(I_{uv})}} \cdot \frac{k_{0,i}^e}{k_{0,u}^e} \cdot \frac{hv_{ij}}{hv_{uv}} \cdot \frac{A_{ij}}{A_{uv}} \cdot \frac{\sum_{v<u} A_{uv}}{\sum_{j<i} A_{ij}} \cdot \frac{[X]}{[A]}$$

Les probabilités de transition radiative (A_{ij} et A_{uv}) ainsi que l'énergie des photons (hv_{ij} et hv_{uv}) sont des constantes fournies par des tables. On considère en général que les constantes d'appareils sont identiques pour les raies I_{ij} et I_{uv} . La distribution de l'énergie des électrons (FDEE) est la même pour les deux raies et les sections efficaces de collision électron-atome sont considérées comme homothétiques. Le rapport d'intensité des deux raies devient :

$$\frac{I_{ij}}{I_{uv}} \propto \frac{[X]}{[A]}$$

La concentration de l'actinomètre A n'intervient pas dans la chimie du plasma et est considérée comme une grandeur constante. L'évolution du rapport I_{ij}/I_{uv} permet donc de déterminer l'évolution de la concentration de l'atome X. Dans notre étude, une faible et constante quantité d'Argon est donc ajoutée au mélange réactif afin de permettre une étude précise des évolutions des différents radicaux du plasma.

C) Appareillage :

La spectroscopie optique d'émission a été utilisée au cours de cette étude afin d'obtenir une étude qualitative des espèces excitées de la décharge à la limite de la gaine cathodique. Ce choix repose sur deux observations importantes. Tout d'abord, la zone de transition entre le plasma et la zone sombre cathodique est une région de choix pour la formation et le piégeage des particules au sein de la décharge. De plus, des analyses préalables dans un plasma de CH₄ pur ont montré que l'intensité des espèces excitées est maximale à la limite de la gaine cathodique et du plasma [Géraud-Grenier1999]. Il paraît donc primordial de s'intéresser aux évolutions temporelles des atomes et molécules dans cette zone au cours de la formation particulaire. Pour cela, la lumière émise en limite de gaine cathodique à environ 5 mm de la surface de la cathode est collectée au niveau d'un des hublots du réacteur par une lentille et focalisée sur une fibre optique. Cette fibre optique est connectée à un spectromètre Chromex 500i couplé à un analyseur multi-canaux (CCD 330x1100 Pixels, Princeton Instruments).

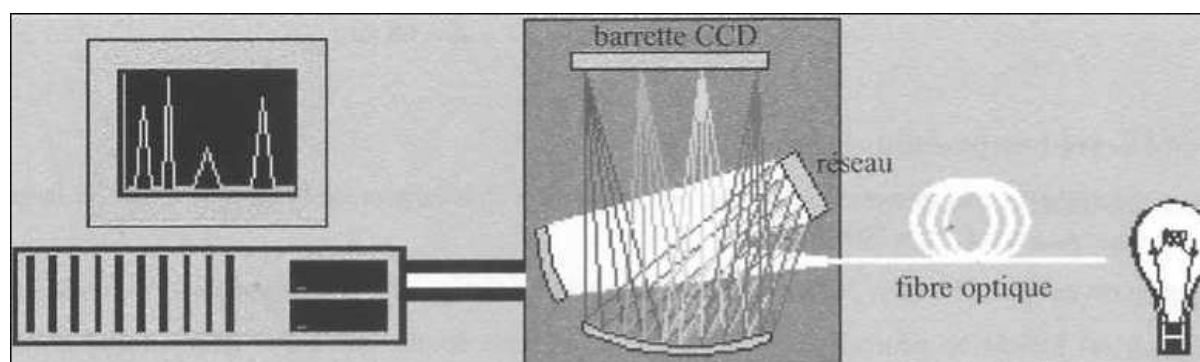


Figure IV.5 : Principe d'acquisition de spectroscopie d'émission optique (O.E.S.) via une caméra CCD.

La lumière est transmise au spectromètre par l'intermédiaire d'une fente de 50 μm d'ouverture et réfléchi par un premier miroir sphérique qui renvoie un faisceau de lumière parallèle vers un réseau plan de 600 traits/mm. La lumière diffractée est alors réfléchi par un second miroir sphérique vers une barrette CCD (matrice 330*1100) sur laquelle se forme le spectre. La barrette CCD fournit un signal électrique qui reproduit l'intensité lumineuse perçue par les différents pixels de la barrette. Le signal analogique, converti en signal numérique, est transmis à un ordinateur qui traite les données à l'aide d'un logiciel (WinSpec32). Connaissant la courbe d'étalonnage du spectromètre (correspondance

pixels/longueur d'onde), le logiciel permet d'obtenir la courbe d'intensité spectrale $I(\lambda)$ dans une gamme large de longueurs d'onde 300-800 nm. Chaque spectre large est obtenu toutes les deux minutes en faisant 10 accumulations successives avec un temps d'exposition de 0,2 seconde.

IV. 3. 2. Détection des particules dans le plasma par diffusion laser.

La caractérisation in-situ des particules par diffusion laser est une des techniques les plus utilisées pour la détection de particules et la mise en évidence de leur répartition spatiale dans les décharges poussiéreuses. La diffusion Rayleigh-Mie est basée sur le principe d'interactions élastiques lumière-matière pour lequel la lumière est diffusée sans échange d'énergie avec les états énergétiques internes des molécules de la particule.

La théorie de Mie a été développée pour la diffraction de la lumière par des objets de taille comparable à la longueur d'onde du faisceau incident et ne permet pas la détection d'objets de taille inférieure au dixième de la longueur d'onde. Dans cette étude, la mise en évidence de la présence des particules dans le plasma est obtenue par l'intermédiaire d'un faisceau laser Ar^+ émettant une lumière parallèle et monochromatique à 514,5 nm. Cette méthode ne permet donc pas la détection de particules de diamètre inférieur à 50 nm.

A) Extinction du faisceau laser dans les différentes zones de la décharge.

La mesure de l'extinction du faisceau laser à travers la décharge permet un contrôle de la formation des nuages de particules, et de leurs comportements au sein de la décharge. Le laser Ar^+ émet un rayonnement focalisé monochromatique, parallèle à la surface des électrodes, qui traverse l'espace inter électrode par l'intermédiaire de deux hublots parallèles (figure IV.1). Un filtre interférentiel ($\Delta\lambda=1\text{nm}$) centré sur la longueur d'onde du laser est placé à la sortie du réacteur afin d'éliminer la lumière parasite générée par le plasma. La lumière traitée est alors collectée par un photomultiplicateur permettant de convertir l'intensité lumineuse en signal électrique. Le rapport entre l'intensité du faisceau laser $I(t)$ et sa valeur avant l'allumage de la décharge I_0 , c'est-à-dire sans la présence de particules sur le chemin optique du faisceau laser permet d'obtenir son extinction causée par la formation des

particules. L'évolution temporelle de $I(t)/I_0$ est enregistrée pendant toute la durée de la décharge avec une résolution de 2 secondes.

En supposant que l'atténuation du faisceau laser obéit à la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I(t)}{I_0} = \exp[-\alpha(t) \cdot l(t)]$$

$l(t)$ représente le chemin optique du faisceau laser à travers le nuage de particules et le coefficient d'extinction $\alpha(t)$ provoqué par les particules a pour expression :

$$\alpha(t) = \pi \cdot n_p(t) \cdot Q_{\text{ext}}(t) \cdot [r(t)]^2$$

$n_p(t)$ et $r(t)$ caractérisent la densité et le rayon des particules dans le nuage de poussières traversé par le faisceau laser. Le coefficient $Q_{\text{ext}}(t)$ représente le facteur d'efficacité de l'extinction. Ce coefficient dépend principalement de la taille des particules et de l'indice de réfraction complexe $m=n-ik$ (n et k , indice de réfraction et d'absorption du matériau constitutif de la particule).

L'extinction du faisceau laser dépend donc principalement de la taille des particules, de la densité particulaire et de la taille du nuage poussiéreux. Elle est donc représentative de la formation de poussières au sein de la décharge.

B) Temps d'apparition par diffusion du faisceau laser.

En complément des mesures d'extinction du faisceau laser, des études du temps d'apparition des particules sont effectuées en utilisant la lumière diffusée par les particules. Pour cela, nous avons utilisé l'appareillage de mesure de la Spectroscopie d'Emission Optique (O.E.S.) déjà détaillé précédemment. La lumière monochromatique du laser Ar^+ (514,5 nm), diffusée par les particules en limite de gaine cathodique ou anodique, est récupérée par la fibre optique et analysée par spectroscopie optique d'émission. Le système précis d'acquisition du logiciel permet d'effectuer une analyse temporelle de l'intensité de la raie d'argon à 514,5 nm à raison de 200 scans successifs et 10 accumulations par scans. La configuration permet de suivre l'évolution temporelle de la raie d'argon pendant les dix premières minutes de la décharge avec une résolution proche de 4 secondes. Il est alors

possible de déterminer de façon précise le temps d'apparition des particules en limite de gaine cathodique en suivant l'émergence de la raie.

IV. 4. Techniques de caractérisation ex-situ des poudres et des dépôts obtenus.

IV. 4. 1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La technique de spectroscopie infrarouge est un outil de caractérisation de choix pour la détermination des liaisons chimiques constitutives de la matière. Elle permet la caractérisation de la structure moléculaire et l'identification de composés chimiques qu'ils soient solides, liquides ou gazeux. Cette technique de volume, simple et non destructive est une méthode largement utilisée en raison du faible coût de l'équipement nécessaire et de la facilité d'analyse des échantillons.

A) Principe :

La spectrométrie infrarouge est basée sur le changement d'état d'énergie vibrationnelle des molécules par l'excitation radiative dans des régions spectrales caractéristiques. Les molécules possèdent des modes de vibration d'élongation et de déformation à des fréquences caractéristiques. Lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement infrarouge, l'interaction rayonnement/matière peut entraîner une vibration ou une rotation forcée de certaines liaisons par absorption d'énergie $h\nu$.

La fréquence de vibration moléculaire à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée est fonction de l'environnement chimique des liaisons, la masse des atomes mis en jeu et la nature des liaisons. En irradiant un matériau par un rayonnement infrarouge, on peut observer des bandes d'absorption aux fréquences caractéristiques des modes de vibration des liaisons et groupements moléculaire présents dans le matériau.

Il existe trois principaux modes de vibrations possibles pour une molécule.

- Le mode d'**élongation** (stretching mode), correspondant à un déplacement des atomes selon leur axe de liaison.
- Le mode de **torsion** ou de **cisaillement** (bending mode), associé à un changement de direction des liaisons qui introduit une déformation angulaire de la structure du groupement moléculaire.
- Le mode de **rotation** ou de **balancement** (rocking mode), caractérisé par une oscillation des liaisons autour d'un axe sans déformation d'angle.

Ces vibrations ont lieu pour des fréquences caractéristiques comprises entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, associées au domaine de l'Infrarouge moyen. La figure IV.6 résume les différents modes de vibration possibles dans le cas du groupement CH_2 d'une molécule.

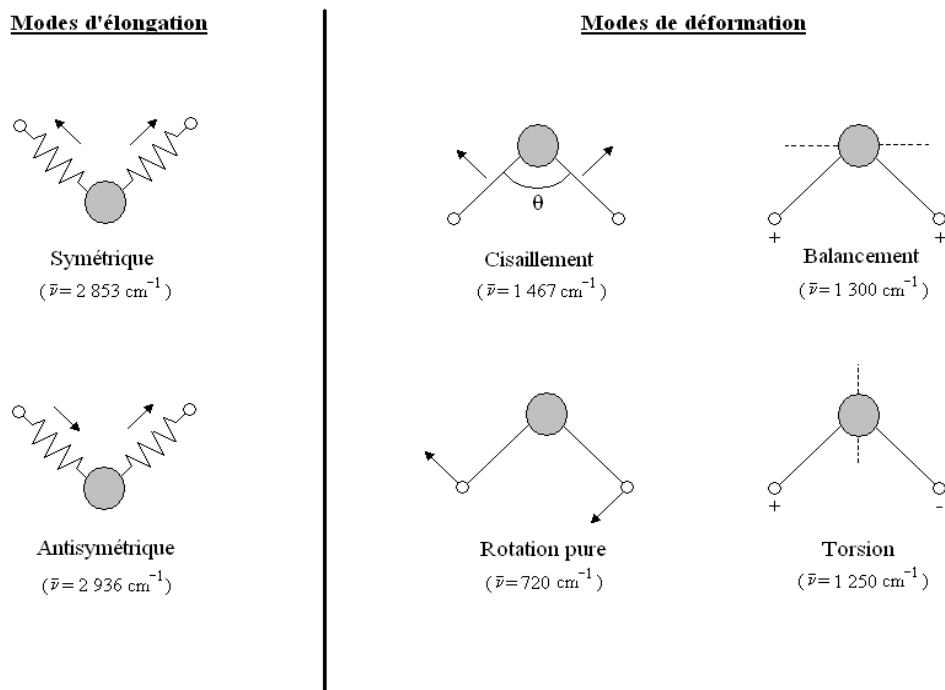


Figure IV. 6 : Exemple des vibrations possibles localisées du groupement CH_2 d'une molécule.

B) Appareillage :

Le dispositif utilisé pour l'analyse des poudres et des dépôts synthétisés est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) Nicolet dans le domaine spectral $400-4000\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de l'étude des niveaux vibrationnels. L'utilisation du principe de l'interféromètre de Michelson (Figure IV.7) permet un codage du rayonnement infrarouge en différence de marche et se substitue ainsi au classique monochromateur des spectromètres dispersifs. Le détecteur reçoit un signal mesuré en fonction de la différence de chemin optique appelé interférogramme, dont la transformée de Fourier est fonction de la fréquence du signal correspondant.

L'avantage d'un tel dispositif par rapport aux anciens systèmes fonctionnant en mode dispersif est la réception simultanée des radiations correspondantes à toutes les fréquences du spectre. Cette technique dite « multiplex » permet une très grande rapidité d'acquisition et l'amélioration du rapport signal/bruit (avantage de Fellget). De plus, la précision en fréquences est extrêmement bonne en raison de la présence du laser He-Ne nécessaire à l'échantillonnage des données (avantage de Connes). Enfin, le gain de luminosité par rapport au mode dispersif est important (avantage de Jacquinot).

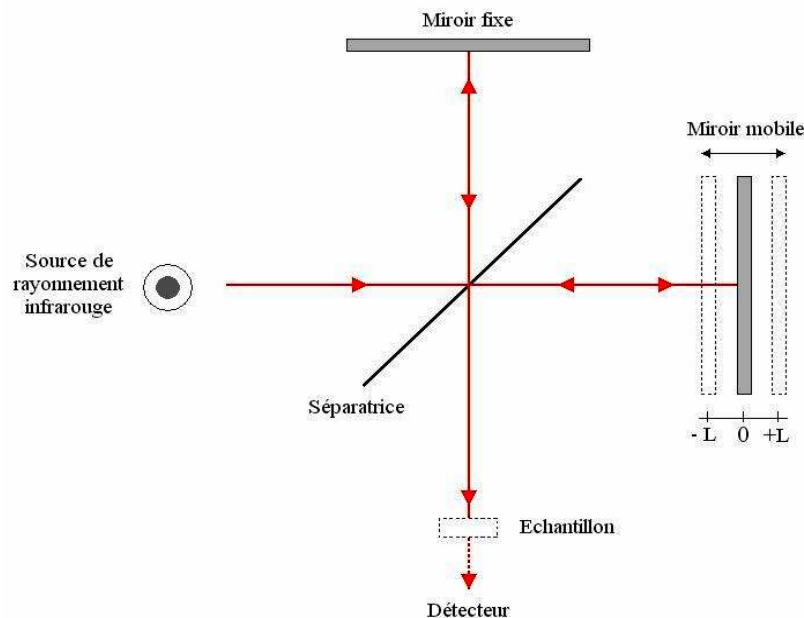


Figure IV. 7 : Interféromètre de Michelson

C) Protocole de mesure :

Toutes les analyses par spectrométrie infra-rouge ont été faites dans les mêmes conditions. Les spectres sont obtenus sur 64 scans avec une résolution de 4 cm^{-1} . Le protocole expérimental est toutefois sensiblement différent en fonction des types d'échantillons étudiés. L'analyse des poudres est obtenue par l'intermédiaire d'un système pointe ATR (réflexion totale atténuée) permettant la caractérisation d'une faible quantité de matière. Un spectre de référence sans la présence de poudres est préalablement nécessaire afin de tenir compte de l'atmosphère gazeuse de l'enceinte de mesure, de la présence de vapeurs d'eau ou de CO_2 . On parle de spectre « background ». Puis, la même mesure est effectuée, en plaçant sous la pointe ATR, une faible quantité de poudres de façon à ce que la pointe soit entièrement en contact avec le matériau à analyser. Ce spectre est combiné avec le spectre de référence pour soustraire les informations relatives à l'atmosphère dans l'enceinte de mesure. En pratique, il est très difficile de réussir à complètement éliminer les contributions parasites qui doivent être prises en compte dans l'analyse des spectres obtenus.

Pour l'analyse des dépôts, l'appareillage utilisé est un système classique d'analyse des films minces par réflexion. Le background est mesuré sur un film d'acier inoxydable nu, et permet dans le cas de films minces la soustraction des liaisons caractéristiques du substrat utilisé et des contributions relatives à l'atmosphère d'analyse.

IV. 4. 2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une méthode de caractérisation importante dans cette étude. Elle permet d'étudier la morphologie et l'état de surface des poussières qui apparaissent au sein de la décharge et d'obtenir des informations sur leur répartition en taille. Le pouvoir séparateur d'un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible, de telle façon qu'aucun détail de dimension inférieure à $0.2 \mu\text{m}$ ne peut être observé. La microscopie électronique repousse cette limite par l'utilisation d'électrons accélérés, pour produire un rayonnement de courte longueur d'onde.

A) Principe :

Le principe du MEB consiste à balayer l'échantillon à analyser avec un faisceau focalisé d'électrons accélérés dans un canon sous vide. Sous l'effet de ce bombardement, le matériau émet différents types de rayonnement d'électrons et de photons (figure IV.8). Ces différents rayonnements possèdent des caractéristiques bien particulières, dont l'analyse permet d'obtenir des informations complémentaires sur la topographie des échantillons analysés ou la composition des échantillons :

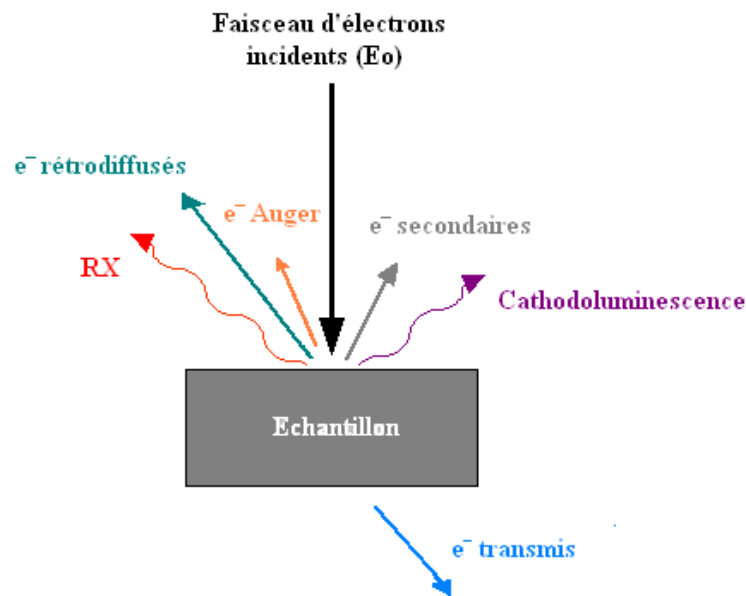


Figure IV. 8 : Interactions entre le faisceau d'électrons incident et la surface de l'échantillon.

▪ Emission d'électrons secondaires

Ce sont des particules de faible énergie (50 à 200 eV), arrachées au matériau par des collisions inélastiques avec le faisceau d'électrons incidents. Du fait de leur faible énergie, leur libre parcours moyen dans le matériau est faible et seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont attirés vers le détecteur d'électrons secondaires par une grille de polarité fortement opposée à celle des électrons. Le faisceau d'électrons recueilli par le détecteur est ensuite amplifié et transmis au système informatisé. L'énergie des électrons secondaires étant directement liée à l'orientation des surfaces, on obtient, par balayage de l'échantillon, des images de haute résolution (3-5 nm) en fonction de la taille du faisceau sonde, avec des contrastes relatifs au relief de l'échantillon.

▪ Emission d'électrons rétro diffusés

Les électrons incidents qui pénètrent l'échantillon peuvent également parcourir une distance plus ou moins importante au sein de la matière, selon une trajectoire aléatoire et en perdant une fraction de leur énergie initiale. Une partie de ces électrons revient à la surface et peut être détectée à sa sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, ces électrons peuvent provenir d'une profondeur plus importante de l'échantillon, et la résolution de l'image obtenue sera donc moins bonne que celle obtenue par détection des électrons secondaires (6-10 nm).

▪ Emission d'électrons Auger

Ces électrons de très faible énergie proviennent de la couche superficielle de l'échantillon et leur énergie est caractéristique de l'élément émetteur. La détection de ce rayonnement est généralement utilisée pour l'analyse élémentaire de l'échantillon.

D'autres rayonnements sont induits par le bombardement d'électrons accélérés comme l'émission de rayons X, ou de photons de grandes longueurs d'onde (U.V.- visible) pour des matériaux isolants ou semi-conducteurs (Cathodoluminescence). Mais la plupart du temps, seuls les électrons secondaires et rétrodiffusés sont utilisés pour la formation d'une image MEB.

B) Appareillage :

Le microscope électronique à balayage utilisé au cours de notre étude est un M.E.B. LEO 1455 VP pouvant fonctionner en vide poussé ou partiel (VP) dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Résolution avec un filament de tungstène : 3,5 nm à 30 kV,
- Tension d'accélération : 0.2 à 30 kV
- Courant de sonde : de 1 pA à 1 μ A
- Grandissement : 9x à 900 000x
- Distance de travail : Focalisation de 1 mm à 125 mm

L'image enregistrée possède une résolution de 3072*2304 pixels, tandis que l'image vue par le PC possède une résolution moindre de 1024*768 pixels. Les images MEB sont réalisées par un détecteur d'électrons secondaires de Type Everhart-Thornley avec une polarisation continue de + 300 V. Les clichés MEB de poudres ont été obtenus à 30 kV avec un courant de sonde maximal de 150 pA. Pour que l'observation de l'état de surface soit possible, il est nécessaire d'avoir des surfaces conductrices afin d'éviter l'accumulation de charges électriques sur les échantillons à analyser. Afin de faciliter l'observation MEB, les échantillons de poudres sont donc préalablement métallisés par dépôt d'une fine couche d'or à l'aide d'un système Polaron SC500.

IV. 4. 3. Spectroscopie de photoélectrons X

Développée il y a plusieurs années par le professeur K. Siegbahn, la technique XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une méthode d'analyse chimique de surface qui repose sur le principe de la détection et de l'analyse des particules émises par les atomes de la matière soumis à une excitation sous la forme de photons X énergétiques. Nous avons effectué les analyses à l'Institut des Matériaux de Nantes, en collaboration avec Vincent Fernandez.

A) Principe :

Un faisceau de rayons X irradiant une surface apporte à ses atomes constitutifs une énergie permettant d'éjecter certains de leurs électrons selon un processus de photoémission schématisé figure IV.9. En effet, si l'énergie transmise aux électrons des couches internes de l'atome est suffisante, les électrons vont sortir du matériau vers le vide du spectromètre avec une énergie cinétique E_C . On parle de photoélectrons. Pour permettre cette éjection, l'énergie apportée par la source de rayons X doit être suffisamment importante pour arracher l'électron d'un niveau plus ou moins profond de l'atome et lui faire franchir la frontière matériau/vide.

Le bilan énergétique du processus est le suivant :

$$h\nu = E_L + E_C + W$$

Avec $h\nu$, l'énergie du photon X incident,

E_L , l'énergie de liaison de l'électron avec le noyau,

E_C , l'énergie cinétique du photoélectron éjecté dans le vide,

W , le travail de sortie, nécessaire à l'électron pour franchir la frontière matériau/vide.

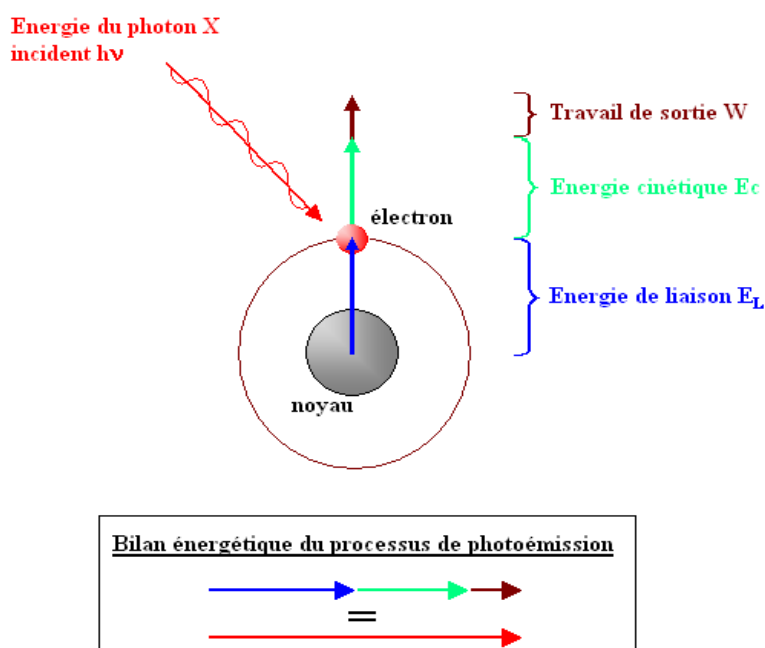


Figure IV. 9 : Processus de photo-émission à la base de la technique XPS.

Dans le bilan et pour des conditions de mesures données, l'énergie d'irradiation $h\nu$ des rayons X est connue, et le travail de sortie W dépend de l'ensemble spectromètre/échantillon. La mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons permet donc de calculer aisément l'énergie de liaison E_L caractéristique du niveau électronique (couche ou sous-couche) dont les photoélectrons sont issus. On peut donc facilement identifier les atomes présents dans la zone analysée et même évaluer quantitativement la composition chimique de la surface du matériau. C'est pour cette raison que cette technique d'analyse est communément appelée ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

Il est également possible d'évaluer l'état des liaisons chimiques entre les atomes constitutifs de la surface. Bien que les électrons de cœur ne participent pas aux liaisons chimiques, la mise en commun et le partage d'électrons dans les liaisons induisent des perturbations électriques de l'atome et des variations des énergies de liaisons des électrons de cœur. Cette variation, appelée déplacement chimique permet d'identifier les différentes liaisons chimiques dans le matériau.

Cette technique d'analyse a tout de même quelques limites dans son application. Bien que le libre parcours moyen du photon incident dans le matériau soit de l'ordre du micromètre, celui des photoélectrons est de l'ordre de quelques nanomètres, du fait de la faible énergie cinétique des électrons émis. Ainsi, l'analyse XPS ne sonde que l'extrême surface du matériau et la profondeur d'analyse, entre 1 et 10 nm, dépend de l'énergie initiale des photons X, de la nature du matériau et de l'angle entre le détecteur et la surface de l'échantillon. De plus, l'analyse XPS ne permet pas la détection des éléments légers, l'hydrogène H et l'hélium He.

B) Appareillage :

Le spectromètre utilisé est un Leybold AG LHS12 dont la radiation X est assurée par une source de magnésium (raie Mg $K\alpha_{1,2}$) émettant des photons de 1253,6 eV d'énergie et délivrant une puissance de 120W. Il est essentiellement composé d'une chambre ultra-vide sur laquelle sont installés un dispositif d'introduction des échantillons, une source de rayonnement (source X) et un analyseur d'énergie électrostatique. La géométrie de l'analyseur est hémisphérique et sa résolution est fixée par ses caractéristiques sphériques (fentes d'entrée et de sortie, rayon des hémisphères, angle d'acceptance) et par la gamme d'énergie de passage E_p (« Pass Energy ») fixé à 120 eV pour un spectre large, et à 31,5eV pour un spectre de zone.

Chapitre V :

**Formation de particules dans une
décharge R.F. de CH₄/N₂.**

Avant d'étudier l'effet de l'addition d'azote au sein du mélange gazeux de méthane, nous allons rappeler les principaux résultats obtenus sur la formation de poussières au sein d'un plasma radiofréquence PECVD de CH₄ pur.

V. 1. Formation de particules dans un plasma de méthane pur.

Les particules ont été obtenues dans les plasmas rf de méthane dans les conditions expérimentales suivantes :

- Puissance radiofréquence 80 W
- Pression 120 Pa
- Flux de méthane 5,6 sccm soit $9,45 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.
- Durée du plasma 1800 s

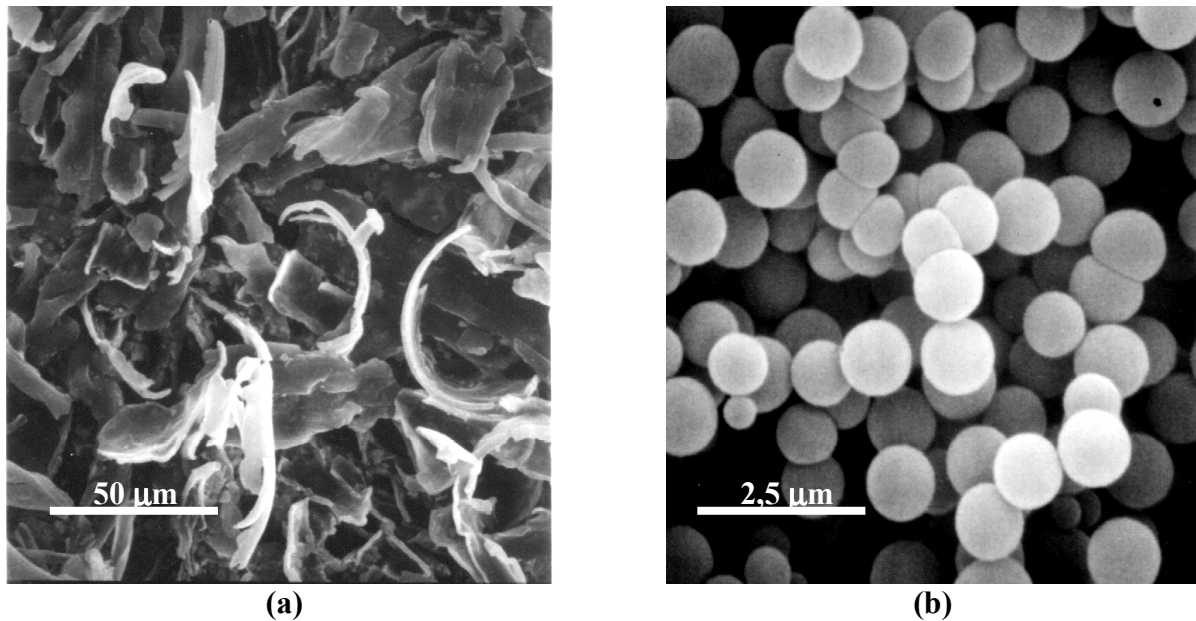
V. 1. 1. Morphologie des poussières formées.

Les analyses par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) mettent en évidence deux types de particules de morphologie assez différente et provenant de deux phénomènes de croissance bien distincts :

- Les premières particules représentées sur le cliché MEB de la figure V.1(a) sont de couleur brune et présentent un aspect de lamelles de 100 µm de long et 10 µm de large. Elles proviennent de la pulvérisation par bombardement ionique du dépôt formé sur l'électrode polarisée. Le bombardement ionique causé par la tension d'auto-polarisation, entraîne l'écaillage du dépôt et les particules formées vont tomber directement sur l'électrode de masse à travers la décharge sous l'effet de la force de pesanteur. Elles apparaissent relativement tard, en général 6 à 8 minutes après le début de la décharge, lorsqu'un film suffisamment important a été déposé sur la cathode. C'est une des raisons pour laquelle les décharges de méthane pur sont effectuées pendant une durée limitée de 8 minutes, permettant l'observation exclusive du second type de particules, dont la génération a lieu au cœur même de la décharge.

- Le second type de poudres est généré au sein même de la décharge par des phénomènes de nucléation homogène. Les particules sont de couleur blanche, de forme sphérique avec des diamètres compris entre 0,5 et 1,1 μm mais relativement mono-dispersées en taille autour de 0,85 μm suggérant une génération unique au cours de la décharge. Les particules sont détectées dans le réacteur à la limite de la gaine cathodique environ 50 secondes après l'allumage de la décharge.

Dans la suite de ce mémoire, nous ne nous intéresserons qu'aux poudres blanches sphériques dont la formation et la croissance sont directement liées à la chimie du plasma. Le comportement des particules au sein de la décharge est, comme nous l'avons vu principalement régi par les différentes forces agissant sur celles-ci.



**Figure V.1 : Particules obtenues dans un plasma de CH₄ pur.
(a) particules lamellaires brunes (b) particules sphériques blanches**

V. 1. 2. Répartition spatiale des particules dans la décharge.

Dans un plasma de méthane pur, les particules apparaissent sous la forme de nuages de poussières confinés en limites des gaines cathodique et anodique. Cette répartition spatiale résulte des différentes forces agissant sur les particules.

Elle peut être décomposée en trois étapes, mises en évidence grâce à la diffusion d'un faisceau laser Ar⁺ à travers la décharge, et dont le scénario est présenté ici :

- **Etape 1 : Création des particules en limite de gaine cathodique.**

Les particules apparaissent à la limite de la gaine cathodique sous la forme d'un disque qui s'étend progressivement jusqu'à former un nuage de même diamètre que la cathode (figure V.2). Ce nuage, parallèle à l'électrode R.F., est mis en évidence par la diffusion du faisceau laser traversant la décharge en limite de gaine cathodique. Le nuage apparaît rapidement, environ une minute après l'allumage de la décharge. A ce stade, les particules sont suffisamment petites pour négliger la force de pesanteur agissant sur elles. De plus, la différence de température entre les électrodes et le gaz est relativement faible et la force de thermophorèse peut être négligée. Les poussières formées ne sont donc soumises qu'aux forces électrostatiques et forces de vent ionique, qui entraînent leur piégeage en limite de gaine cathodique [$F_I = F_E$].

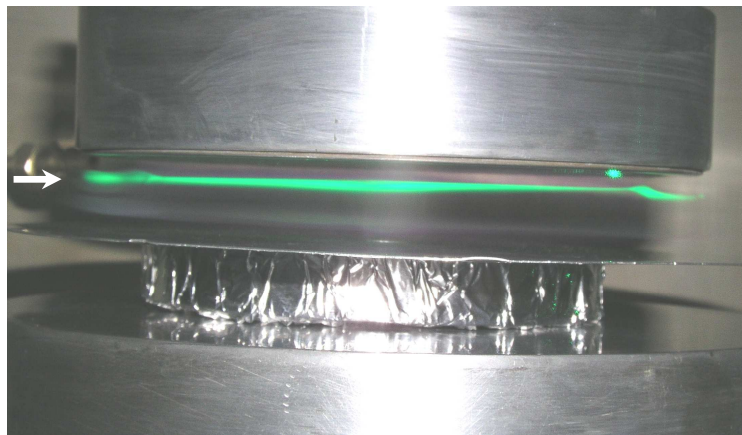


Figure V.2. : Apparition des particules en limite de gaine cathodique dans le cas d'un plasma de CH₄ pur.

- **Etape 2 : Migration des particules vers le bas de l'enceinte.**

Environ 210 sec. [Massereau-Guilbaud2000] après l'allumage de la décharge, les particules quittent progressivement le centre du nuage en limite de gaine cathodique sous la forme de filaments de particules (figure V.3).

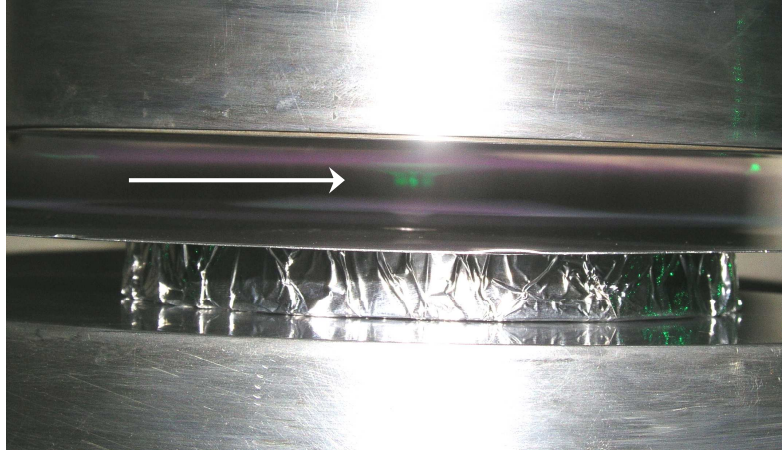


Figure V.3. : Migration des particules à travers la décharge vers la partie inférieure du réacteur.

Plusieurs raisons expliquent le comportement des particules :

- La croissance des particules en limite de gaine cathodique est telle qu'à partir d'un temps caractéristique (≈ 210 sec.), les particules atteignent une taille critique pour laquelle la force de pesanteur (F_G) ne peut plus être négligée ($d_p > 100$ nm) (tableau V.1). En effet, comme nous l'avons montré au chapitre III, la force de pesanteur est proportionnelle au cube du rayon particulaire et son influence sur la migration des poussières dans un plasma dépend fortement de la taille des particules et a tendance à drainer les particules vers le bas de l'enceinte.
- La force de thermophorèse F_{TH} augmente également au cours du temps, en raison de l'augmentation de la taille des particules mais aussi de l'augmentation de la différence de température entre les électrodes. En raison du couplage capacitif de la décharge, la tension d'auto-polarisation négative provoque un bombardement permanent de la surface de la cathode par des ions positifs du plasma. Ce bombardement crée un échauffement conduisant à une différence de température de l'ordre de 30K entre la cathode et l'anode. Ainsi, la force de thermophorèse ne peut donc plus être négligée (tableau V.1) pour les particules de plus de 500 nm de diamètre et draine les particules vers le bas de l'enceinte, région la plus froide de la décharge.

Pour les particules de taille relativement importante ($> 0,5 \mu\text{m}$), l'augmentation de l'intensité des forces de pesanteur et de thermophorèse casse l'équilibre entre la force électrique et la force de flux ionique responsables du piégeage des particules en limite de gaine cathodique [$F_I < F_E + F_{TH} + F_G$]. Il en résulte alors une migration des particules vers le bas de l'enceinte et une diminution progressive de la nappe de particules en limite de gaine cathodique.

Diamètre des particules (μm)	F_G (N)	F_E (N)	F_I (N)	F_{TH} (N)
0,01	$1,0 \times 10^{-20}$	$1,4 \times 10^{-18} E$	$4,2 \times 10^{-19}$	$1,8 \times 10^{-21} \Delta T$
0,1	$1,0 \times 10^{-17}$	$1,4 \times 10^{-17} E$	$4,2 \times 10^{-17}$	$1,8 \times 10^{-19} \Delta T$
0,5	$1,25 \times 10^{-15}$	$0,7 \times 10^{-16} E$	$1,0 \times 10^{-15}$	$4,5 \times 10^{-18} \Delta T$
1	$1,0 \times 10^{-14}$	$1,4 \times 10^{-16} E$	$4,2 \times 10^{-15}$	$1,8 \times 10^{-17} \Delta T$

Tableau V.1 : Intensités des forces agissant sur les particules en fonction de leur diamètre, du champ électrique local E dans le plasma et du gradient de température ΔT .

▪ **Etape 3 : Piégeage des particules en limite de gaine anodique.**

Les particules drainées vers le bas de l'enceinte s'accumulent progressivement en limite de la gaine anodique au dessus de l'électrode de masse et se retrouvent alors piégées dans un nuage, sous la forme d'un dôme plus ou moins régulier. Contrairement à la cathode en couplage capacitif, l'anode est portée à la masse, c'est-à-dire à un potentiel électrique nul. La différence de potentiel entre la surface de l'électrode de masse et le cœur de la décharge est de l'ordre de 25V (valeur du potentiel plasma V_P). Les particules négatives en limite de gaine anodique sont donc soumises à un champ électrique E de l'ordre de $5 \cdot 10^3$ V/m (pour une épaisseur de gaine de 5 mm). La force électrique agissant sur une particule de $1 \mu\text{m}$, de l'ordre de $7 \cdot 10^{-13}$ N, compense alors la force de vent ionique ($\approx 4 \cdot 10^{-15}$ N), la force de pesanteur ($\approx 10^{-14}$ N) et la force de thermophorèse [$F_E = F_I + F_{TH} + F_G$]. Cet équilibre est responsable du piégeage des particules en limite de gaine anodique. Les particules ayant atteint une taille suffisante, quittent alors progressivement le dôme et tombent sur la surface de l'anode. Ce processus lent se poursuit jusqu'à la disparition complète du nuage de particules.

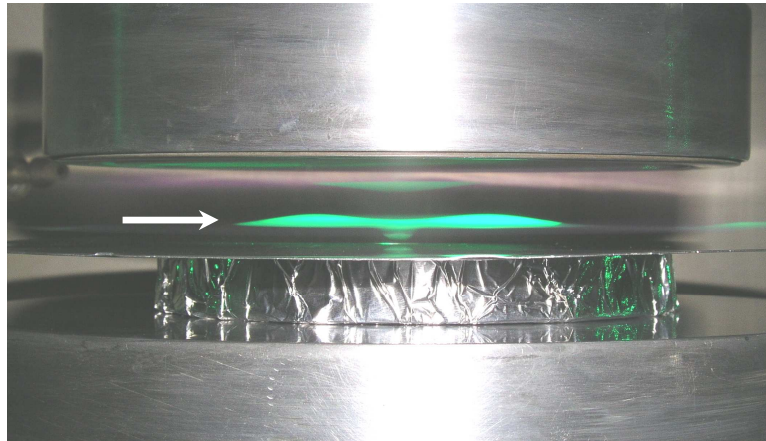


Figure V.4. : Piégeage des particules en limite de gaine anodique.

La figure V.5, établie par Géraud-Grenier et col. résume les trois étapes caractéristiques de la formation et du comportement des particules soumises à différentes forces dans une décharge radiofréquence de méthane en couplage capacitif [Géraud-Grenier1999].

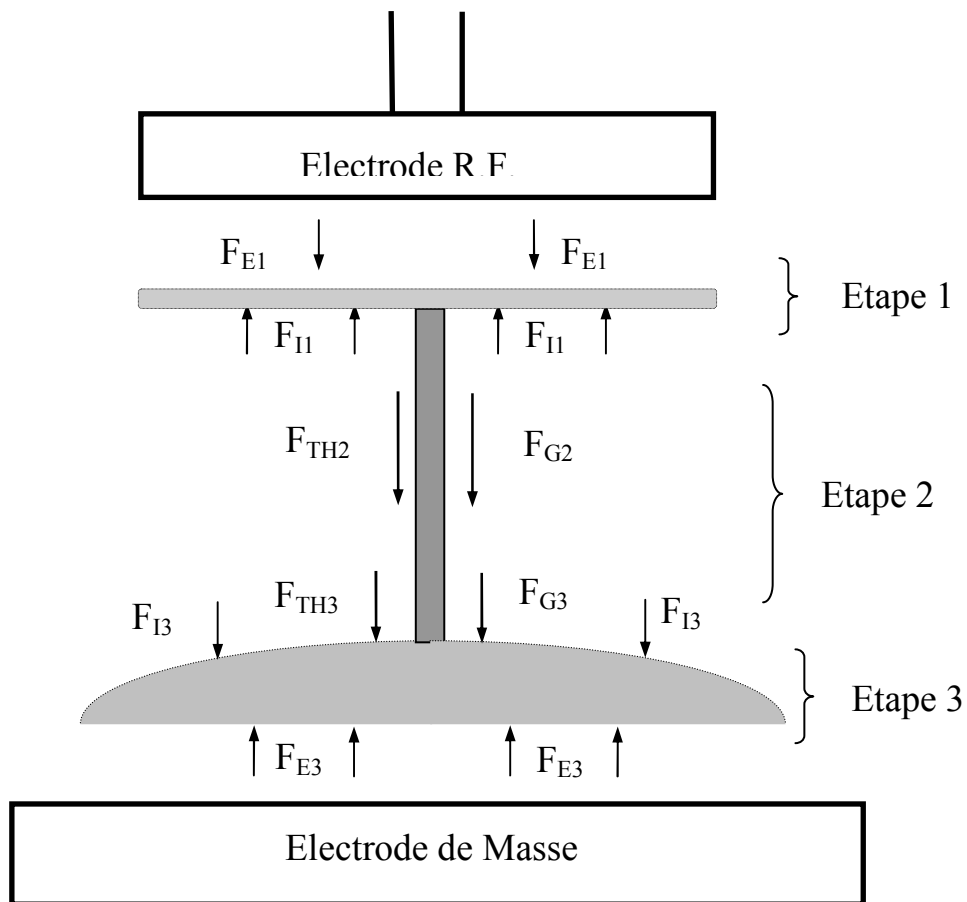


Figure V.5 : Représentation schématique des forces agissant sur les particules.

V. 1. 3. Extinction du faisceau laser en limite de gaine cathodique.

L'étude de l'extinction relative de l'intensité du faisceau laser (cf. § IV.3.2) en limite de gaine cathodique permet une visualisation directe de la présence des particules qui apparaissent sous la cathode (figure V.6), 75 secondes après l'allumage de la décharge (point A). A ce temps caractéristique, les particules en croissance sont suffisamment grosses pour diffuser la lumière monochromatique du faisceau laser. On considère que leur diamètre est de l'ordre du dixième de la longueur d'onde du laser ($\lambda=514,5$ nm), soit environ 50 nm. L'extinction augmente alors progressivement jusqu'à 350 secondes.

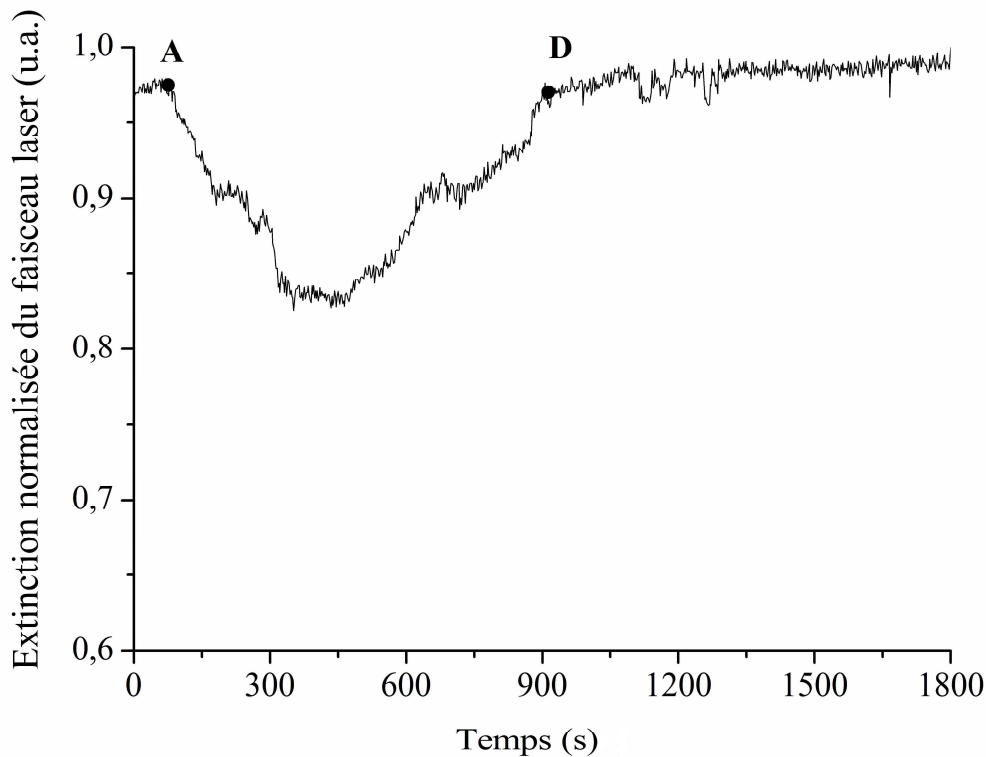


Figure V.6 : Evolution temporelle de l'extinction du faisceau laser en limite de gaine cathodique dans un plasma de méthane pur (80W, 120 Pa, 5,6 sccm).

Cette évolution peut être associée à la fois à l'augmentation :

- de la taille des particules (croissance homogène),
- de la densité de particules,
- du diamètre du nuage traversé par le laser.

Puis, l'extinction se stabilise et décroît pour retrouver sa valeur initiale environ 900 secondes après l'allumage de la décharge (point D). Durant cette période, les particules quittent progressivement la limite de gaine cathodique sous l'action des forces de pesanteur et de thermophorèse. La disparition du nuage de particules en limite de gaine cathodique, et par conséquent la diminution de la densité des particules et du diamètre de la nappe explique la diminution de l'extinction, qui recouvre progressivement sa valeur initiale.

L'extinction du faisceau laser en limite de gaine cathodique représente donc assez bien l'observation visuelle du comportement des particules sous la cathode pour un plasma de méthane pur.

V. 2. Influence de l'addition d'azote sur le comportement des particules au sein d'une décharge d'hydrocarbure.

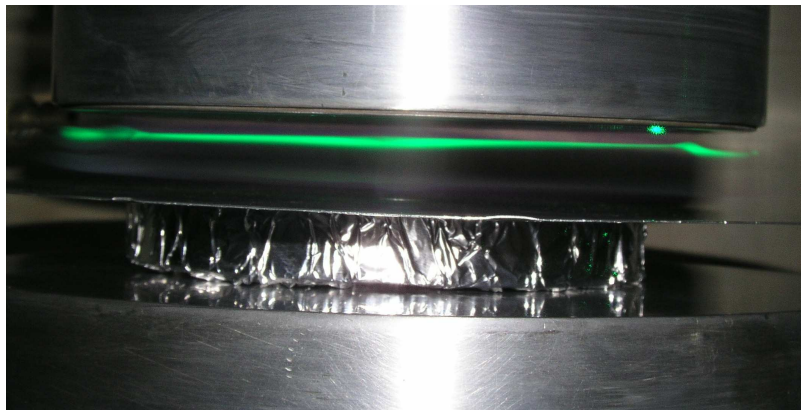
Les particules ont été obtenues dans les plasmas rf de méthane/azote dans les conditions expérimentales suivantes :

- Puissance radiofréquence 80 W,
- Pression 120 Pa,
- Flux gazeux total constant à 5,6 sccm soit $9,45 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$: variation des proportions de méthane et d'azote dans le mélange gazeux (de 9/1 à 1/9),
- Durée du plasma 1800 sec.

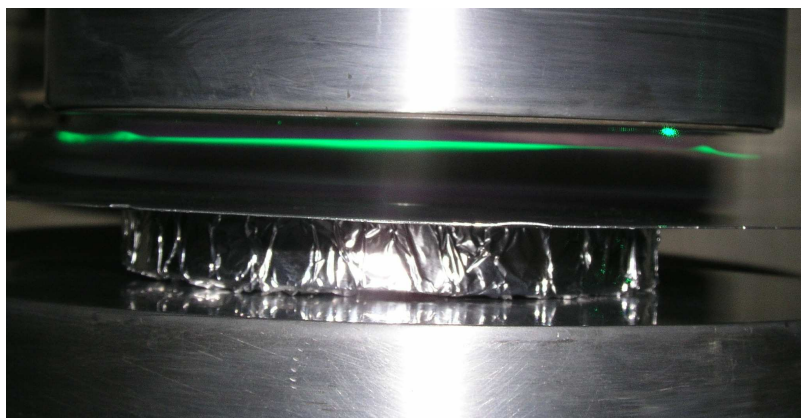
L'augmentation de la pression partielle en azote modifie de façon importante le comportement et la migration des particules dans la décharge. Contrairement à ce que nous pouvons observer dans une décharge de méthane pur, dans un mélange riche en azote (90% N₂), les particules apparaissent instantanément dès l'allumage de la décharge dans toute la zone inter électrode. Ce comportement est mis en évidence en observant la diffusion du faisceau laser, depuis la limite de gaine cathodique (figure V.7 (a)) jusqu'à la limite de gaine anodique (figure V.7 (d)).

Afin d'étudier l'influence de la pression partielle d'azote au sein du mélange gazeux sur la formation et la répartition des particules dans la décharge, nous avons analysé l'évolution temporelle de l'extinction du faisceau laser dans trois zones particulières de la décharge :

- En limite de gaine cathodique, 5 mm sous la cathode,
- En limite de gaine anodique, 3 mm au dessus de l'anode,
- Au milieu de l'espace inter-électrode, 8 mm sous la cathode.



(a)



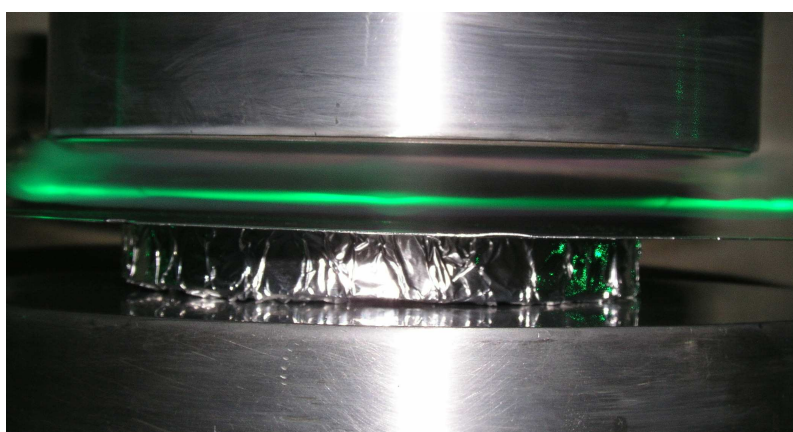
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure V.7 : Répartition des particules dans une décharge 10% CH_4 / 90% N_2 .

V. 2. 1. Extinction en limite de gaine cathodique.

▪ *Influence de l'azote sur la formation de particules en limite de gaine cathodique.*

Nous avons représenté, sur la figure V.8, l'évolution temporelle de l'extinction du faisceau laser en limite de gaine cathodique, correspondant à la zone de nucléation des particules primaires. L'extinction est reportée pour différents mélanges gazeux CH₄/N₂.

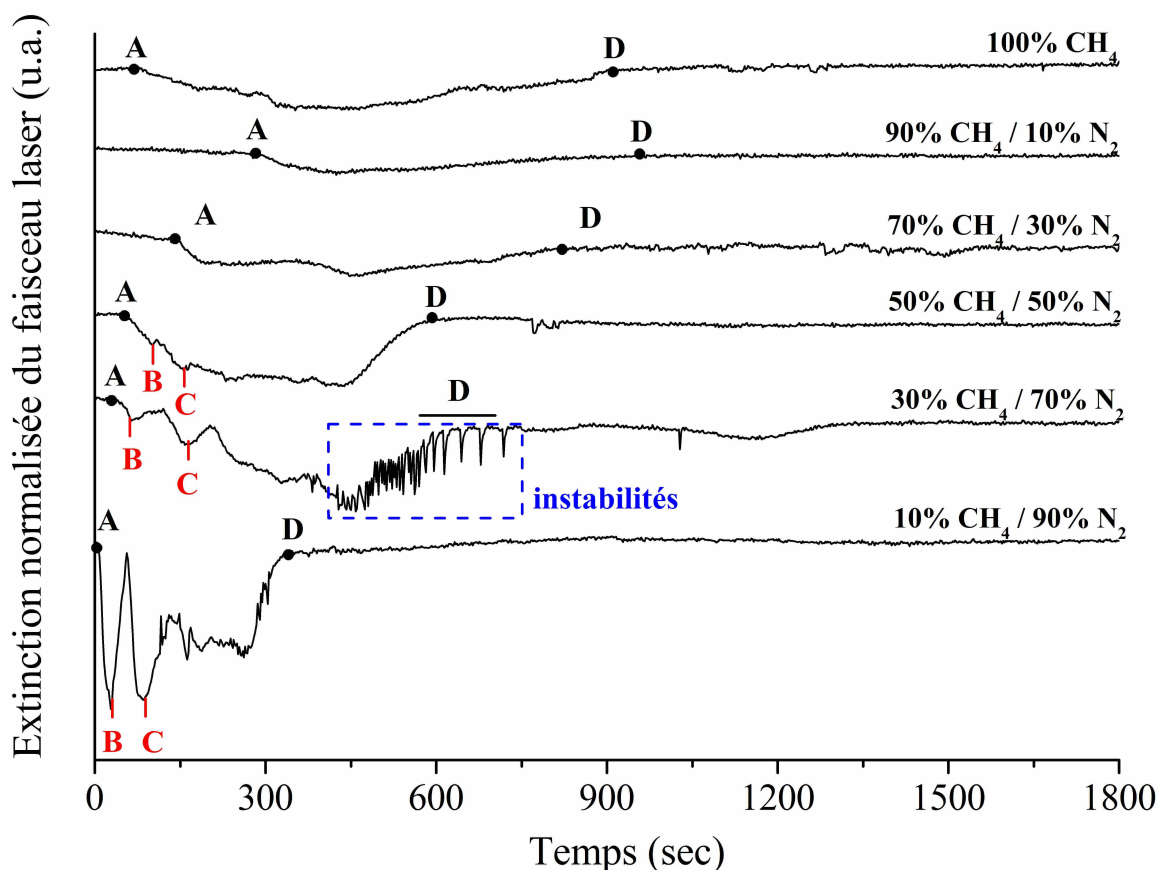


Figure V.8 : Evolution de l'extinction du faisceau laser en limite de gaine cathodique pour différents mélanges gazeux CH₄/N₂.

Dans le cas d'un plasma de méthane pur, les particules apparaissent (point A) environ 70 secondes après l'allumage de la décharge. Par contre, elles n'apparaissent qu'à partir de 280 secondes de fonctionnement de la décharge pour un mélange gazeux 90% CH₄ / 10% N₂. Dans le même temps, l'extinction du faisceau laser semble moins prononcée. A partir de ce taux d'azote critique de 10%, l'augmentation d'azote entraîne une nucléation de plus en plus rapide des particules en limite de gaine cathodique, pour être pratiquement instantanée pour des plasmas riches en azote (10% CH₄ / 90% N₂). L'introduction d'une quantité d'azote

supérieure à 10% de N₂ est également responsable d'une augmentation croissante de l'extinction du faisceau laser, ce qui indique que l'apport d'azote en quantité suffisante (>10%) favorise la formation des particules en limite de gaine cathodique.

Alors que la disparition du nuage de particules en limite de gaine cathodique a lieu relativement tard après l'allumage de la décharge (≈ 900 sec.) pour des plasmas pauvres en azote (de 0% à 30% de N₂), le temps caractéristique de cette disparition diminue pour un taux d'azote relativement important (> 30% N₂). Ainsi, pour un plasma riche en azote (10% CH₄ / 90% N₂), les particules disparaissent relativement rapidement de la limite de gaine cathodique, environ 300 secondes après l'allumage de la décharge.

Deux phénomènes particuliers relèvent l'attention :

- Dans le cas du mélange 30% CH₄/70% N₂, la courbe d'extinction du faisceau laser en limite de gaine cathodique met en évidence la présence d'instabilités dans la zone temporelle 400-800 secondes, qui seront étudiées en détail dans la suite du chapitre (§ V. 5. 2.).
- A partir de 50% de N₂, nous notons également l'apparition de deux pics sur les courbes d'extinction, notés B et C sur la figure V.8. Ils sont relativement bien définis dans un mélange contenant 70% de N₂ et situés vers 70 et 160 secondes après l'allumage de la décharge. Pour un plasma riche en azote (90% N₂), ces pics B et C sont plus intenses et émergent respectivement à 30 et 90 secondes après l'allumage de la décharge. Ainsi, l'intensité des pics s'accroît et leur temps d'apparition diminue avec le pourcentage d'azote (Tableau V.2). Nous allons nous intéresser à ce phénomène dans le cas du mélange gazeux (10% CH₄ / 90% N₂).

N ₂ / (CH ₄ +N ₂)	1 ^{er} pic d'extinction (point B)	2 ^{ème} pic d'extinction (point C)
50%	100	160
70%	70	160
90%	30	90

Tableau V.2 : Temps d'apparition des deux pics d'extinction observés pour des plasmas riche en azote en fonction du pourcentage d'azote.

▪ Etude temporelle de la formation particulaire dans un plasma 10% CH₄ / 90% N₂.

Afin d'étudier la présence de ces deux pics d'extinction, nous avons effectué plusieurs expériences pour des temps courts. Les temps caractéristiques d'arrêt de la décharge ont été choisis à la fin de chacun des pics d'extinction, c'est à dire 1 minute (fin du premier pic d'extinction), 2 minutes (fin présumée du deuxième pic d'extinction) et 5 minutes après l'allumage de la décharge (fin de l'extinction en limite de gaine cathodique).

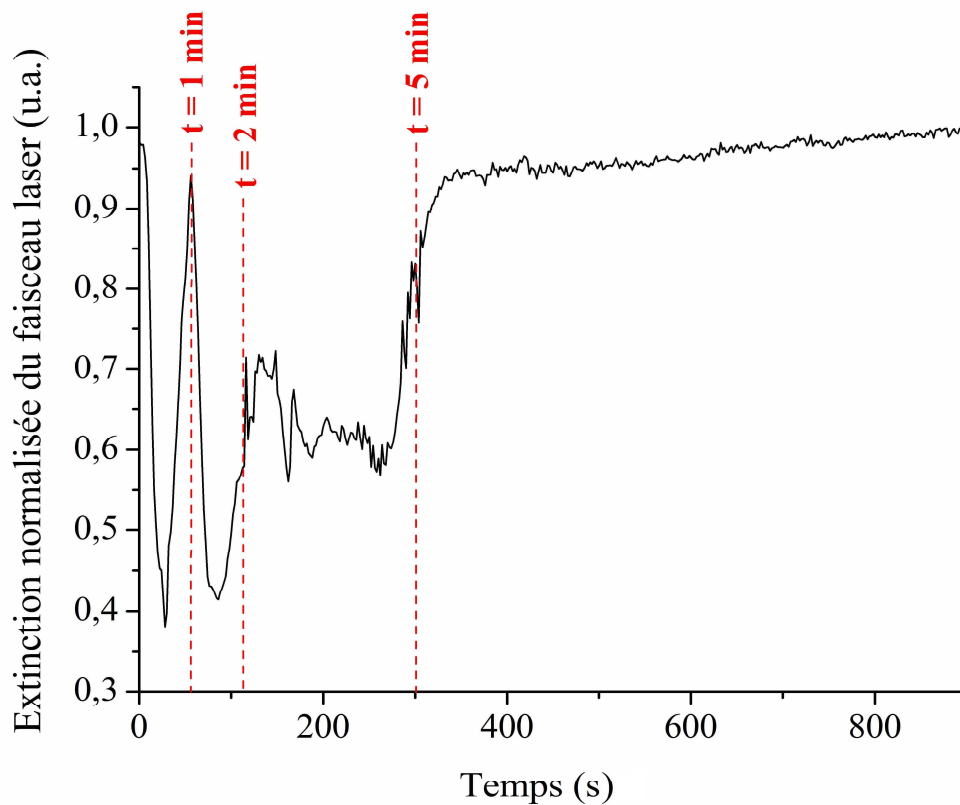
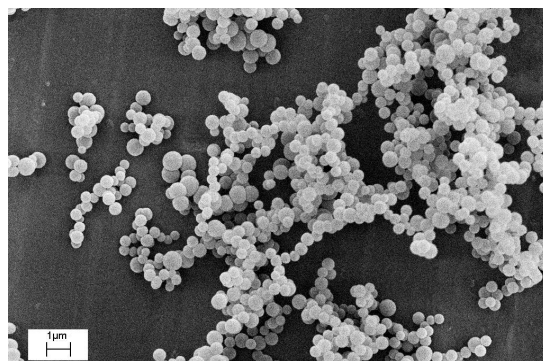
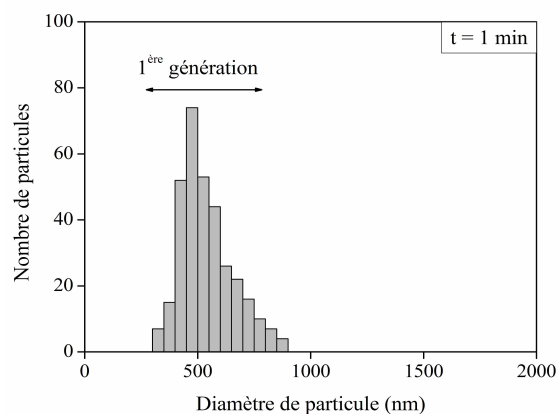
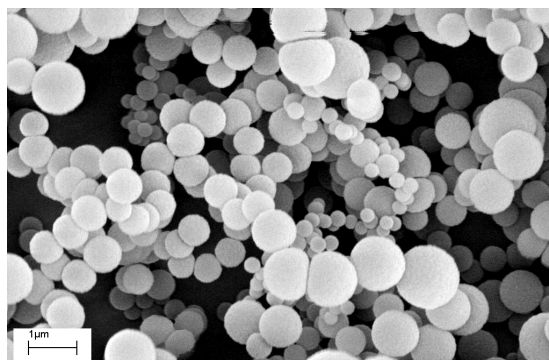
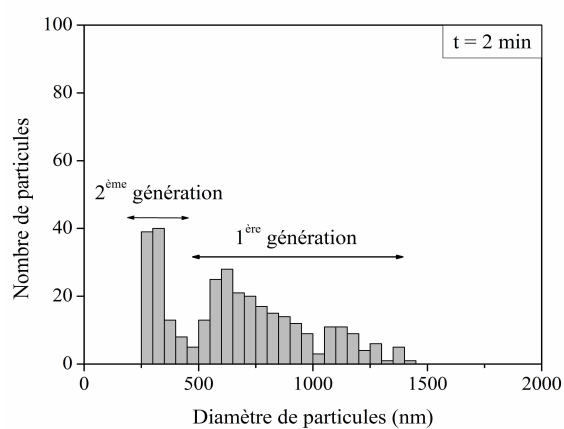


Figure V.9 : Evolution temporelle de l'extinction du faisceau laser en limite de gaine cathodique dans un mélange gazeux 10% CH₄ / 90% N₂.

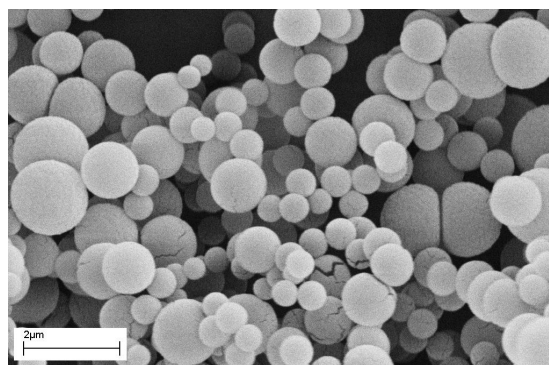
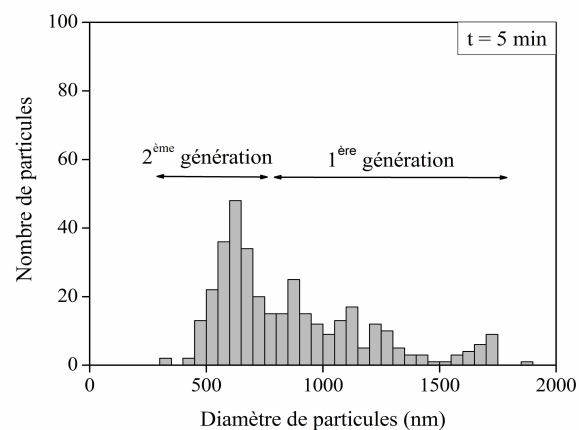
Les particules obtenues pour ces différentes durées de décharge ont été analysées au microscope électronique à balayage. A partir de ces clichés M.E.B., nous avons effectué des répartitions en taille des particules (figure V.10) à partir de 330 mesures de diamètres de particules.



(a)



(b)



(c)

Figure V.10 : Clichés MEB et Répartition en taille de particules dans un plasma 10% CH₄ / 90% N₂, après 1 min (a), 2min (b) et 5 min (c) de décharge.

a) t= 1 min.

A $t = 1$ min, l'extinction du faisceau laser est quasiment nulle et nous pouvons considérer que les particules ont déjà quitté la limite de gaine cathodique sous l'action des forces dépiégeantes (forces de pesanteur et de thermophorèse - cf paragraphe III.). A l'extinction de la décharge, ces mêmes particules, contenues dans l'espace inter-électrode, tombent sur l'électrode de masse. Les particules récupérées à la fin du premier pic d'extinction sont relativement mono-tailles avec des diamètres proches de 500 nm (figure V.10(a)). Elles se trouvent sous forme de chapelets et correspondent à une génération de particules qui a eu lieu pendant la première minute de la décharge.

b) t= 2 min.

Entre une et deux minutes, l'extinction du faisceau laser passe par un second maximum (point C). Contrairement au premier pic d'extinction (point B), deux minutes après l'allumage de la décharge, l'extinction ne recouvre pas sa valeur initiale, indiquant que toutes les particules générées n'ont pas quitté la limite de la gaine cathodique. Les poussières recueillies après deux minutes de décharge sont observées par M.E.B. et présentées en figure V.10 (b). L'analyse de la répartition en taille montre :

- Une population de petites particules, ayant des diamètres compris entre 200 et 300 nm et qui, lors de l'analyse MEB, apparaissent agglomérées sous forme de chapelets. Ces particules de plus petite taille vont rester piégées en limite de gaine cathodique et contribuent à l'extinction du faisceau laser observée à la fin de l'expérience, c'est-à-dire après 2 minutes de décharge.
- Une autre population de particules ayant des diamètres compris entre 500 et 1500 nm. Ces dernières correspondent à la première génération de particules observées dans le cas précédent après une minute de plasma et qui vont continuer à grossir par dépôt entre 1 et 2 minutes dans des zones de la décharge différentes de la limite de gaine cathodique. La croissance des particules ne se fait pas de façon homogène car la répartition en taille est beaucoup plus dispersée.

Cette observation de deux populations différentes de particules met en évidence un phénomène de multi-génération de particules dans un plasma riche en azote (90% N₂). Une fois que les particules de la première génération, formées pendant la première minute de la décharge, sont suffisamment grosses pour quitter la limite de la gaine cathodique sous l'action des forces dépiégeantes, une autre génération constituée de petites particules de 300 nm de diamètre apparaît au bout de 2 minutes de décharge.

c) t= 5 min.

La répartition en taille des poudres récupérées après 5 minutes de décharge est très anarchique avec des diamètres de particules dans une gamme relativement étendue entre 300 et 1900 nm (figure V.10(c)). Les particules de petite taille vont rester piégées en limite de gaine cathodique jusqu'à ce qu'elles atteignent une taille suffisante pour migrer dans le plasma où elles vont continuer à croître de manière différente en fonction des lignes de champ dans lesquelles elles se retrouvent piégées.

En conclusion, ce phénomène de multi-génération apparaît pour les plasmas riches en azote mais son origine reste encore obscure.

Les différents diagrammes de répartition en taille des particules permettent la détermination des vitesses de croissance moyenne des différentes générations de particules en fonction du temps de décharge. Afin de déterminer ces vitesses de croissance, nous calculons le diamètre moyen de chaque génération pour les trois temps caractéristiques. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.3.

Durée de la décharge	Vitesse de croissance de la 1^{ère} génération de particules (µm/h)	Vitesse de croissance de la 2^{ème} génération de particules (µm/h)
t = 0 à 1 minute	30	
t = 1 à 2 minutes	16	19
t = 2 à 5 minutes	6	6

Tableau V.3 : Vitesse de croissance des particules de la première et de la deuxième génération en fonction des temps de décharge dans un plasma 10% CH₄ / 90% N₂.

La vitesse de croissance de la première génération diminue au cours de la deuxième minute de l'expérience (de 30 μm/h à 16 μm/h), lorsque la deuxième génération de particule apparaît. D'un autre côté, on constate que les vitesses de croissance moyennes des deux générations de particules sont identiques entre 2 et 5 minutes après l'allumage de la décharge. Une vitesse de croissance comparable a été obtenue pour des particules créées dans une décharge R.F. Ar/CH₄ [Hong2006].

V. 2. 2. Extinction en limite de gaine anodique

L'extinction du faisceau laser en limite de gaine anodique permet d'étudier l'apparition et le comportement du nuage de particules qui apparaît au dessus de l'électrode de masse pour différents mélanges gazeux CH₄ / N₂ (chapitre V.11).

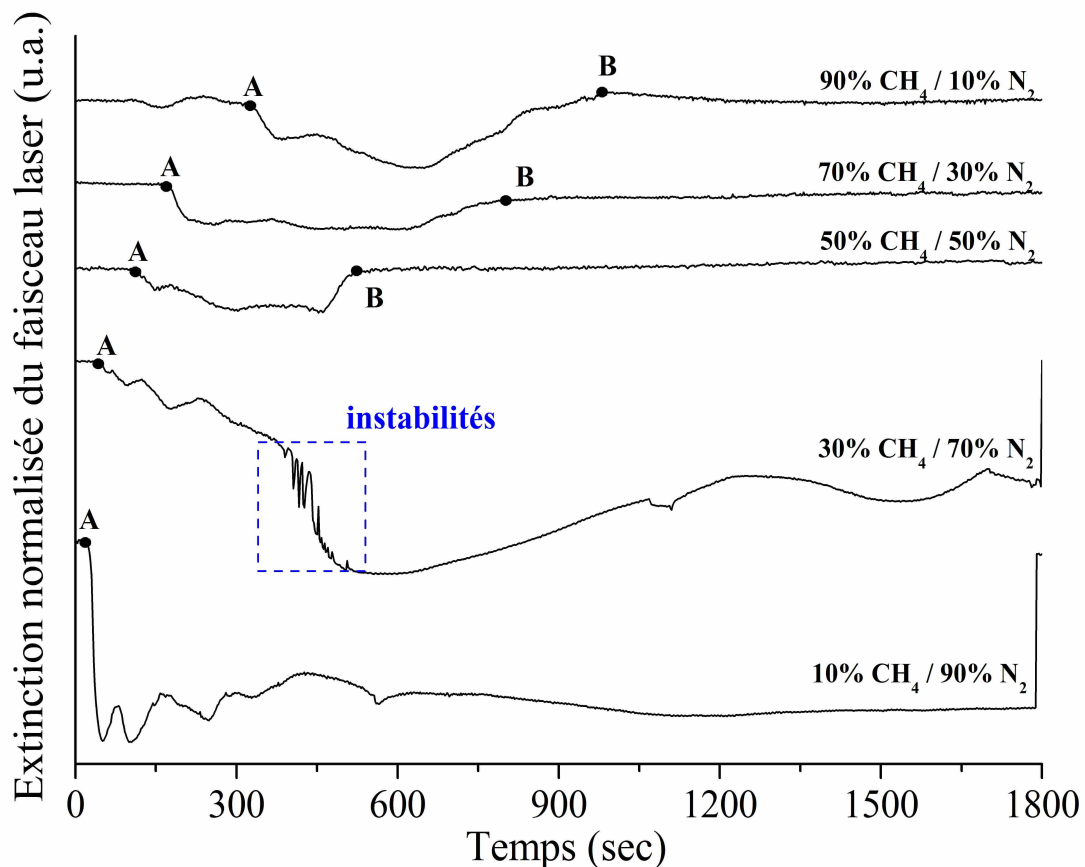


Figure V.11 : Evolution de l'extinction du faisceau laser en limite de gaine anodique pour différents mélanges gazeux CH₄/N₂.

Dans un plasma pauvre en azote (90% CH₄ / 10% N₂), les particules apparaissent en limite de gaine anodique environ 330 secondes après l'allumage de la décharge (point A), soit environ 60 secondes après l'apparition du nuage de particules en limite de gaine cathodique. Comme pour une décharge de méthane pur, les particules se forment préférentiellement en limite de gaine cathodique et elles migrent ensuite à travers la décharge vers le bas de l'enceinte pour se retrouver ensuite piégées en limite de gaine anodique. Le décalage entre le temps d'apparition de la nappe cathodique et anodique est alors associé au temps nécessaire pour que les particules croissent suffisamment pour traverser la décharge sous l'action des forces dépiégeantes. Ces particules quittent progressivement la limite de gaine anodique à partir de 660 secondes de décharge, provoquant une nette diminution de l'extinction du faisceau laser dans cette zone. 970 secondes après l'allumage de la décharge, l'extinction du faisceau laser est quasiment nulle et le nuage anodique de particules a complètement disparu. Les particules ont été totalement éjectées du plasma, principalement « aspirées » par les puits de potentiel provoqués par la plaque trouée et déposées sur l'électrode de masse ou bien éjectées hors de la décharge vers les parois du réacteur par les différentes lignes équipotentielles. Ce scénario est relativement proche de ce qui a déjà été observé dans un plasma de méthane pur [Géraud-Grenier2001].

Une augmentation relativement modérée de la pression partielle en azote n'entraîne pas de modification significative de l'extinction en limite de gaine anodique. Nous noterons tout de même une diminution du temps d'apparition des particules. En effet, les particules apparaissent en limite de gaine anodique environ 170 secondes et 110 secondes après l'allumage de la décharge pour des taux d'azote respectifs de 30% et 50%.

Pour des plasmas contenant au moins 70% de N₂, les particules apparaissent presque instantanément à l'allumage de la décharge en limite de gaine anodique, et le nuage de particules ne disparaît qu'à l'arrêt du plasma, soit après trente minutes de décharge (1800 secondes).

Pour un mélange gazeux 30% CH₄ / 70% N₂, nous noterons également la présence d'instabilités de l'extinction en limite de gaine anodique dans la zone 300-500 secondes, relativement semblables à celles observées en limite de gaine cathodique.

V. 2. 3. Extinction au milieu de l'espace inter-électrode.

Des mesures de l'extinction du faisceau laser au milieu de l'espace inter-électrode ont été réalisées pour différents mélanges CH₄/N₂ afin de suivre l'évolution du comportement des nappes de particules en fonction du pourcentage d'azote (figure V.12).

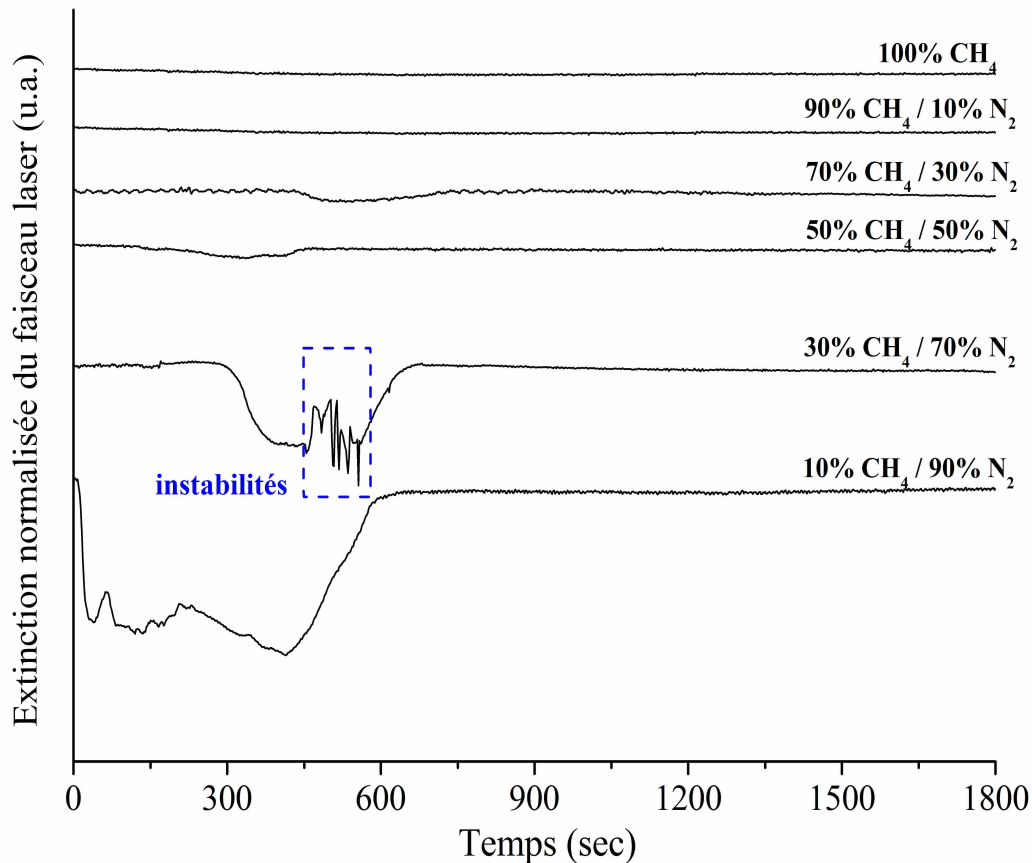


Figure V.12 : Evolution de l'extinction du faisceau laser au milieu de l'espace inter-électrode pour différents mélanges gazeux.

Jusqu'à 50% de N₂, l'extinction est négligeable, confirmant la présence d'un système constitué de deux nuages relativement minces en limite des gaines anodique et cathodique. Nous noterons tout de même, à partir de 30% de N₂, de légères extinctions associées à la migration des particules du centre de la décharge, vers le bas de l'enceinte selon un mode de transport filamentaire.

A partir de 70% d'azote au sein du mélange gazeux, une forte extinction apparaît. Elle se situe entre 300 et 700 secondes après l'allumage de la décharge pour un plasma 30% CH₄ / 70% N₂, et est caractérisée comme pour l'extinction en limite de gaine cathodique et anodique

par une zone d'instabilités autour de 450-600 secondes après l'allumage de la décharge. Dans un plasma riche en azote (90% N₂), les particules sont détectées au milieu de l'espace inter électrode, dès l'allumage de la décharge et disparaissent de cette région du plasma 600 secondes après l'établissement de la décharge.

Ces observations tendent à confirmer une augmentation progressive de l'épaisseur des nappes cathodique et anodique avec l'augmentation du pourcentage d'azote au sein du mélange gazeux. Dans un plasma de méthane pur, les particules se retrouvent piégées en limite de la gaine cathodique puis anodique selon un système de deux nappes fines et relativement bien délimitées. Au contraire, dans un plasma riche en azote (10% CH₄ / 90% N₂), les particules apparaissent quasi-instantanément dans toute la décharge.

V. 3. Temps d'apparition des particules.

L'évaluation plus précise du temps d'apparition des particules est obtenue en suivant l'évolution temporelle de la raie d'Ar⁺ à 514,5 nm du faisceau laser diffusé par la présence de particules. Ce signal est recueilli par le système de spectroscopie optique d'émission. La brusque augmentation de l'intensité de cette raie révèle alors l'apparition des particules sur le trajet du faisceau laser (figure V.13).

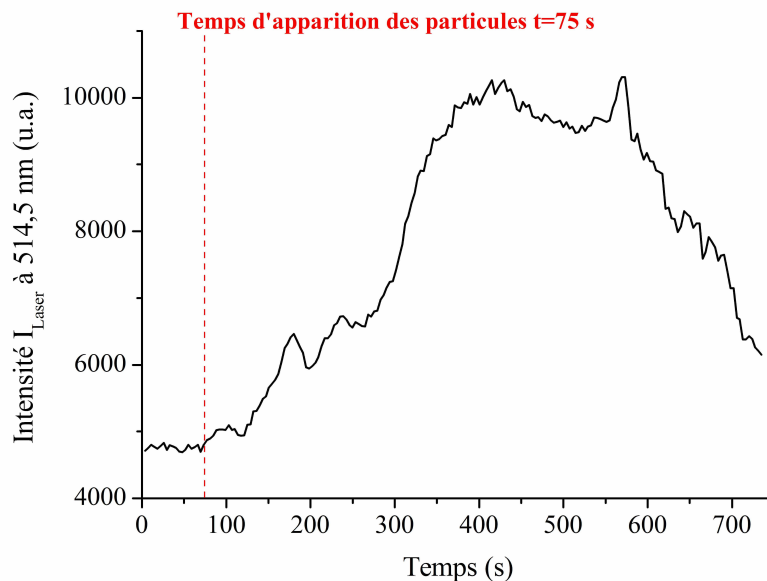


Figure V.13 : Evolution temporelle de l'intensité de la raie laser centrée sur 514,5 nm en limite de gaine cathodique dans un plasma de CH₄ pur.

Nous avons effectué des mesures à la fois en limite des gaines cathodique et anodique pour différents mélanges gazeux CH₄/N₂ et les résultats obtenus sont reportés sur la figure V.14. Elles confirment les mesures d'extinction du faisceau laser, précédemment exposées.

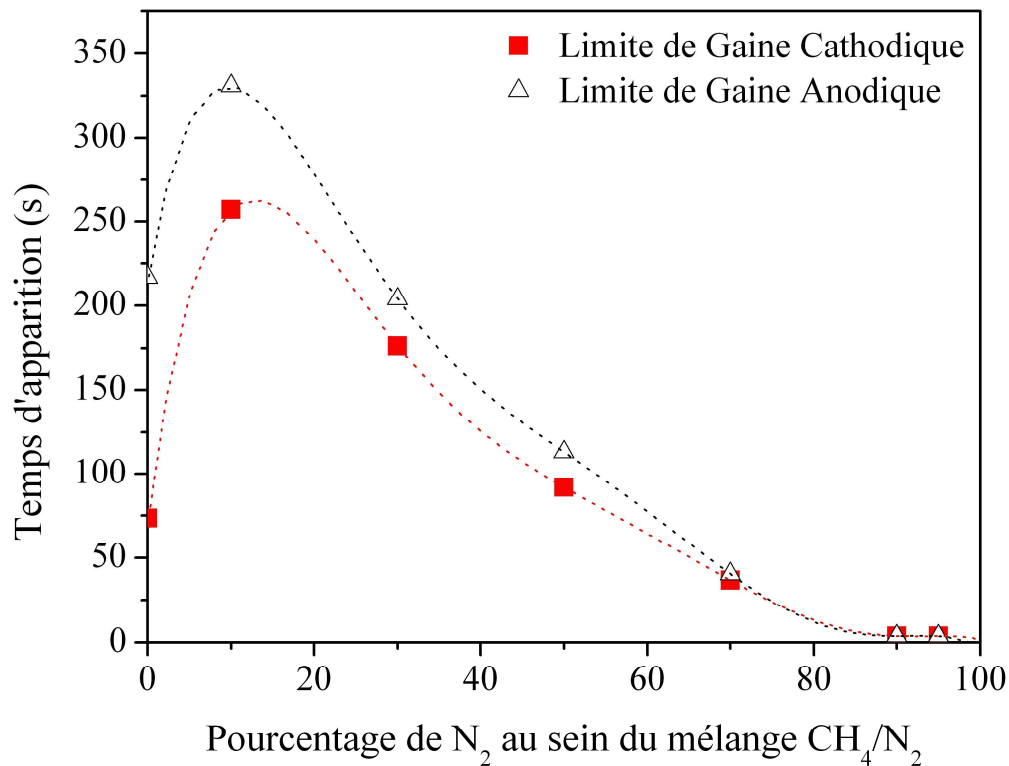


Figure V.14 : Temps d'apparition des particules en limite de gaine anodique et cathodique en fonction de la pression partielle en N₂.

▪ **Faible introduction d'azote au sein du plasma de méthane.**

L'introduction d'une faible quantité d'azote (10%) dans un plasma de méthane pur a pour effet de retarder la formation des particules dans la décharge avec un temps d'apparition en limite de gaine cathodique qui passe de 75 à 260 secondes après l'allumage de la décharge. Parallèlement, l'apparition des particules en limite de gaine anodique passe de 220 à 330 secondes.

Il est généralement admis que l'introduction d'azote dans un plasma de méthane augmente la dissociation des molécules de CH₄ [Vandeveld1999], ce qui devrait favoriser la formation de particules et par conséquent abaisser leur temps d'apparition. Mais, différents

auteurs [Hammer2001][Tabarès2005][Schwarz-Selinger2007] ont également montré que le bombardement d'ions N₂⁺ sur le dépôt de la cathode conduit à une érosion chimique du film. Les atomes de carbone constitutifs de la structure sont éjectés du film par une réaction chimique induisant la formation de composés volatils (radicaux CN, C₂N₂...). Nous pouvons émettre l'hypothèse que les particules sont également soumises à un fort flux d'ions N₂⁺ très énergétiques du fait de la forte tension négative d'auto-polarisation à la surface de l'électrode R.F., conduisant à une érosion chimique de la surface des particules. De plus, les particules sont fortement chargées négativement dans ce type de plasma et attirent les ions positifs N₂⁺. Les mesures de diamètres des particules, détaillées au paragraphe VI.1.4. tendent à confirmer cette hypothèse. De plus, bien que les produits de la dissociation du méthane soient plus nombreux, les précurseurs de la formation des particules peuvent être détruits par réaction chimique avec l'azote.

Nous pouvons donc penser que c'est principalement l'érosion chimique des particules qui est à l'origine de cette augmentation du temps d'apparition des particules lors d'une faible introduction d'azote au sein du mélange gazeux.

▪ **Introduction relativement importante d'azote (>10%) au sein du mélange gazeux.**

A partir de 10% d'azote, l'augmentation de la pression partielle d'azote est responsable de la diminution du temps d'apparition des particules dans la décharge, que ce soit en limite de gaine cathodique ou anodique. Ainsi, pour des plasmas riches en azote (90%), les particules apparaissent quasi-instantanément à l'allumage de la décharge. Cette diminution régulière du temps d'apparition des particules peut être raisonnablement associée à une densification du plasma.

L'introduction d'azote favorise la dissociation des molécules de CH₄, conduisant probablement à une augmentation de la densité des précurseurs à l'origine de la formation des particules. Dans le même temps, l'augmentation de la pression partielle d'azote est responsable d'une diminution importante de la valeur absolue de la tension d'auto-polarisation [Pereira2005]. Les ions N₂⁺ sont donc moins énergétiques et le phénomène d'érosion physique évoqué précédemment beaucoup moins important. L'ensemble de ces modifications conduisent à une formation de particules de plus en plus rapide.

V. 4. Modifications des paramètres électriques du plasma.

De nombreux travaux effectués dans le silane [Boufendi1994], mais aussi dans des plasmas hydrocarbonés [Massereau-Guilbaud2000] ou dans des systèmes d'injection de particules de Melanine Formaldehyde MF calibrées dans un plasma d'Argon [Mikikian2003] ont montré que la formation de particules est responsable de l'apparition d'instabilités électriques relativement importantes ou de modifications des paramètres électriques de la décharge tels que le champ électrique local, ou la tension d'auto polarisation V_{DC} .

Ainsi, le processus de coagulation des particules s'accompagnent généralement d'un phénomène critique de changement rapide des paramètres de la décharge, appelée transition α - γ' [Boufendi1994][Stoffels1996]. Dans le régime α , c'est l'équilibre entre les pertes d'électrons sur les parois et la création d'électrons au cœur du volume ionisé qui régit la température électronique T_e et les autres paramètres électriques du plasma. Au cours du processus de coagulation, la perte d'électrons sur la surface des particules devient plus importante que celle sur les parois du réacteur. Ce processus s'accompagne d'une diminution de la densité électronique n_e et d'une forte augmentation de la température électronique dans le plasma afin de maintenir un taux d'ionisation et une production suffisante d'électrons pour entretenir la décharge. Ceci provoque le basculement de la décharge dans le régime γ' et l'impédance de la décharge passe d'un comportement capacitif, caractéristique du régime α , à un comportement résistif [Böhm1991].

V. 4. 1. Evolution temporelle de la tension d'auto polarisation V_{DC} :

Un moyen relativement aisé qui permet de suivre la formation de particules dans un plasma en couplage capacitif est d'étudier l'évolution temporelle de la tension d'auto polarisation (V_{DC}). Nous avons montré précédemment (cf. chapitre II) dans une décharge en couplage capacitif que la différence de mobilité entre électrons et ions est responsable de la charge négative qui apparaît à la surface de la cathode. Or, la formation des particules s'accompagne d'une consommation d'électrons libres dans la décharge. Les particules s'agglomèrent entre elles, lors du processus de coagulation, pour former des clusters de plus en plus gros et par conséquent de plus en plus chargés négativement selon le principe de micro-sondes immergées dans un plasma (cf. chapitre III). Cette perte d'électrons sur la

surface des particules est responsable d'une diminution de la charge négative portée par la surface de la cathode et donc d'une diminution de la valeur absolue de la tension d'auto-polarisation $|V_{DC}|$. L'évolution de la tension d'auto-polarisation permet donc de confirmer la formation de particules sous la cathode en limite de gaine cathodique.

Nous nous intéresserons particulièrement aux deux situations extrêmes de mélanges gazeux, une décharge pauvre en azote (90% CH₄/10% N₂) et une décharge riche en azote (10% CH₄/90% N₂).

▪ **Evolution temporelle de la V_{DC} dans un mélange pauvre en azote (90% CH₄ / 10% N₂).**

La figure V.15 représente l'évolution temporelle de la valeur absolue de la tension d'auto-polarisation dans une décharge gazeuse contenant 90% de CH₄ et 10% de N₂.

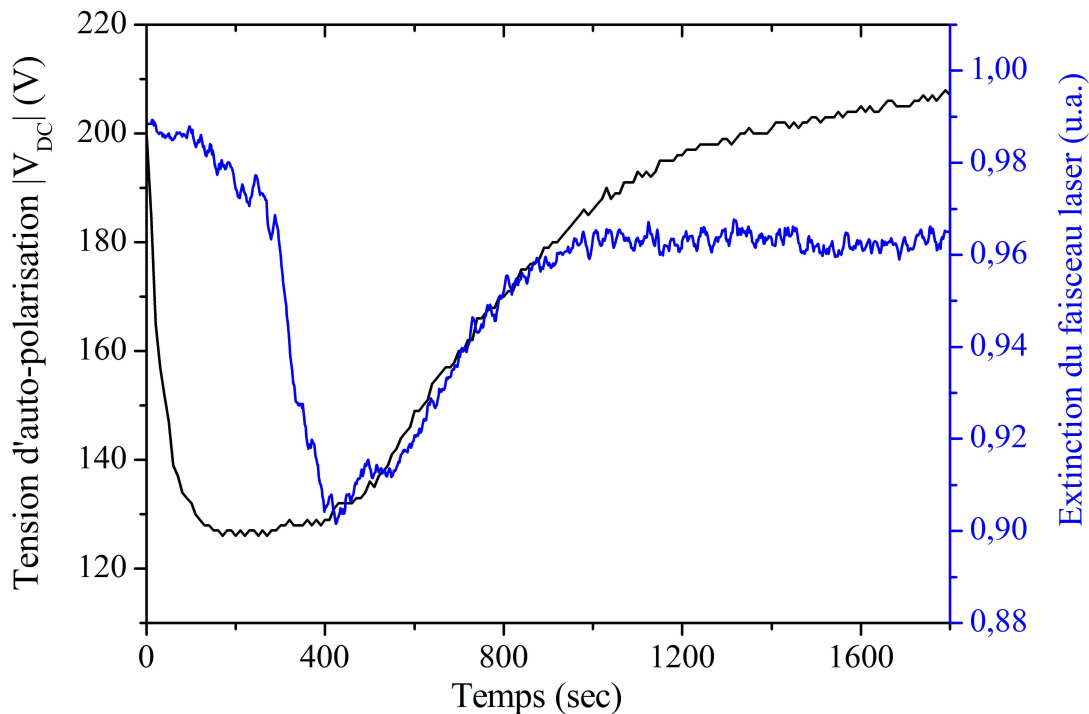


Figure V.15 : Evolutions temporelles de la valeur absolue de la tension d'auto-polarisation $|V_{DC}|$ et de l'extinction pour une décharge 90% CH₄/10% N₂.

Nous constatons, dès l'allumage de la décharge, une très rapide décroissance de la valeur absolue de la tension d'auto-polarisation qui passe en 150 secondes de 200 à 127 V, supposant la formation et la croissance de particules par coagulation dont le diamètre évolue

relativement rapidement. Parallèlement, il n'y a qu'une faible extinction du faisceau laser en limite de gaine cathodique. La taille des particules est inférieure au seuil de détection imposé par la diffusion du faisceau laser par les particules et possèdent un rayon inférieur au dixième de la longueur d'onde du laser ($\lambda=514$ nm) soit environ 50 nm.

A partir de 150 secondes, la valeur absolue de la tension d'auto-polarisation se stabilise à 127V. La croissance des particules est moins importante, et se fait très probablement préférentiellement par dépôt et non plus par coagulation. La tension d'auto-polarisation augmente progressivement à partir de 400 secondes pour recouvrer sa valeur initiale 1200 secondes après l'allumage de la décharge. Cette remontée de la tension d'auto-polarisation peut aisément être mise en parallèle avec la diminution de l'extinction du faisceau laser en limite de gaine cathodique. Environ 400 secondes après l'allumage de la décharge, le nuage de particules sous la cathode diminue sensiblement. Les particules relativement plus grosses quittent la limite de gaine cathodique sous l'effet des forces de gravité et de thermophorèse. La consommation d'électrons par les particules devient moins importante et ce phénomène se traduit par la remontée de la tension d'auto-polarisation.

Les mesures de V_{DC} effectuées dans un mélange pauvre en azote montrent bien que la formation de particules et en particulier l'étape de croissance des particules par coagulation entraîne une diminution franche de la tension d'auto-polarisation qui se crée à la surface de la cathode.

▪ **Evolution temporelle de la V_{DC} dans un mélange riche en azote (10% CH₄ / 90% N₂).**

La figure V.16 représente les évolutions temporelles de la valeur absolue de la tension d'auto-polarisation $|V_{DC}|$ et de l'extinction du faisceau laser en limite de gaine cathodique au cours des 400 premières secondes d'une décharge riche en azote (10% CH₄ / 90% N₂).

Les deux premiers pics d'extinction (point B et C de la figure V.8) qui apparaissent 30 et 90 secondes après l'allumage de la décharge sont respectivement associés à une diminution de la tension d'auto-polarisation dont les valeurs minimales sont obtenues à 25 et 70 secondes de décharge. Ils sont donc associés à deux générations distinctes de particules, conduisant chacune à une diminution franche de la valeur absolue de la tension d'auto-polarisation au cours de l'étape de nucléation et de coagulation de la formation particulaire.

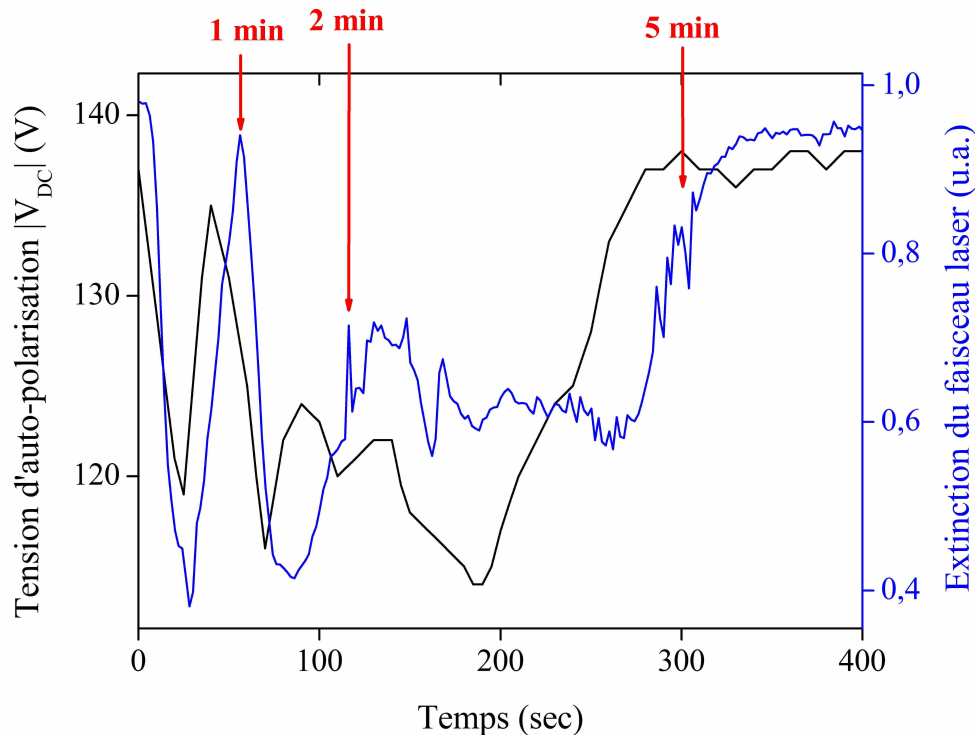


Figure V.16 : Evolutions temporelles de la valeur absolue de la tension d'auto-polarisation $|V_{DC}|$ et de l'extinction pour une décharge 10% CH₄ / 90% N₂.

V. 4. 2. Instabilités électriques de la décharge dans un mélange 30% CH₄ / 70% N₂.

Les mesures d'extinction du faisceau laser dans les différentes zones de la décharge ont mis en évidence la présence d'instabilités pour un plasma contenant 70% d'azote au sein du mélange gazeux (Figure V.17). Ces instabilités apparaissent spécifiquement entre 400 et 700 secondes après le début de l'expérience dans les trois zones caractéristiques de la décharge (en limites des gaines cathodique et anodique et au milieu de l'espace inter-électrode).

Les instabilités se produisent pendant la remontée de l'extinction en limite de gaine cathodique et lors de l'apparition de l'extinction en limite de gaine anodique. Les instabilités sont associées au vidage de la nappe du haut vers celle du bas. Cette hypothèse est confirmée par l'observation à l'œil nu du comportement des deux nuages de particules à travers un hublot du réacteur perpendiculaire au faisceau laser.

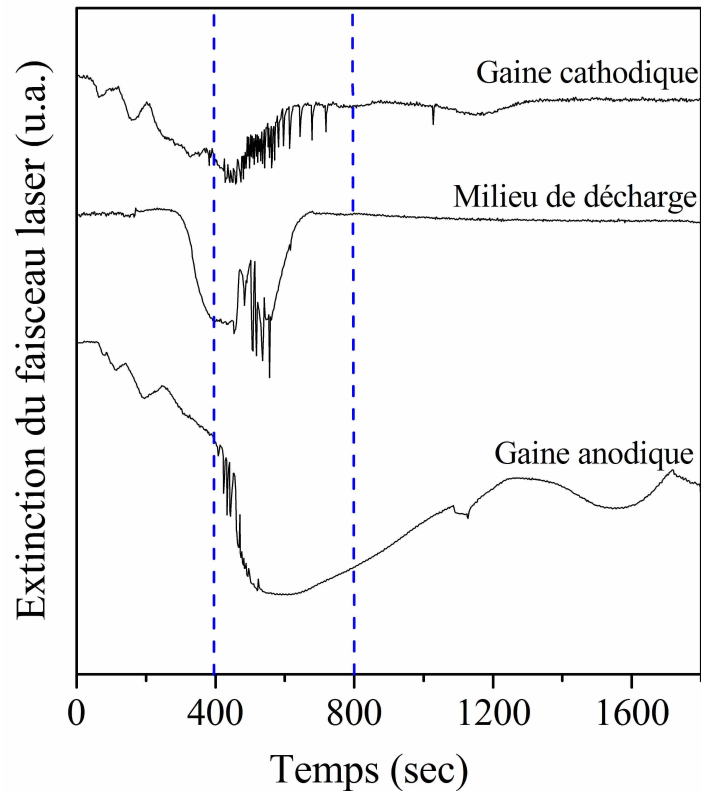


Figure V.17 : Instabilités de l'extinction dans trois régions spécifiques de la décharge pour un mélange gazeux 30% CH₄ / 70% N₂.

Les instabilités correspondent aux mouvements successifs de la nappe de particules en limite de gaine anodique, qui peuvent être décomposés en trois étapes :

- 1- les deux nappes de particules sont relativement bien définies et séparées. Les particules quittent régulièrement le nuage cathodique selon un mode de transport filamentaire, et se retrouvent ensuite piégées dans la nappe de particules en limite de gaine anodique. Ce nuage de particules croît régulièrement en longueur et en épaisseur.
- 2- Le nuage du bas du réacteur monte rapidement vers le nuage de particules en limite de gaine cathodique.
- 3- Les deux nappes se séparent, recréant un système de deux nappes bien distinctes et piégées en limite de gaine anodique et cathodique.

Ce phénomène se répète régulièrement pendant toute la première phase des instabilités observées (400-600 sec.) avec une période d'environ 2 secondes ($f = 0,5$ Hz) pendant les 80 premières secondes. La période augmente ensuite régulièrement (diminution de la fréquence $f < 0,5$ Hz). Or, la fréquence d'acquisition de notre système pour la mesure de l'extinction laser

n'est que de 10 Hz. C'est la raison pour laquelle, les courbes d'extinction ne présentent pas les caractéristiques d'un phénomène purement périodique.

Au cours de la deuxième phase (600-700 sec.), les instabilités n'apparaissent plus qu'en limite de gaine cathodique : les particules quittent régulièrement par paquets la nappe de particules du haut, pour se déverser dans celle du bas. C'est une des raisons pour laquelle, ces instabilités n'apparaissent que sur la courbe d'extinction en limite de gaine cathodique et principalement dans la région où l'extinction du faisceau laser diminue pour recouvrer progressivement sa valeur initiale.

Afin de mieux mettre en évidence ces instabilités, le signal du photomultiplicateur est enregistré à l'aide d'un oscilloscope. De plus, nous avons montré précédemment que la charge négative des particules présentes en limite de gaine cathodique entraînait une décroissance intrinsèque de la valeur absolue de la tension d'auto-polarisation ($|V_{DC}|$). Les instabilités relevées sur la courbe d'extinction en limite de gaine cathodique devraient donc conduire à l'apparition de perturbations dans l'évolution temporelle de la $|V_{DC}|$. Afin de vérifier cette hypothèse, la tension R.F. est également enregistrée à l'aide d'un oscilloscope, après avoir procédé au filtrage de celle-ci, dans le but de supprimer les hautes fréquences. Le signal est ensuite traité et lissé afin d'obtenir les évolutions de la tension d'auto-polarisation. La figure V.18 représente les évolutions simultanées de l'extinction en limite de gaine cathodique et de la valeur absolue de la tension d'auto-polarisation $|V_{DC}|$ au début des instabilités.

Ces évolutions suivent un comportement périodique relativement régulier dans la première partie des instabilités. Les valeurs maximales d'extinction du faisceau laser à la limite de la gaine cathodique et de la valeur absolue de la tension d'auto-polarisation $|V_{DC}|$ apparaissent pratiquement au même moment. Quand le nuage de particules de la gaine anodique joint le nuage en limite de gaine cathodique, la densité de particules augmente rapidement sous la cathode. Par conséquent, beaucoup plus d'électrons vont être piégées par les particules. La cathode est donc soumise à un flux d'électrons beaucoup moins important, conduisant à une diminution de la tension négative qui se crée à sa surface. Ces résultats permettent de confirmer que les évolutions de la $|V_{DC}|$ sont corrélées à la formation des particules sous la cathode.

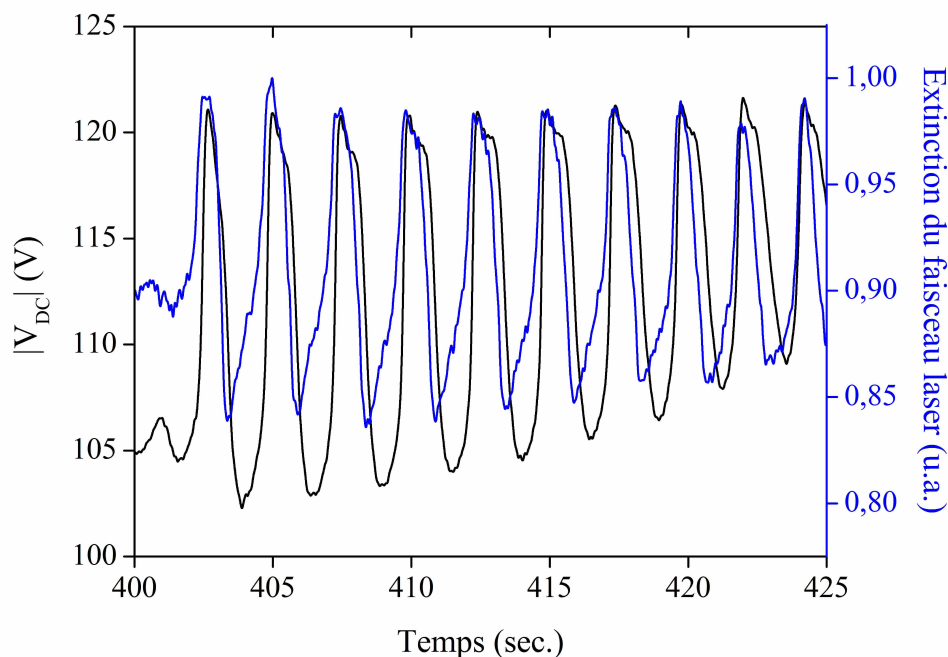


Figure V.18 : Evolutions de la V_{DC} et de l'extinction du faisceau laser en limite de gaine cathodique au cours des instabilités dans un plasma 30% CH₄ / 70% N₂.

Dans le même temps, l'acquisition de la tension et du courant R.F. de la décharge avec un enregistreur d'impédance du plasma radiofréquence met également en évidence la présence de perturbations électriques pendant cette période d'instabilités (figure V.19 et V.20).

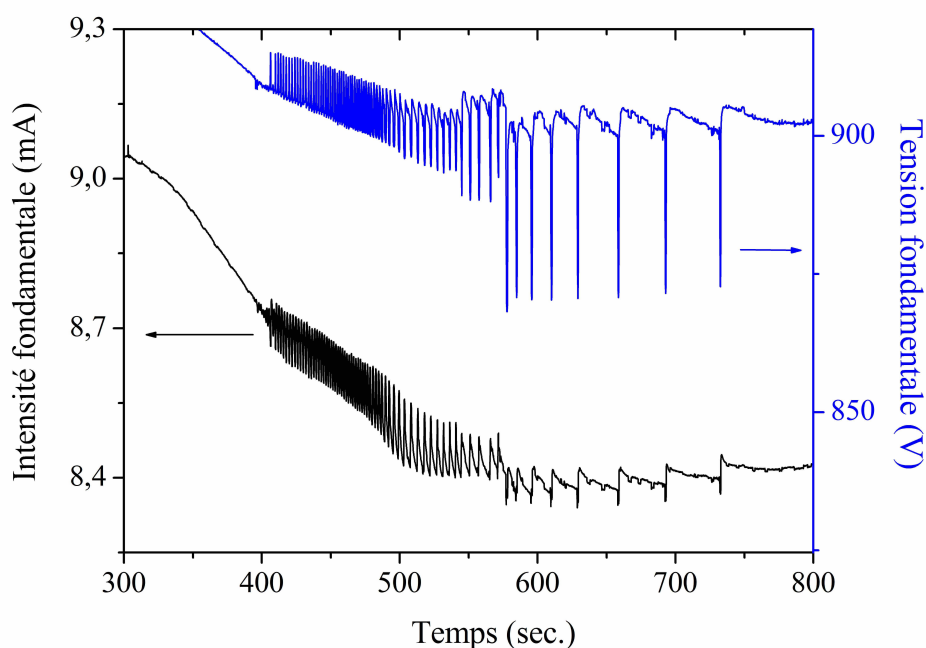


Figure V.19 : Instabilités électriques de la décharge (intensité et tension) entre 400 et 700 secondes après l'allumage d'un plasma 30% CH₄ / 90% N₂.

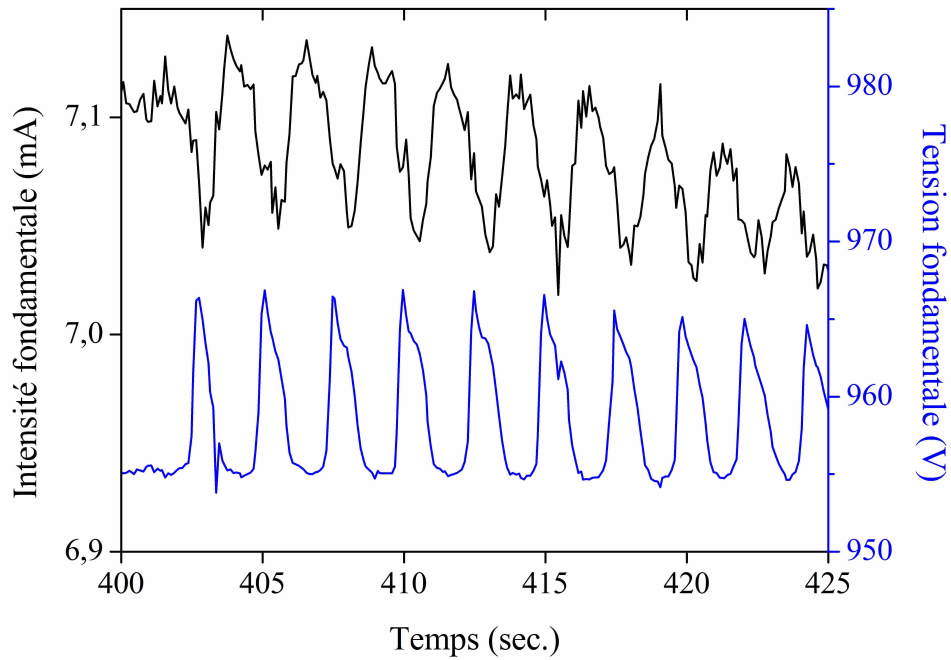


Figure V.20 : Evolution temporelle de l'intensité et de la tension de décharge (fondamental) pendant les instabilités (400-425 sec.) dans un plasma 30% CH₄ / 90% N₂.

Ces perturbations électriques sont facilement observables dès le fondamental des différentes caractéristiques de la décharge, que ce soit la tension, l'intensité ou l'impédance de la décharge. On constate par ailleurs que la tension r.f. et la tension d'auto-polarisation sont en phase. Lorsque les particules du nuage anodique atteignent la nappe du haut, sous la cathode, la densité de particules en limite de gaine cathodique augmente. Ceci conduit également à une diminution de l'intensité de la décharge. Les électrons sont captés par les particules et moins d'électrons atteignent la surface de la cathode.

Les fréquences de ces oscillations sont relativement basses comparées à celle des instabilités observées dans des plasmas poudreux par M. Cavarroc et col. [Cavarroc2006]. Ils ont mis en évidence la présence d'instabilités à forte fréquence (1-3 kHz) pendant la phase de nucléation et de croissance de particules dans une décharge R.F. Ar/SiH₄. Néanmoins, des instabilités à très basse fréquence ($\approx 0,01$ Hz) ont été observées dans des décharges R.F. Ar/C₂H₂ [Berndt2003] et des plasmas de méthane (CH₄) ou des procédés de pulvérisation de films DLC dans des plasmas d'argon [Yeon1995], caractérisées par des mouvements de particules parallèlement aux électrodes. Dans notre étude, les oscillations de particules sont observées le long de l'axe vertical de la décharge, perpendiculairement aux électrodes.

Des phénomènes d'oscillations verticales de particules individuelles en limite de gaine ont été mis en évidence et étudiés par A.A. Samarian et col. [Samarian2001] dans des plasmas d'argon basse pression (1-5 Pa) dans lesquels sont injectées des particules de carbone. L'amplitude et la fréquence des oscillations sont de l'ordre de 0,2 mm et 10 Hz, respectivement. Des oscillations de particules selon l'axe vertical de la décharge à une fréquence acoustique (dust acoustic waves) ont également été observées [Molotkov1999]. Les phénomènes décrits sont relativement différents du comportement de particules dans notre étude.

Praburam et col. [Praburam1996] ont observé le comportement de particules dans une décharge d'argon dans laquelle la pulvérisation des électrodes recouvertes de graphite conduit à la formation d'un nuage de particules dans tout l'espace inter-électrode. Ce nuage a tendance à se séparer en deux nappes distinctes, qui ensuite se regroupent pour n'en former qu'un. Ce phénomène se reproduit à une fréquence relativement basse ($\approx 0,002$ Hz). Ce comportement particulière est donc totalement inverse à celui observé au cours de notre décharge dans un plasma contenant 70% d'azote.

D'autres auteurs [Goree1999][Hong2003] associent directement les instabilités électriques et chimiques à la présence de région vide de toutes particules à l'intérieur d'un nuage dense de poussières (voids). Ces instabilités sont souvent appelées « heartbeat » en raison des mouvements collectifs des particules semblable aux palpitations du cœur [Goree1999]. Dans ces cas là, les instabilités électriques n'apparaissent qu'à partir de la quatrième harmonique de la tension et du courant R.F.. Or, au cours de notre étude, les instabilités électriques sont visibles sur le fondamental de la tension et de l'intensité de la décharge.

Au vue de ces observations, l'ensemble de ces perturbations décrites dans la littérature ne peuvent donc pas être associées au phénomène décrit au cours de notre étude, correspondant à un phénomène macroscopique de mouvement des nappes de particules cathodique et anodique.

Cette hypothèse implique un fort couplage des particules au sein des deux nappes de poussières. Pour vérifier cela, on peut estimer les densités de particules des deux nuages en limite de gaine cathodique et anodique au cours des instabilités, et par conséquent le paramètre de couplage électrostatique des particules dans les deux nappes.

▪ **Densité de particules et distance inter-particulaire dans les deux nappes cathodique et anodique :**

L'évolution temporelle de $I(t)/I_0$ obéit à la loi de Beer-Lambert (cf. chapitre IV) et s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{I(t)}{I_0} = \exp[-\pi \cdot n_p(t) \cdot Q_{\text{ext}}(t) \cdot [r(t)]^2 \cdot l(t)]$$

$l(t)$ représente le diamètre du nuage de particules traversé par le faisceau laser, $n_p(t)$ et $r(t)$ caractérisent respectivement la densité et le rayon des particules dans le nuage. Le coefficient $Q_{\text{ext}}(t)$ représente le facteur d'efficacité de l'extinction.

On peut donc estimer facilement la densité de particules au sein des deux nuages de particules :

$$n_p(t) = -\frac{1}{[\pi \cdot Q_{\text{ext}}(t) \cdot [r(t)]^2 \cdot l(t)]} \cdot \ln\left[\frac{I(t)}{I_0}\right]$$

On considère pour les deux nappes, la présence de particules d'un rayon moyen de 0,45 μm dans un nuage poussiéreux traversé par le faisceau laser sur 10 cm de long. L'indice de réfraction complexe des particules est assimilé aux valeurs obtenues dans le cas de dépôts de nitrure de carbone amorphe ($n=2,6$ et $k=0,8$) [Lee1997], conduisant à un facteur d'efficacité de l'extinction Q_{ext} proche de 2,6.

Le tableau V.4 résume les valeurs d'extinction $I(t)/I_0$ maximales observées au cours des instabilités, les densités de particules et les distance inter-particules calculées pour les deux nappes. Ces mesures de densités de particules sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Hayashi et Tachibana ($\approx 3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$) pour des particules de carbone piégées dans un plasma de méthane [Hayashi1994]. Les distances inter particules sont relativement faibles et supposent un important couplage des particules au sein des nuages de poussières.

	Nappe du haut (gaine cathodique)	Nappe du bas (gaine anodique)
Maximum d'extinction I(t)/I ₀	0,6	0,25
Densité de particules n _p (cm ⁻³)	3,1 10 ⁶	8,5 10 ⁶
Distance inter-particule a (μm)	42	30

Tableau V.4 : Densité de particules et distance inter-particules calculée à partir des mesures d'extinction du faisceau laser pour les deux nappes au cours des instabilités.

▪ **Coefficient de couplage électrostatique des deux nappes de particules au cours des instabilités :**

Grace à l'évaluation de la distance inter-particules dans les nuages de particules cathodique et anodique, on peut estimer le coefficient de couplage Γ des particules.

$$\Gamma = \frac{Q_p^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot a \cdot kT_g}$$

Avec T_g , température du gaz à 300 K,

a, distance inter-particule moyenne dans le nuage de particules.

En considérant que les particules possèdent chacune environ 1044 charges électriques élémentaires soit une charge de $-1,7 \cdot 10^{-16}$ C (cf. chapitre III) et que la distance inter-particule moyenne est de l'ordre de 30 μm, on obtient un coefficient de couplage très élevé de l'ordre de 36 ($\gg 1$) pour le nuage de particules en limite de gaine anodique.

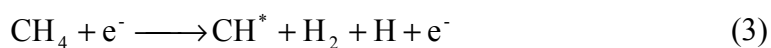
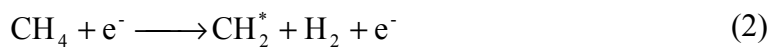
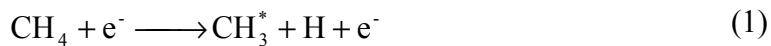
Ce résultat confirme notre hypothèse selon laquelle le comportement des particules au cours des instabilités dans un plasma 30% CH₄ / 70% N₂ est associé à un comportement collectif des particules dans chacune des nappes, en opposition avec les plupart des instabilités des plasmas poussiéreux relevés dans la littérature, associés à l'interaction des particules entre elles. Le détail des forces agissant sur les particules en limite de gaine anodique, décrit au cours du chapitre III montre clairement que seule la force électrostatique a

tendance à drainer les particules vers le haut de l'enceinte. On peut donc raisonnablement penser que ces instabilités observées pour ce type de mélange gazeux sont associées à un phénomène de relaxation électrostatique faisant intervenir une différence de potentiel entre les particules en limite de gaine anodique et celles en limite de gaine cathodique. Il serait tout de même nécessaire de procéder à des analyses complémentaires afin d'étudier plus en détail le phénomène impliquant l'apparition de ces instabilités pour ce type de mélange gazeux et à ce temps caractéristique de la décharge.

V. 5. Analyse du plasma par Spectroscopie Optique d'Emission :

La Spectroscopie d'Emission Optique (O.E.S.) est utilisée ici dans le but de suivre l'évolution temporelle de différents radicaux du plasma en limite de gaine cathodique, siège de la formation des particules au début de l'expérience.

Dans des plasmas de CH₄ pur, outre la présence des raies d'émission de Balmer de l'hydrogène atomique H_α (656,3 nm), H_β (486,1 nm) et H_γ (434 nm) et de la bande Fulcher de l'hydrogène moléculaire H₂ [d³Πu → a³Σg] dans la gamme de longueur d'onde 590-640 nm, le spectre d'émission dans la gamme de mesure considérée est principalement caractérisé par la présence de radicaux CH dont la tête de bande, pic le plus intense correspondant à la transition A²Δ ;v'=0 → X²Π ;v''=0, apparaît à 431,4 nm [Géraud-Grenier 1999]. La formation de ces espèces excitées CH provient principalement de la décomposition du CH₄ par de nombreuses réactions faisant intervenir des collisions électroniques :



L'addition d'azote au sein plasma de CH₄ pur entraîne des modifications du spectre d'émission optique et l'apparition d'un grand nombre de pics relatifs aux espèces issues de la décomposition associée du méthane CH₄ et de l'azote N₂ dans la zone spectrale de mesure entre 300 et 700 nm (figure V.21).

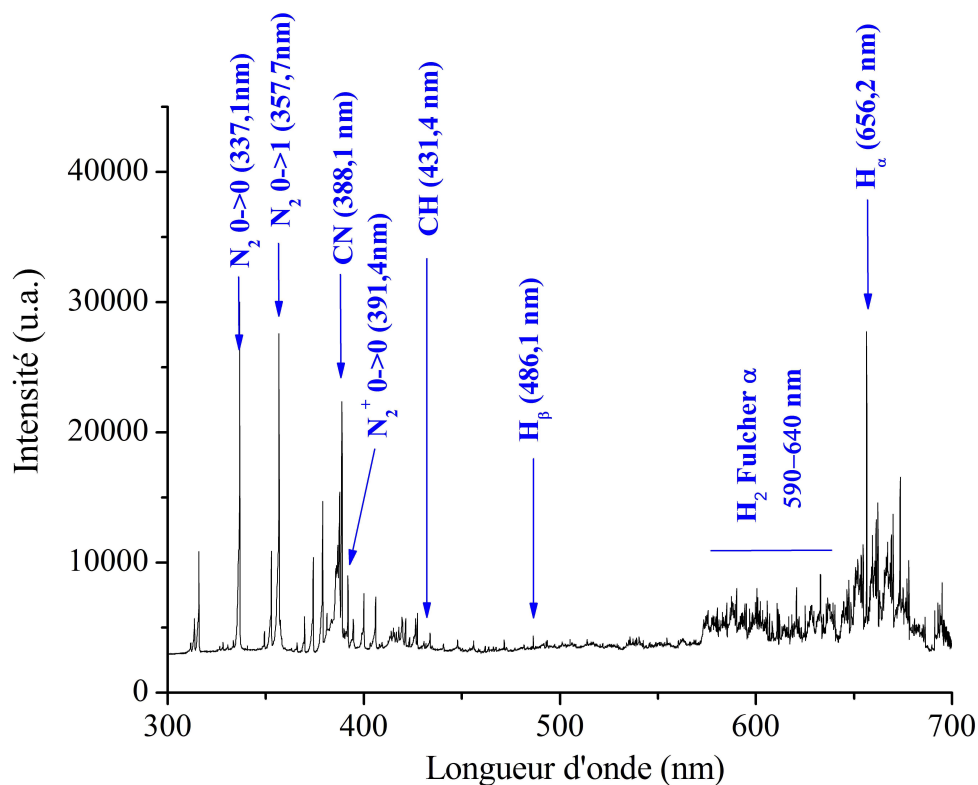


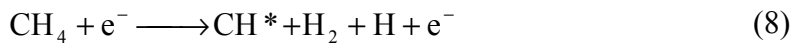
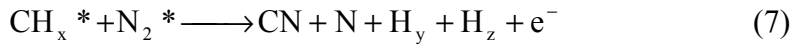
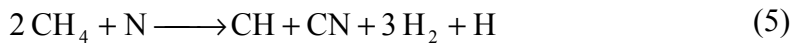
Figure V.21 : Spectre O.E.S. large typique d'un plasma CH₄ / N₂.

On notera notamment la présence de plusieurs raies d'émission d'espèces excitées caractéristiques de ce type de décharges :

- Le radical N₂* est caractérisé par la présence de raies d'émission dans la première zone du spectre OES [système du **second positif** (C³Π_u → B³Π_g)] dont les plus intenses sont les transitions v'[']= 0 → v''= 0 à 337,1 nm et v'[']= 0 → v''= 1 à 357,7 nm,
- Le système du **premier positif** (B²Σ_u⁺ → X²Σ_g⁺) des radicaux N₂⁺* est caractérisé par une raie d'émission principale (v'[']=0 → v''=0) vers 391,4 nm.
- La raie d'émission principale des CN* (B²Σ ; v'[']=0 → X²Σ ; v''=0) à 388,1 nm.

La formation des radicaux CN peut provenir de réactions entre l'azote atomique du plasma et les atomes de carbone adsorbés sur les surfaces des parois de la décharge et sur celle des particules, mais aussi par réaction entre de l'azote atomique et des radicaux CH_x, dérivés du méthane.

Les réactions suivantes présentent les chemins les plus probables pour la formation de CH et CN :



On pourrait penser que les raies d'émission dues à la décomposition du méthane sont complètement obscurcies par celles dues à l'azote. Néanmoins, des études préalables ont montré que le pic des CH* vers 431,4 nm n'est pas affecté par la présence de pics relatifs à la présence d'azote au sein du mélange gazeux et peut être qualitativement liée aux radicaux CH* dans le plasma [Clay1996].

V. 5. 1. Analyse comparative des radicaux CH et CN du plasma.

Les raies d'émission des espèces excitées CH* (431 nm) et CN* (388,1 nm) sont analysées afin de faire une étude comparative des radicaux CH* et CN* dans le plasma. En effet, du fait de la présence de trois liaisons pendantes sur l'atome de carbone, les radicaux CH* possèdent un important coefficient de collage. Les radicaux CH et/ou ses précurseurs jouent un rôle significatif dans la croissance des films minces par plasma. De plus, de nombreux travaux ont montré que les atomes d'azote cassent les précurseurs CH₄ pour produire plus de radicaux CH* que de CH₃* [Bhattacharyya1999]. Dans le même temps, la raie du CN* est facilement observable par O.E.S. du fait de sa faible énergie d'activation de l'ordre de 3,2 eV et comparable à celle des radicaux CH* (2,9 eV). Comme l'Argon est utilisé comme traceur au cours de ces expériences et que la pression partielle en Argon reste constante (4% du mélange gazeux), l'intensité des raies CH* et CN* peuvent être normalisées par l'intensité du pic d'argon à 750,4 nm. Ainsi, l'étude temporelle des rapports $I_{\text{CH}}/I_{\text{Ar}}$ et $I_{\text{CN}}/I_{\text{Ar}}$ fournissent des informations quantitatives sur la concentration relative des espèces excitées CH* et CN* contenus dans le plasma en limite de gaine cathodique. Leurs évolutions temporelles pour différents mélanges gazeux sont reportées en figure V.22 et V.23.

L'augmentation de la pression partielle d'azote entraîne une diminution régulière de la concentration relative des radicaux CH* excités. La présence d'azote favorise la dissociation des précurseurs CH₄ et donc la formation de radicaux CH_x. De nombreuses études dans différentes gammes de pression ont montré que l'addition d'azote au sein d'un flux de méthane conduit à une augmentation de la concentration relative d'espèces excitées carbonées tels que les radicaux CH* et CN* [Vandeveldel999][Durrant1995][Wang2003]. Dans notre étude, l'augmentation du flux de N₂ est associée à une diminution du flux de CH₄ afin de conserver un flux gazeux constant pour toutes les décharges. Ainsi, même si l'azote favorise la formation de radicaux CH*, sa concentration relative en limite de gaine cathodique décroît régulièrement du fait de la diminution des précurseurs gazeux CH₄. De plus, les radicaux CH* sont supposés prendre part à la croissance des particules, tout comme à celle du dépôt. Les analyses précédentes d'extinction laser en limite de gaine cathodique ont mis en évidence une augmentation de la formation des particules, et par conséquent une probable plus grande consommation de radicaux CH et/ou ses précurseurs nécessaire à la formation des particules. Cette hypothèse peut expliquer la diminution de la concentration relative en CH au cours des dix premières minutes de décharge, période transitoire pendant laquelle se forment les particules.

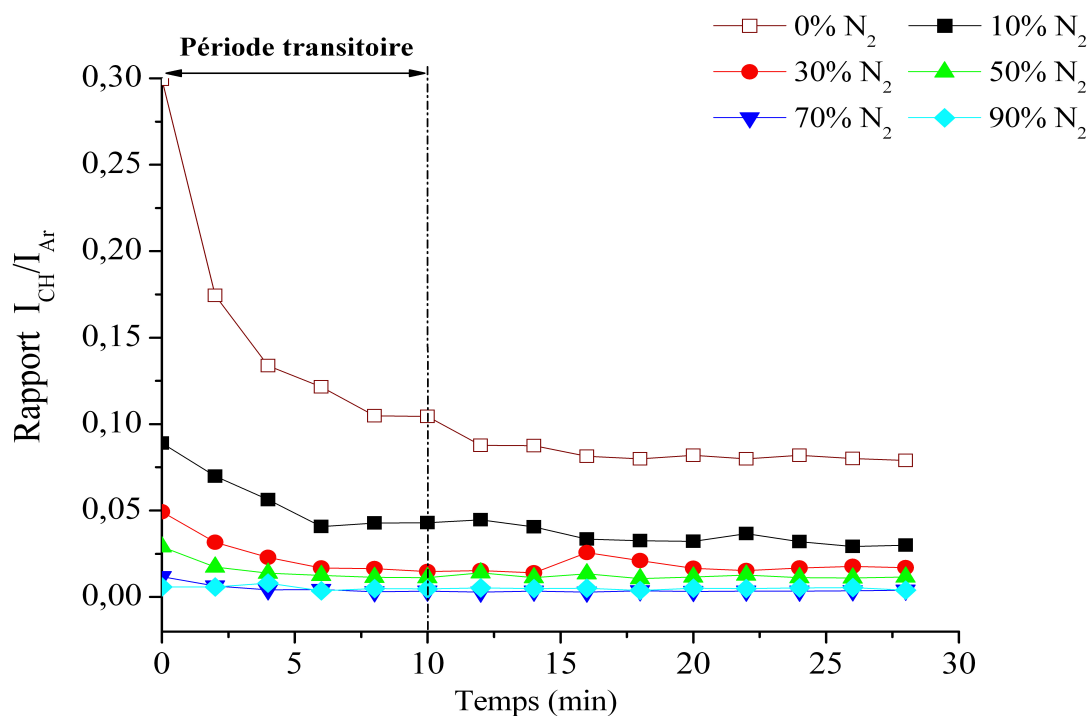


Figure V.22 : Evolution temporelle de l'intensité de CH* excités à 431 nm normalisée par la raie d'argon à 750 nm pour différents mélanges CH₄/N₂.

L'évolution des espèces excitées CN* est relativement différente. L'augmentation des CN* jusqu'à 50% de N₂ est associée à l'introduction régulière d'espèces azotées dans le plasma qui réagissent avec les radicaux carbonés issues de la décomposition du CH₄ pour former des radicaux CN. Au contraire, pour des plasmas riches en azote (N₂>50%), la concentration relative en radicaux CN en limite de gaine cathodique diminue régulièrement. Cette évolution relativement franche peut être associée à la diminution des précurseurs CH₄ au sein du mélange gazeux et/ou une augmentation de la contribution des radicaux CN à la formation et à la croissance des particules au sein de la décharge.

L'évolution temporelle du rapport CN/Ar montre également, comme pour le rapport CH/Ar, la présence d'une période transitoire au cours des dix premières minutes de décharge.

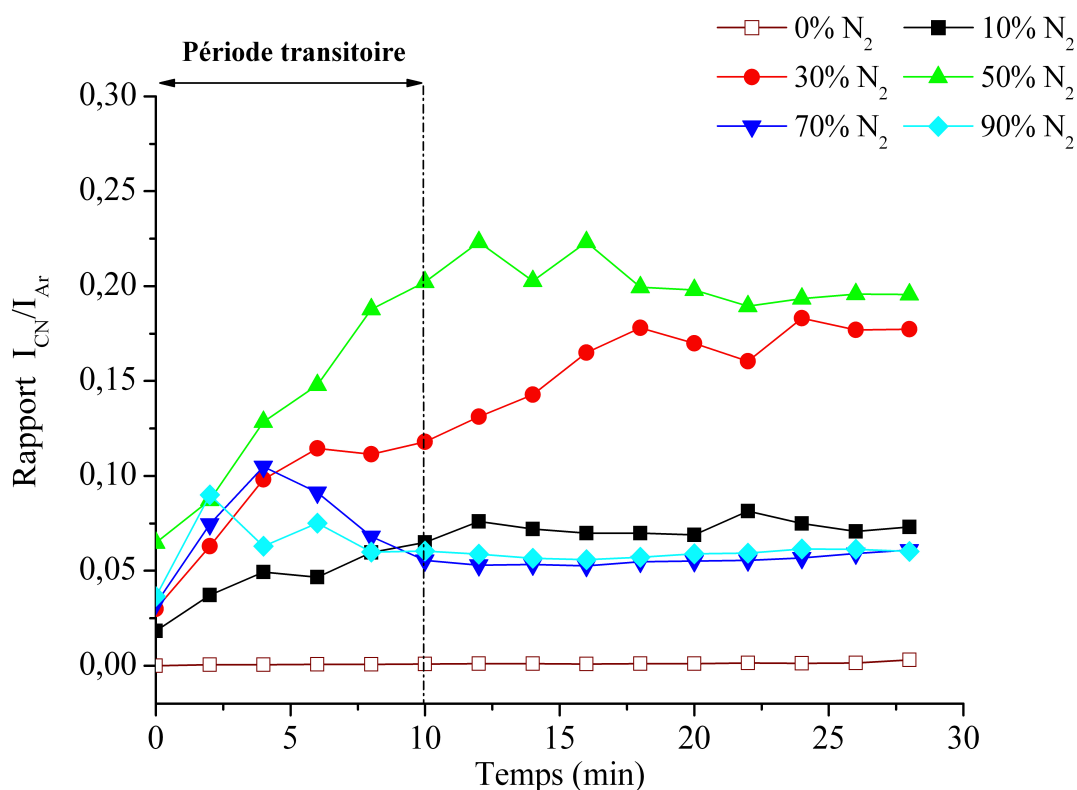


Figure V.23 : Evolution temporelle de l'intensité de CN* excités à 388,1 nm normalisée par la raie d'argon à 750 nm pour différents mélanges CH₄/N₂.

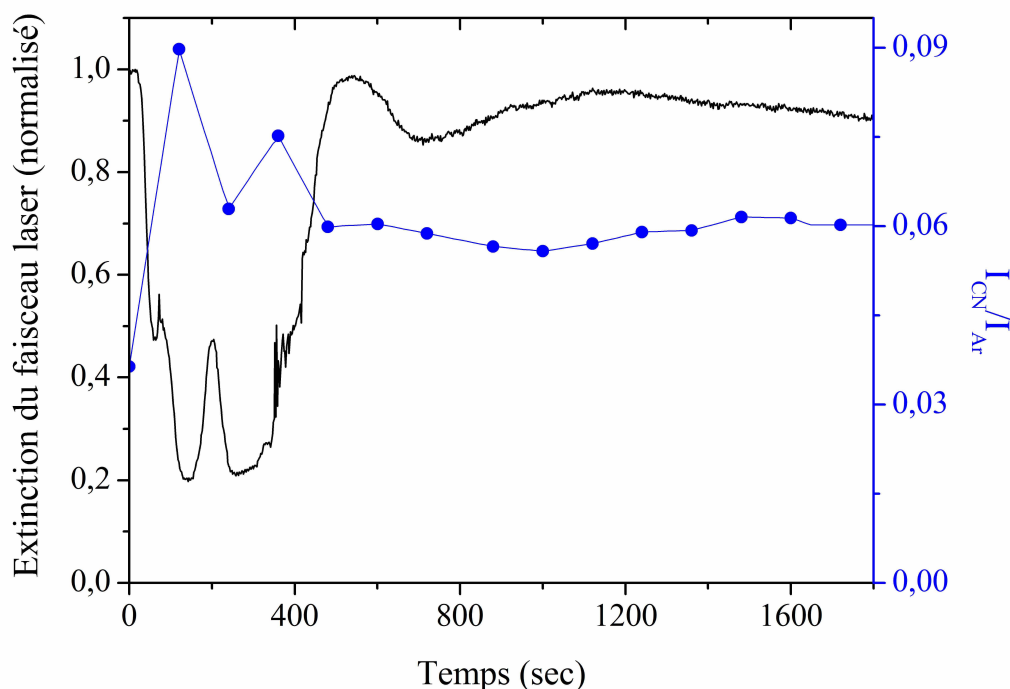


Figure V.24 : Corrélation entre l'extinction du laser en limite de gaine cathodique et l'évolution du rapport CN/Ar dans un plasma 10% CH₄ / 90% N₂.

Pour effectuer une corrélation entre l'évolution des espèces excitées CN* dans le plasma et la formation des particules dans le nuage en limite de gaine cathodique, nous avons reporté sur la figure V.24 les évolutions de l'extinction du faisceau laser en limite de gaine cathodique et du rapport I_{CN}/I_{Ar} pour un mélange 10% CH₄ / 90% N₂. Ces mesures sont effectuées au cours d'une expérience différente de celle effectuée précédemment dans le même mélange gazeux. Ceci explique une légère différence dans les temps d'apparitions des différentes générations de particules, même si le phénomène de multi-génération demeure intact. Chaque génération de particule dans la nappe du haut est associée à une augmentation relativement bien définie de la concentration relative des espèces CN*.

La création de particules dans un plasma conduit à une diminution de la densité électronique n_e mais à une forte augmentation de la température électronique au sein du plasma afin de maintenir un taux d'ionisation et une production suffisante d'électrons pour entretenir la décharge. Ceci entraîne une densification du plasma et une probable augmentation de la formation de radicaux CN*.

V. 5. 2. Evolution du rapport N_2^+ / N_2 .

L'évolution temporelle du rapport entre la raie de N_2^{+*} à 391,4nm et la raie de N_2^* à 337,1nm permet également d'obtenir des informations relativement intéressantes sur l'influence des espèces actives N_2^+ sur la formation des particules au sein du plasma, et en particulier en limite de gaine cathodique (Figure V.25).

Sans tenir compte de la zone transitoire de 10 minutes après l'allumage de la décharge, correspondant approximativement à la période de formation des particules en limite de gaine cathodique, l'introduction d'azote dans la décharge entraîne une augmentation du rapport N_2^+ / N_2 . Cette augmentation est particulièrement importante pour des plasmas riche en azote ($N_2 > 50\%$), signe que l'introduction d'azote en grande quantité au sein du plasma favorise l'ionisation des espèces excités N_2 .

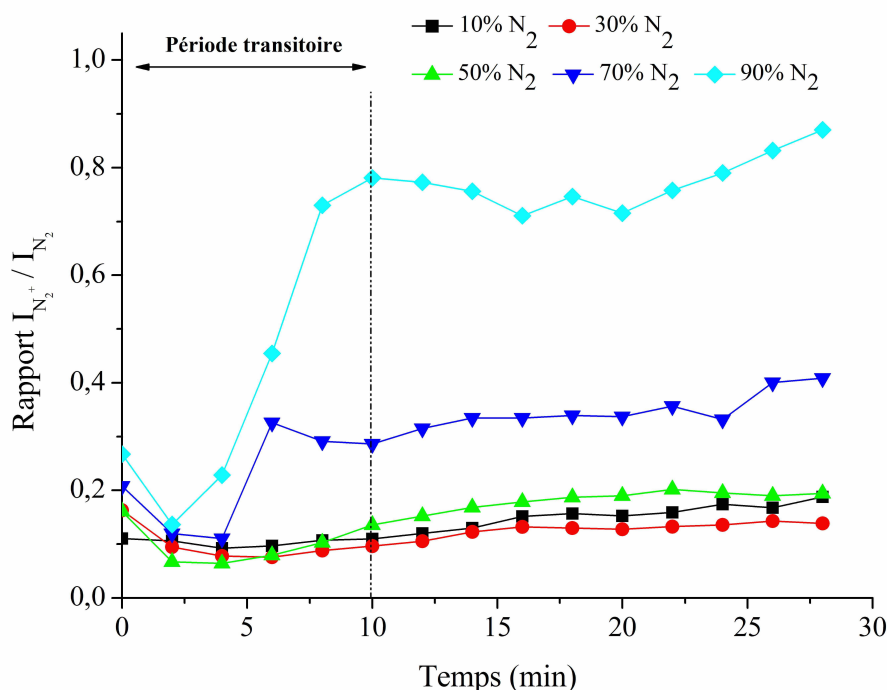


Figure V.25 : Evolution temporelle du rapport d'intensité des raies du N_2^+ (391,4 nm) et du N_2 (337,1 nm) pour différents mélanges CH₄/N₂.

L'évolution du rapport N_2^+ / N_2 est particulièrement intéressante pendant la période de formation des particules. Plus la pression partielle en azote augmente dans le mélange, plus la formation de particules en limite de gaine cathodique est importante et plus le rapport N_2^+ / N_2

subit une forte diminution au cours de cette formation de particules, en particulier entre 0 et 5 minutes après l'allumage de la décharge pour un mélange gazeux contenant 90% de N₂. Il est généralement admis que la formation de particules favorise le taux d'ionisation dans la décharge. Au contraire, dans notre étude, la formation de particules est associée à une diminution du rapport N₂⁺/N₂. De plus, les particules immergées dans le plasma sont chargées négativement. Nous pouvons supposer que les particules chargées négativement sont alors soumises à un fort flux d'ions N₂⁺ qui peuvent se fixer sur la structure des particules ou se recombinaison avec les atomes de la surface des particules (du carbone par exemple) pour produire des espèces chimiques nouvelles dans le plasma. Cette hypothèse expliquerait la production de radicaux CN en limite de gaine cathodique au cours de la production de particules et la diminution du rapport N₂⁺/N₂. Afin de confirmer cette hypothèse, nous allons nous intéresser par la suite à l'évolution de la structure chimique des particules et particulièrement à l'incorporation d'azote au sein de la structure des particules en fonction de la pression partielle en azote au sein du mélange gazeux.

L'analyse des mesures de spectroscopie optique d'émission permet d'ouvrir plusieurs pistes de réflexion pour expliquer l'évolution des mécanismes de formation des particules avec l'augmentation du pourcentage d'azote au sein du mélange gazeux. Mais, son interprétation reste cependant difficile, du fait de l'utilisation de mesures indirectes, via des espèces excitées dont les mécanismes de formation sont relativement complexes et dépendent de nombreux paramètres de la décharge.

V. 6. Conclusion

La formation des particules dans le plasma est très différente selon le pourcentage d'azote introduit au sein du mélange gazeux. En plasma de méthane pur, les particules apparaissent en limite de gaine cathodique environ 70 secondes après l'allumage de la décharge. Elle reste piégées dans cette zone et grossissent par des phénomènes de coagulation puis de croissance par dépôt jusqu'à ce qu'elles atteignent une taille suffisante pour être dépiégées et traversent l'espace inter-électrode sous l'action des forces de pesanteur et de thermophorèse. Elles se retrouvent alors piégées de nouveaux en limite de gaine anodique, soumises à un équilibre de force différent, dépendant de leurs tailles et des caractéristiques électrique de la décharge dans cette zone particulière du plasma. Après une nouvelle phase de croissance, elles quittent le plasma, 900 secondes après l'allumage de la décharge et se déposent sur l'électrode de masse.

L'ajout d'une faible quantité d'azote ne modifie pas cette observation de deux nappes bien distinctes et n'a pour effet que de retarder la formation des particules, qui apparaissent alors 300 secondes après l'allumage de la décharge. Cette plus lente croissance peut s'expliquer par les phénomènes de gravure physique et chimique des particules par les ions N₂⁺ énergétiques. Au contraire, une forte augmentation de la pression partielle en azote modifie complètement les mécanismes de formation et de comportement des particules au sein du plasma. Le temps d'apparition des particules diminue jusqu'à ce qu'elles apparaissent quasiment instantanément après l'allumage de la décharge pour des plasmas riche en azote. L'addition d'azote favorise la formation des particules et leur croissance, conduisant à une expansion des nappes de particules, jusqu'à ce qu'elles apparaissent dans tout l'espace inter-électrode pour des plasmas riches en azote (90% N₂). Les différentes mesures effectuées sur la décharge (tension d'auto-polarisation, extinction du faisceau laser, impédance-mètre) mettent également en évidence un phénomène de multi-génération qui apparaît pour un mélange gazeux 30% CH₄ / 70% N₂ et s'accroît un mélange gazeux riche en azote (10% CH₄ / 90% N₂). Les corrélations effectuées entre paramètres électriques et chimique de la décharge suggèrent que ce sont la densification du plasma due à l'ajout d'azote et la diminution de la tension d'auto-polarisation (c'est-à-dire une réduction de l'érosion des particules par bombardement ionique) qui sont responsable de la formation rapide des poudres.

On notera également pour un mélange gazeux particulier (30% CH₄ / 70% N₂), la mise en évidence de la présence d'instabilités macroscopiques correspondant à l'interaction électrostatique entre les deux nappes de particules en limite de gaine cathodique et anodique.

Références

- [Berndt2003] J. Berndt, S. Hong, E. Kovacevic, I. Stefanovic, J. Winter, *Vacuum* **71**, 377 (2003).
- [Bhattacharrya1999] S. Bhattacharrya., A. Granier, G. Turban, *Journal of Applied Physics* **86**, 4668 (1999).
- [Böhm1991] C. Böhm, J. Perrin, *Journal of Physic D., Applied Physics* **24**, 865 (1991).
- [Boufendi1994] L. Boufendi et A. Bouchoule, *Plasma Sources Science and Technology* **3** 262-267 (1994).
- [Cavarroc2006] M. Cavarroc, M. C. Jouanny, K. Radouane, M. Mikikian et L. Boufendi, *Journal of Applied Physics* **99**, 064301-1,7 (2006).
- [Clay1996] K.J. Clay, S.P. Speakman, G.A.J. Amaratunga, S.R.P. Silva, *Journal of Applied Physics* **79**, 7227 (1996).
- [Durrant1995] S.F. Durrant, N. Marçal, S.G. Castro, R.C.G. Vinhas, M.A.B. De Moraes and J.H. Nicolas, *Thin Solid Films* **259**, 139 (1995).
- [Géraud-Grenier1999] I. Géraud-Grenier, V. Massereau-Guilbaud and A. Plain, *European Physical Journal AP* **8**, 53 (1999).
- [Hammer2001] P. Hammer et F. Alvarez, *Thin Solid Films* **398-399**, 116-123 (2001).
- [Hayashi1994] Y. Hayashi, K. Tachibana, *Japanese Journal of Applied Physics* **33**, 4208 (1994).
- [Hong2003] S. Hong, J. Berndt and J. Winter, *Plasma Sources Science and Technology* **12**, 46-52 (2003).
- [Hong2006] S. Hong et J. Winter, *Journal of Applied Physics* **100**, 064303 (2006).
- [Massereau-Guilbaud2000] V. Massereau-Guilbaud, I. Géraud-Grenier and A. Plain, *European Physical Journal, Applied Physics* **11**, 71 (2000).

- [Mikikian2003] M. Mikikian, L. Boufendi, A. Bouchoule, H.M. Thomas, G.E. Morfill, A.P. Nefedov, V.E. Fortov, *New Journal of Physics* **5**, 19.1 (2003).
- [Molotkov1999] V.I. Molotkov, A.P. Nefedov, V.M. Torchinskii, V.E. Fortov et A.G. Khrapak, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **89-3**, 477-479 (1999).
- [Pereira2005] J. Pereira, V. Massereau-Guilbaud, I. Géraud-Grenier et A. Plain, *Plasma Processes and Polymers* **2**, 633-640 (2005).
- [Praburam1996] G. Praburam et J. Goree, *Physics of Plasmas* **3**, 1212 (1996).
- [Tabarès2005] F.L. Tabarès, D. Tafalla, V. Rohde, M. Stamp, G. Mathews, G. Esser, V. Phillips, R. Doener, M. Baldwin, *Journal of Nuclear Material* **337-339**, 867-871 (2005).
- [Samaritan2001] A.A. Samarian, B.W. James, S.V. Vladimirov et N.F. Cramer, *Physical Review E* **vol. 64** 025402 (2001).
- [Schwarz-Selinger2007] T. Schwarz-Selinger, C. Hopf, C. Sun, W. Jacob, *Journal of Nuclear Material* **363-365**, 174-178 (2007).
- [Stoffels1996] W.W. Stoffels, E. Stoffels, G.M.W. Kroesen, F.J. de Hoo, *Journal of Vacuum Science Technology A* **14**, 588 (1996).
- [Vandeveldel999] T. Vandevelde, T.D. Wu, C. Quaeys, J. Vlekken, M. D'Olieslaeger, L. Stals, *Thin Solid Films* **340**, 159 (1999).
- [Viera1999] G. Viera, J. Costa, F.J. Comte, E. Garcia-Sanz, J.L. Andujar, E. Bertran, *Vacuum* **53**, 1-5 (1999).
- [Wang2003] E.G. Wang, Z.G. Guo, J. Ma, M.M. Zhou, Y.K. Pü, S. Liu, G.Y. Zhang, D.Y. Zhong, *Carbon* **41**, 1827 (2003).
- [Yeon1995] C.K. Yeon, K.W. Whang, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **13** (4) (1995).

Chapitre VI :

**Caractérisation de particules obtenues
dans différentes décharges gazeuses
CH₄/N₂.**

Afin de mettre en évidence l'influence sur les particules du taux d'azote dans le mélange, nous avons déterminé, dans une première partie, la morphologie, la taille et la répartition des particules par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Dans une seconde partie, nous avons analysé la composition des particules par différentes techniques: EDAX, spectroscopie Infrarouge et XPS (spectroscopie de photoélectron X).

Les expériences ont été réalisées pour les conditions suivantes :

- pression totale de 120 Pa dans le réacteur,
- flux gazeux constant à 5,6 sccm soit $9,45 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$,
- puissance radiofréquence de 80W délivrée par le générateur radiofréquence,
- durée d'expérience de 1800 secondes

VI. 1. Morphologie et taille des particules

Les poudres collectées à la fin de chaque expérience sont analysées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). La morphologie de particules a été étudiée en détail pour trois conditions de mélange, c'est à dire une décharge pauvre en azote (90% CH₄ / 10% N₂), une décharge contenant la même proportion de méthane et d'azote (50% CH₄ / 50% N₂) et une décharge riche en azote (10% CH₄ / 90% N₂).

VI. 1. 1. Particules synthétisées dans un plasma pauvre en azote (90% CH₄ / 10% N₂).

Les poudres obtenues dans une décharge faiblement azotée sont semblables à celles obtenues dans un plasma de méthane pur (Figure VI.1). De couleur blanche, elles sont constituées de particules sphériques individualisées et légèrement agglomérées sous forme d'amas assimilables à des chapelets. Les particules sont assez uniformes en taille avec des diamètres dans une gamme allant de 300 à 600 nm et possèdent un état de surface relativement lisse.

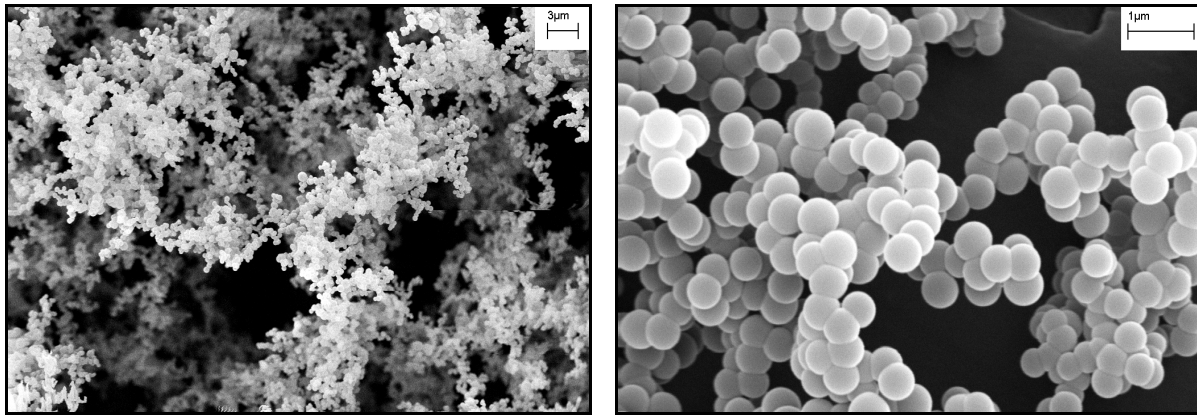


Figure VI.1 : Clichés MEB des particules obtenues dans un plasma 90% CH₄ / 10% N₂.

VI. 1. 2. Particules synthétisées dans un plasma 50% CH₄ / 50% N₂.

Les particules obtenues dans un mélange mixte CH₄/N₂ sont présentées figure VI.2. Les particules sont assez peu différentes de celles obtenues pour un plasma pauvre en azote. Nous notons tout de même une modification de la couleur des poussières, qui sont légèrement plus jaunes. Nous pouvons observer en outre une augmentation et une plus grande dispersion de leurs tailles. Les diamètres des particules sont compris dans une gamme allant de 300 à 1000 nm. La plupart des particules sont regroupées sous forme d'amas, mais les observations par MEB mettent également en évidence la présence de quelques particules isolées.

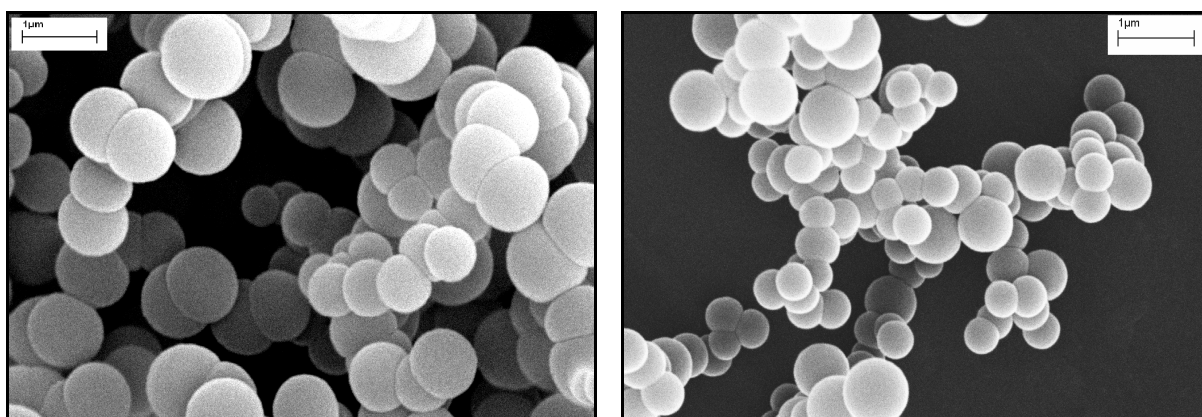
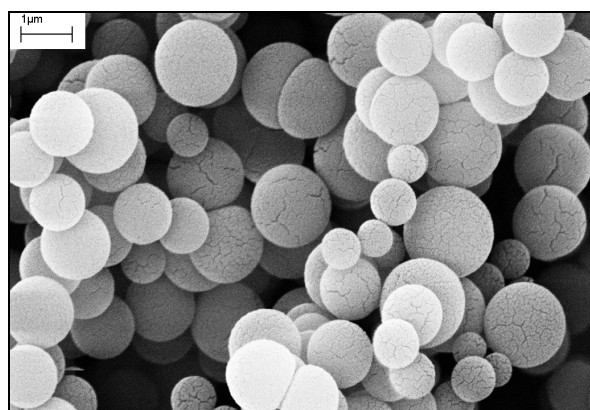
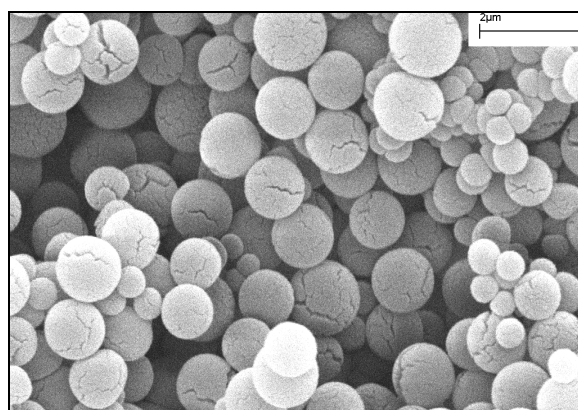


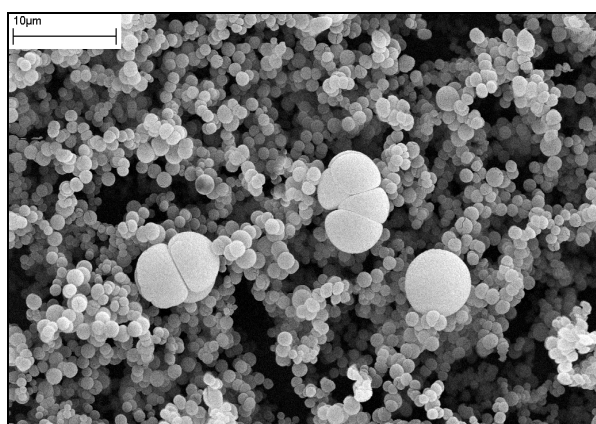
Figure VI.2 : Clichés MEB de particules obtenues dans un plasma 50% CH₄ / 50% N₂.



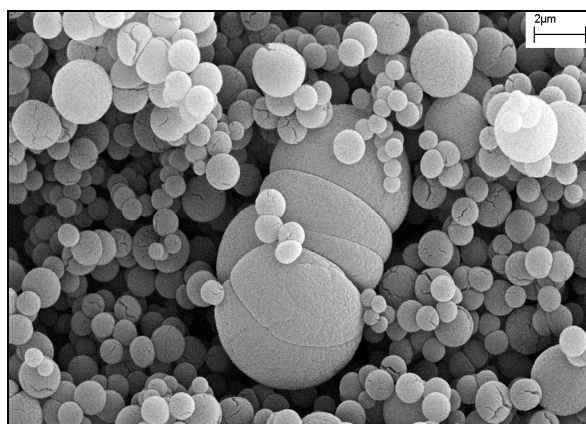
(a)



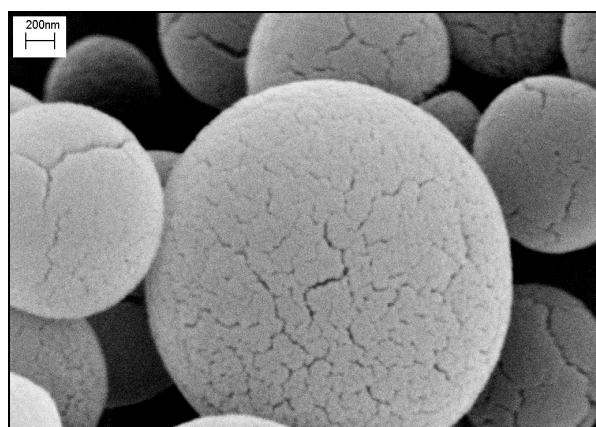
(b)



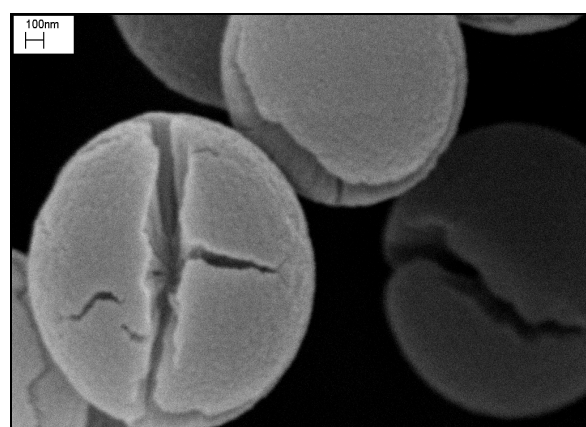
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure VI.3 : Clichés MEB de particules dans un plasma 10%CH₄ / 90% N₂.

VI. 1. 3. Particules synthétisées dans un plasma riche en azote (10% CH₄ / 90% N₂).

Dans le cas d'une décharge gazeuse riche en azote, la morphologie, la taille et l'état de surface des particules sont très différents des observations précédentes. Les poudres sont de couleur ocre et constituées de particules sphériques. Elles ont une répartition en taille étendue avec des diamètres allant de 300 nm à 1800 nm (Figures VI.3(a) et (b)). Nous avons constaté également la présence de quelques particules beaucoup plus grosses de l'ordre de 4 µm de diamètre, isolées ou agglomérées entre elles (Figures VI.3(c) et (d)). L'état de surface des particules est différent de ce que nous avons pu observer dans le cas de plasmas majoritaires en méthane. La surface des particules n'est plus lisse mais est plus ou moins rugueuse. Nous pouvons parler d'une surface de type « peau d'orange », relativement poreuse présentant des fissures plus ou moins importantes, comme nous pouvons le voir sur la figure VI.3 (e). Sur le cliché VI.3 (f), de fortes craquelures nous permettent de découvrir l'intérieur des particules. Leur structure interne est similaire à celle observée dans des plasmas très fortement azotés dans des conditions de décharge similaires [Cernogora2005] ou dans les dépôts présentant une croissance de type colonnaire, comme dans le cas de dépôts de nitrure de carbone amorphe dont les modifications dépendent de la température et de la pression dans l'enceinte du réacteur de dépôt [Thornton1977]. Cette structure interne a été observée pour des particules obtenues dans des plasmas 10% CH₄ / 90% N₂ à une puissance de 120 W et pour une pression de 120 Pa. Dans ces conditions expérimentales, la croissance des particules est très rapide et conduit à la formation de particules relativement grosses et craquelées sous l'action des contraintes internes de la structure (figure VI.4). Ces particules présentent un cœur relativement dense (croissance par coagulation), puis une structure beaucoup moins dense, poreuse de type colonnaire voire dendritique (croissance par dépôt).

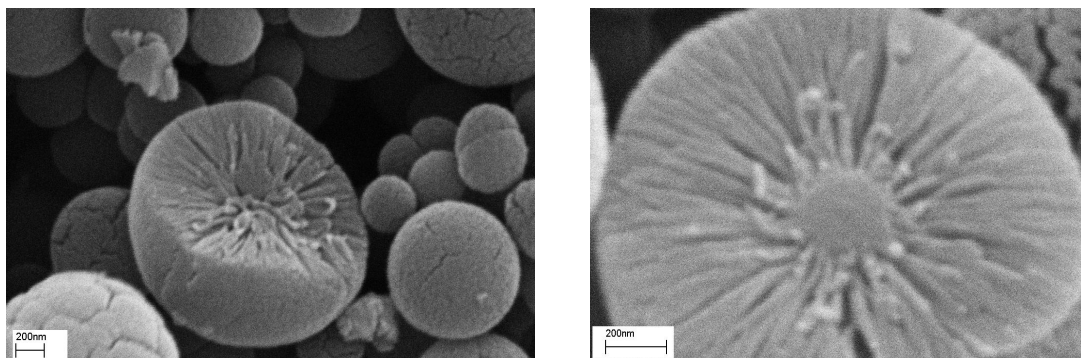


Figure VI.4 : Structure interne de particules obtenues dans un plasma 10% CH₄ / 90% N₂, P_{RF}=120W, P_{gaz}=120 Pa, t=30 min.

VI. 1. 4. Répartition en taille des particules en fonction du taux d'azote.

Nous avons étudié l'influence du pourcentage d'azote au sein du mélange sur la taille des particules formées. Pour chaque cliché MEB, correspondant à une condition de mélange, nous avons mesuré la taille de 330 particules. Nous avons représenté sur la figure VI.5 les répartitions en taille des particules en fonction de la composition du mélange.

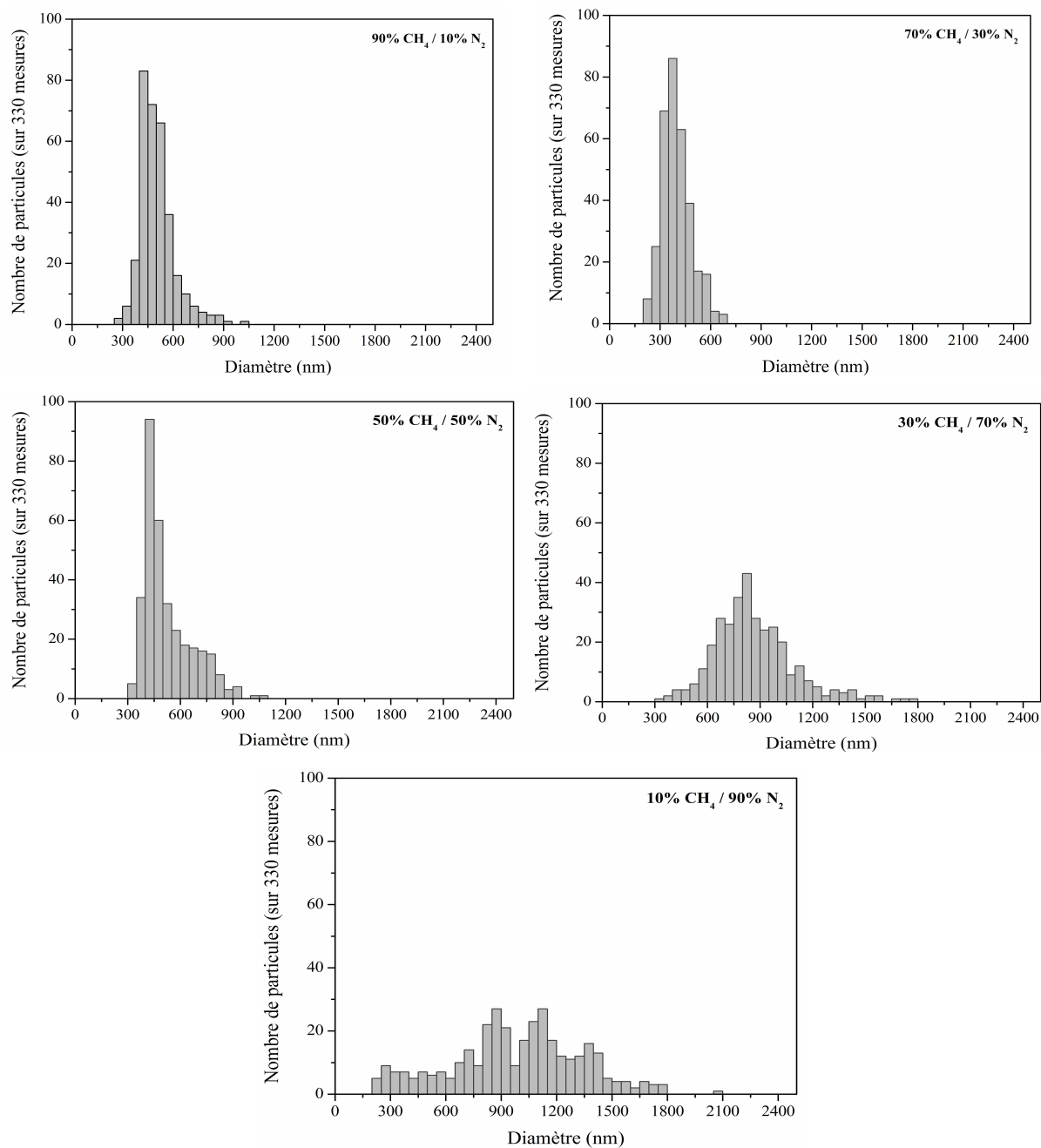


Figure VI.5 : Répartition en taille des particules dans différents mélanges CH₄/N₂.

La mesure aléatoire d'un nombre de particules supérieur à 100 nous permet un échantillonnage de la répartition en taille selon une loi normale. La densité de probabilité $f(x)$ d'avoir une particule de diamètre x (en nm) est donnée par :

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

Où μ représente la valeur moyenne de diamètre et σ , l'écart-type obtenu pour les mesures.

Nous avons représenté, figure VI.6, la densité de probabilité $f(x)$ en fonction des différents pourcentages d'azote. Même si ces mesures sont relativement approximatives puisqu'on suppose qu'une seule génération apparaît, elles mettent en lumière des résultats intéressants.

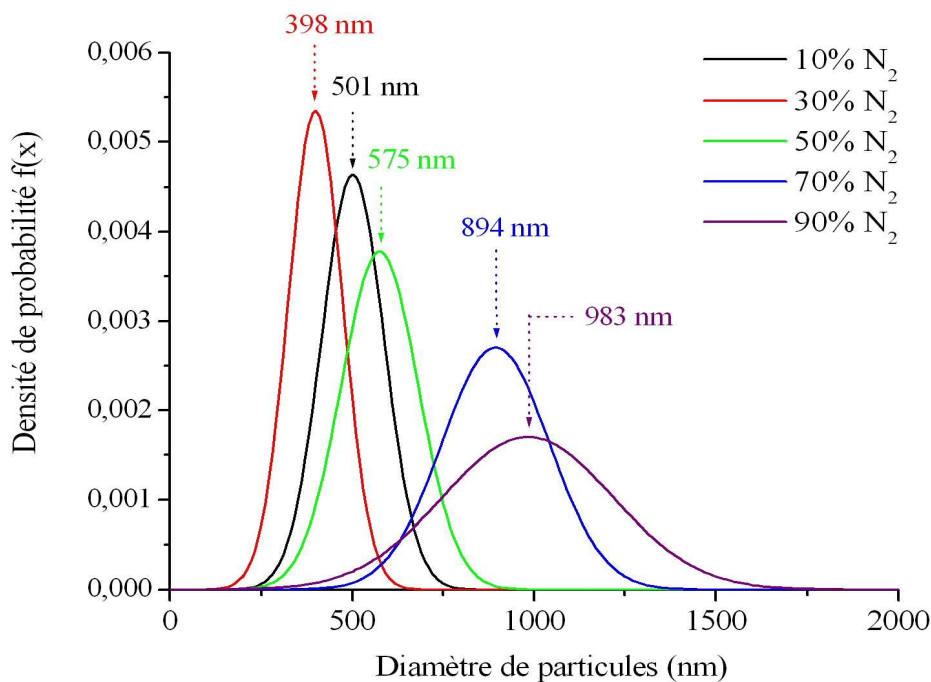


Figure VI.6 : Approximation de la répartition en taille des particules par une loi normale $f(\mu, \sigma)$ pour différents mélanges gazeux CH₄/N₂.

Les travaux, menés par l'équipe sur les plasmas poussiéreux de méthane pur obtenus dans les mêmes conditions expérimentales de pression et de puissance, ont mis en évidence la formation de particules mono-tailles dans une gamme de diamètre variant entre 500 et 1100 nm [Massereau-Guilbaud2000].

L'augmentation de la pression partielle d'azote au sein du mélange entraîne des modifications importantes pour la répartition en taille des particules synthétisées (figure VI.7):

- A faible pourcentage d'azote, nous observons une diminution du diamètre moyen des particules par rapport au cas du méthane pur, sans modification significative de la dispersion en taille. Les poussières synthétisées dans un plasma contenant 30% de N₂ possèdent un diamètre moyen de 400 nm. Cette valeur est relativement plus faible que dans le cas d'un plasma de méthane pur (\approx 800 nm). Comme nous l'avons montré au chapitre V, bien que l'introduction d'azote au sein du plasma de méthane favorise la dissociation des molécules de CH₄ [Vandeveldel999] et par conséquent la formation de précurseurs nécessaires à la formation des particules, différents auteurs [Hammer2001] [Tabarès2005][Schwarz-Selinger2007] ont montré que le bombardement d'ions N₂⁺ sur le dépôt à la surface de l'électrode RF conduit à une érosion chimique du film. Du fait de l'importante tension d'auto-polarisation négative à la surface de la cathode, on peut donc supposer que les particules chargées négativement sont également soumises à un flux d'ions N₂⁺ très énergétiques, provoquant une érosion chimique importante de la surface des particules et limitant énormément leur croissance. Cette hypothèse permet également d'expliquer l'augmentation du temps d'apparition des particules en limite de gaine cathodique lorsque l'on introduit une faible quantité d'azote au sein du mélange gazeux (cf. paragraphe V.3).
- A partir de 30% de N₂ au sein du mélange, la taille des particules obtenues augmente régulièrement avec la pression partielle d'azote. Ainsi, pour un plasma riche en azote (90% N₂), le diamètre moyen des particules devient très important, proche d'un micron. Une introduction en quantité importante de la pression partielle en azote favorise énormément la dissociation des molécules de CH₄ du plasma. De plus, les analyses effectuées au cours du chapitre précédant suggèrent que le flux d'ions N₂⁺ auquel sont soumises les particules est beaucoup moins énergétique ($|V_{DC}|$ relativement faible dans des plasmas riches en azote) et va entraîner un phénomène de recombinaison avec les atomes de carbone à la surface des particules avec éjection de radicaux CN dans le plasma. Cette hypothèse suggère une forte incorporation d'azote au sein de la structure des particules. De plus, la répartition en taille des poudres obtenues devient de plus en plus poly-dispersée. Nous avons montré au chapitre précédant que les particules apparaissent dans toutes les zones de la décharge pour des mélanges gazeux riches en

azote (N₂<50%). Les vitesses de croissance par dépôt des particules sont donc beaucoup plus hétérogènes et dépendent du champ électrique local où se situe la particule.

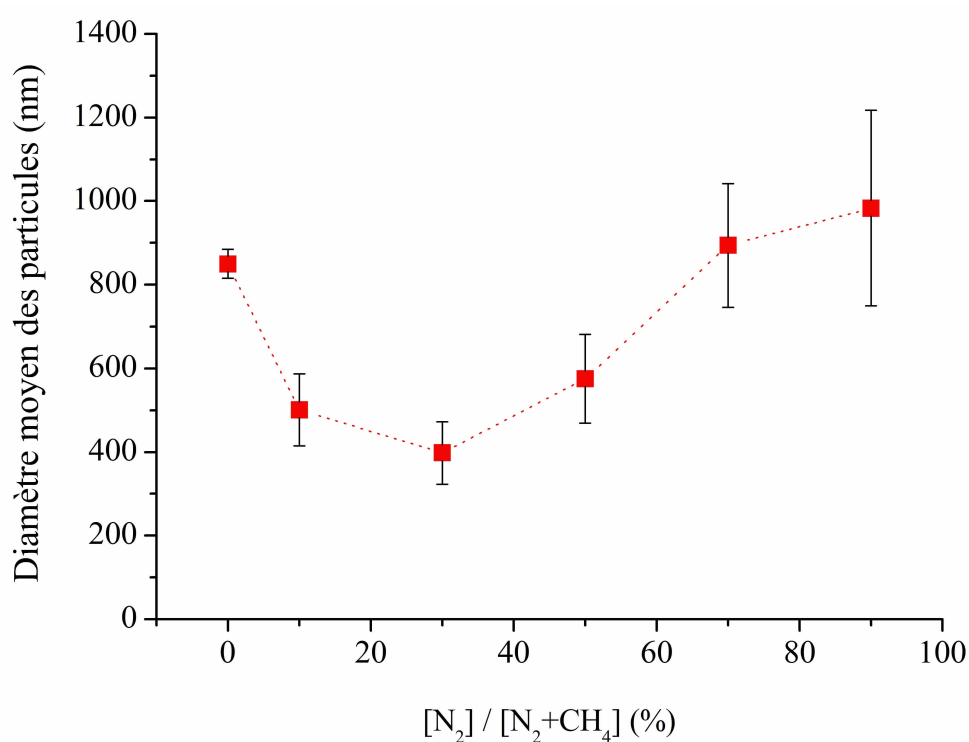


Figure VI.7 : Valeur moyenne et écart-type des diamètres de particules obtenues dans différents mélanges gazeux CH₄/N₂.

VI. 2. Composition chimique des particules.

VI. 2. 1. Taux d'azote N/(C+N) :

Afin d'étudier l'incorporation de l'azote au sein de la structure des particules et des dépôts, nous avons effectué des mesures :

- par analyse semi-quantitative EDAX, couplée au Microscope Electronique à Balayage,
- par analyse quantitative par XPS.

Les figures VI.8 et 9 résument l'évolution du rapport N/(N+C) dans les dépôts et dans les particules respectivement en fonction du taux d'azote dans le mélange gazeux CH₄/N₂.

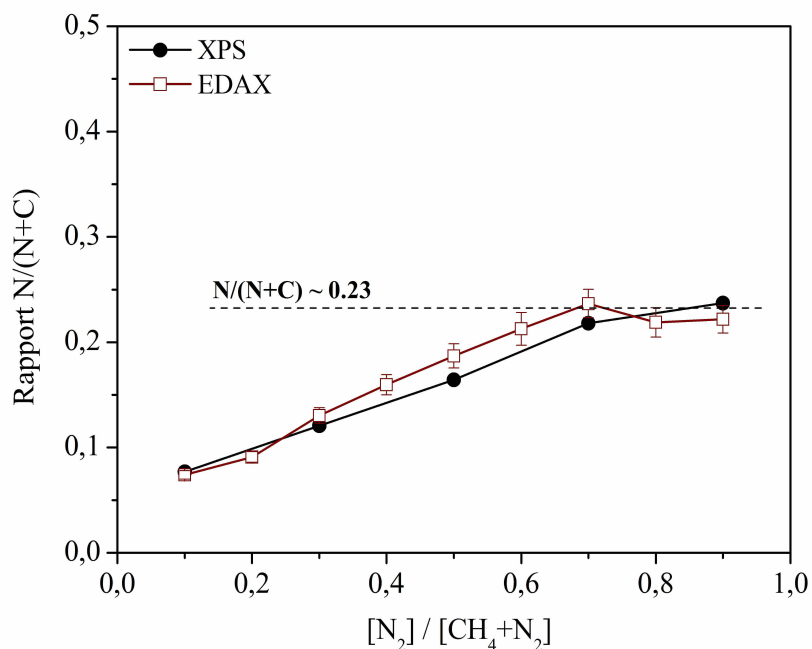


Figure VI.8 : Evolution du rapport N/(N+C) dans les dépôts en fonction du rapport $[N_2]/[CH_4+N_2]$,

Lorsque la quantité d'azote dans le mélange gazeux augmente de 10 à 60% de N₂, l'azote incorporé dans les dépôts augmente linéairement jusqu'à une valeur maximale de l'ordre de 0,23 (23% N incorporé). Pour des pourcentages d'azote supérieurs à 60% dans le mélange, l'incorporation sature à cette valeur maximale de 23%. Ce phénomène de saturation de l'incorporation d'azote dans la structure carbonée a déjà été observée dans différents travaux [Ferrari2003][Franceschini1996] et cette mauvaise maîtrise de l'incorporation d'azote dans les dépôts en couches minces explique les nombreuses difficultés rencontrées par les chercheurs pour obtenir des dépôts de nitrure de carbone amorphe à forte incorporation d'azote. La plupart des travaux effectués dans ce domaine révèle également une augmentation linéaire du rapport N/(N+C) avec [N₂] (%) et qui tend vers une asymptote vers 20%-30% pour les plasmas riches en azote. Ces valeurs de saturation dépendent principalement des techniques de dépôt utilisées. De plus, l'incorporation d'azote entraîne une diminution significative des vitesses de dépôt qui conduit à des procédés de synthèses relativement longs avec de très faibles rendements de production de nitrure de carbone.

Au contraire, l'azote incorporé dans les particules augmente régulièrement avec le pourcentage d'azote au sein du mélange gazeux.

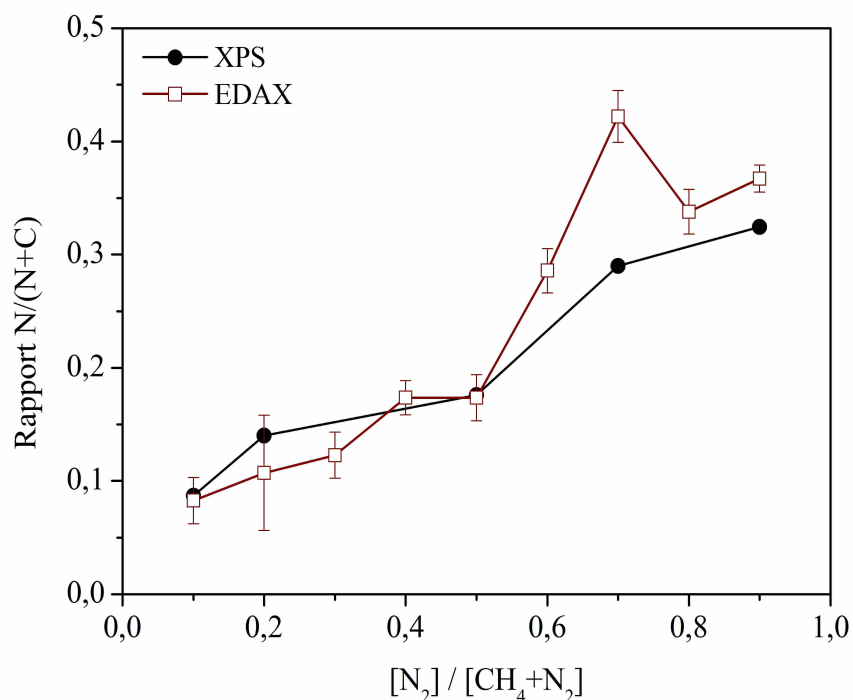


Figure VI.9 : Evolution du rapport N/(N+C) dans les poudres en fonction du rapport $[N_2]/[CH_4+N_2]$,

Jusqu'à 50% de N₂, les taux d'azote incorporés dans les poudres sont similaires aux valeurs obtenues pour les dépôts. Pour des plasmas riches en azote (>50% N₂), le rapport N/(N+C) augmente relativement plus et nous obtenons des valeurs maximales de N/(C+N)=0,4 (40% d'azote incorporé dans la structure carbonée). Les poudres obtenues dans un plasma riche en azote possèdent quasiment deux fois plus d'azote que le film mince formé en parallèle sur l'électrode de masse. Ces observations sont à mettre en parallèle avec les modifications importantes observées à partir de 50% d'azote, dans la formation des particules et la chimie du plasma en limite de gaine cathodique (cf. chapitre V). Ces résultats semblent montrer une incorporation préférentielle de l'azote dans la structure des particules par le biais possible des ions N₂⁺ qui se recombinent à la surface de la particule pour conduire à l'incorporation d'azote dans la structure carbonée des particules et l'éjection de radicaux CN dans le plasma.

Alors que les poudres semblent relativement homogènes dans un mélange 90% CH₄ / 10% N₂, nous observons également un phénomène d'hétérogénéité dans les mesures qui s'accroît pour des plasmas riches en azote. Les particules obtenues dans un plasma 10% CH₄ / 90% N₂ ont une couleur variant du beige, pour les particules les moins azotées vers l'ocre pour les plus azotées. Cette hétérogénéité confirme les résultats obtenus précédemment selon laquelle

l'augmentation du taux de N₂ dans le mélange gazeux favorise une multi-génération particulaire. Elle peut également s'expliquer par la répartition des particules dans le plasma, qui croissent dans toutes les zones de la décharge pour des plasmas riches en azote et donc de façon relativement différente en fonction du champ électrique local dans lequel la particule se retrouve piégée. Ces hypothèses peuvent expliquer les différences de mesures EDAX et XPS relevées pour des plasmas riches en azote et principalement pour $[N_2]/[CH_4]+[N_2] = 0,7$.

VI. 2. 2. Incorporation d'oxygène par contamination de surface :

Les analyses XPS à l'extrême surface des poudres nous ont également permis de mettre en évidence la présence d'oxygène. Le pic O1s caractéristique se situe dans la gamme 528-538eV. L'incorporation d'oxygène provient principalement d'une contamination atmosphérique lors de la remise à l'air du réacteur, qui entraîne une oxydation de surface. La figure VI.9 présente l'évolution du pourcentage d'oxygène en surface des particules en fonction du pourcentage d'azote au sein du mélange CH₄/N₂.

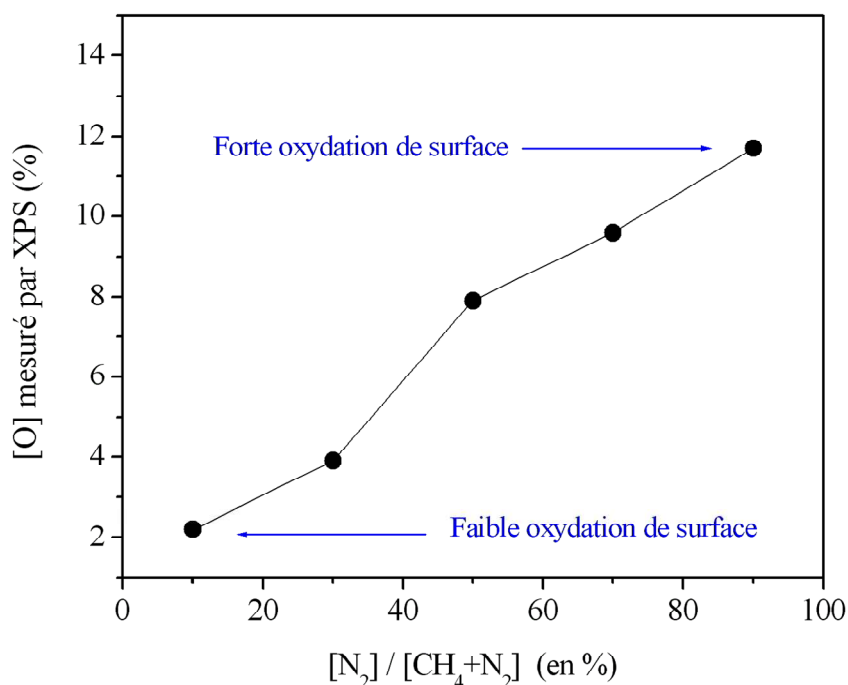


Figure VI.9 : Incorporation d'oxygène en surface des particules, en fonction du pourcentage d'azote au sein du mélange gazeux.

Les poudres obtenues dans un plasma pauvre en azote (10% N₂) contiennent peu d'oxygène (~2%), traduisant une faible contamination de surface dans des particules à la surface relativement lisse et peu poreuse (cf. chap. VI.1.1.). Le pourcentage d'oxygène croît régulièrement avec [N₂]/[CH₄+N₂], pour atteindre une valeur importante (~12%) pour les plasmas riches en azote (90% N₂). L'oxydation de surface devient alors importante pour ces poudres relativement poreuses comme le montre les analyses M.E.B. présentées précédemment. L'incorporation d'azote entraîne l'augmentation de la porosité des particules, et par conséquent une plus grande oxydation de surface.

Afin de confirmer l'incorporation d'azote au sein de la structure des particules au cours de la décharge et la contamination de surface par l'oxygène lors de la remise à l'air du réacteur, il est possible d'étudier l'évolution des différents liaisons émergeant en infrarouge et en XPS (Spectroscopie de Photoélectrons X) et constitutives de la structure atomique de ces poussières.

VI. 3. Analyse des poudres par spectroscopie infrarouge

Les poudres récupérées lors de la remise à l'air du réacteur sont placées sous une pointe ATR et analysées par spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (IRTF) permettant une analyse brute de la structure des poudres sans procéder à un pastillage dans une matrice de KBr, comme c'est généralement le cas. Les poudres sont collectées à la suite d'un plasma radiofréquence. Afin d'étudier l'effet de la pression partielle en azote dans le mélange sur la structure carbonée des poussières, nous avons analysé des particules obtenues dans plusieurs mélanges CH₄/N₂ allant du méthane pur (100% CH₄) à des mélanges majoritairement azotés (5% CH₄ / 95% N₂).

Les spectres obtenus (figure VI.11) entre 700 et 3600 cm⁻¹ nous ont permis de mettre en évidence la présence de trois bandes d'absorption caractéristiques du nitrure de carbone, semblables aux spectres obtenus pour des couches minces *a*-CN_x:H [Mutsukura1999].

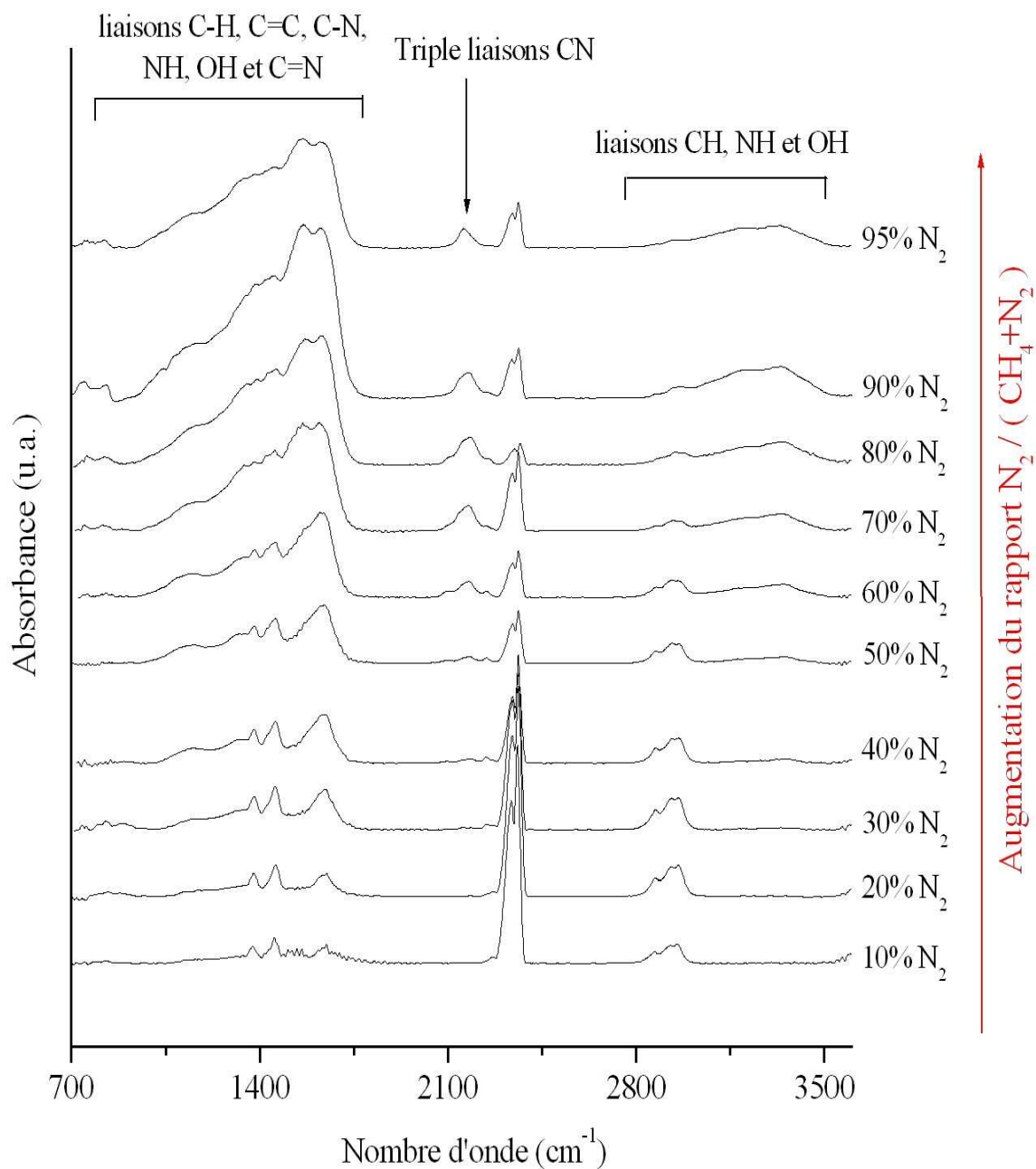


Figure VI.11 : Spectres Infrarouge des poudres en fonction du pourcentage d'azote.

Les trois domaines spectraux nous ont permis de mettre en évidence la présence de différentes liaisons au sein de la structure des poudres et notamment la présence de liaisons azotées :

- 700-1800 cm⁻¹ : Cette région est caractéristique des modes d'élongation des liaisons C=C et des vibrations de squelette C-C, mais aussi des modes de déformation des liaisons CH. L'incorporation d'azote au sein des particules se traduit dans cette zone par l'émergence de liaisons azotées telles que C-N, C=N et NH.
- 2000-2300 cm⁻¹ : Absente dans l'analyse infrarouge de poudres de carbone amorphe hydrogéné obtenues dans un plasma de CH₄ pur, cette zone est attribuée à l'incorporation d'azote dans le réseau carboné et généralement associée à la présence de liaisons triples C≡N et de structures cumulènes telles que les carbodiimides -N=C=N-.
- 2700-3600 cm⁻¹ : Cette zone est caractéristique des modes d'élongations de différentes liaisons hydrogénées. Les contributions relatives aux liaisons OH et NH apparaissent dans la gamme spectrale 3000-3500 cm⁻¹ tandis que les liaisons CH aliphatiques et aromatiques émergent à plus forte fréquence de vibration dans la zone 2700-3100 cm⁻¹.

La bande localisée autour de 2350 cm⁻¹ est attribuée à du CO₂ provenant de l'atmosphère gazeuse et apparaît dans le spectre d'analyse des poudres malgré la soustraction du spectre de référence. Mais cette bande n'interagit pas avec une bande caractéristique de nos échantillons. L'analyse infrarouge des trois bandes et leurs évolutions en fonction du pourcentage d'azote vont être étudiées plus précisément par la suite afin de comprendre comment s'effectue l'incorporation d'azote au sein des particules et les changements de structures qu'elle engendre.

VI. 3. 1. Bande d'absorption dans la région spectrale 2700-3600 cm⁻¹ :

La bande d'absorption infrarouge des poudres dans la gamme spectrale 2700-3600 cm⁻¹ (Figure VI.12) est associée à la présence de différentes liaisons hydrogénées.

Pour des particules faiblement azotés obtenues dans un plasma à faible pression partielle en N₂ (90% CH₄ / 10% N₂), cette région est caractérisée par une bande d'absorption relativement bien définie dans le domaine 2800-3050 cm⁻¹. Il est caractéristique des modes d'élongation

des liaisons C-H de matériaux polymériques [VonKeudell1997], dont l'intensité dépend du caractère hydrogéné des poudres [Huang2002].

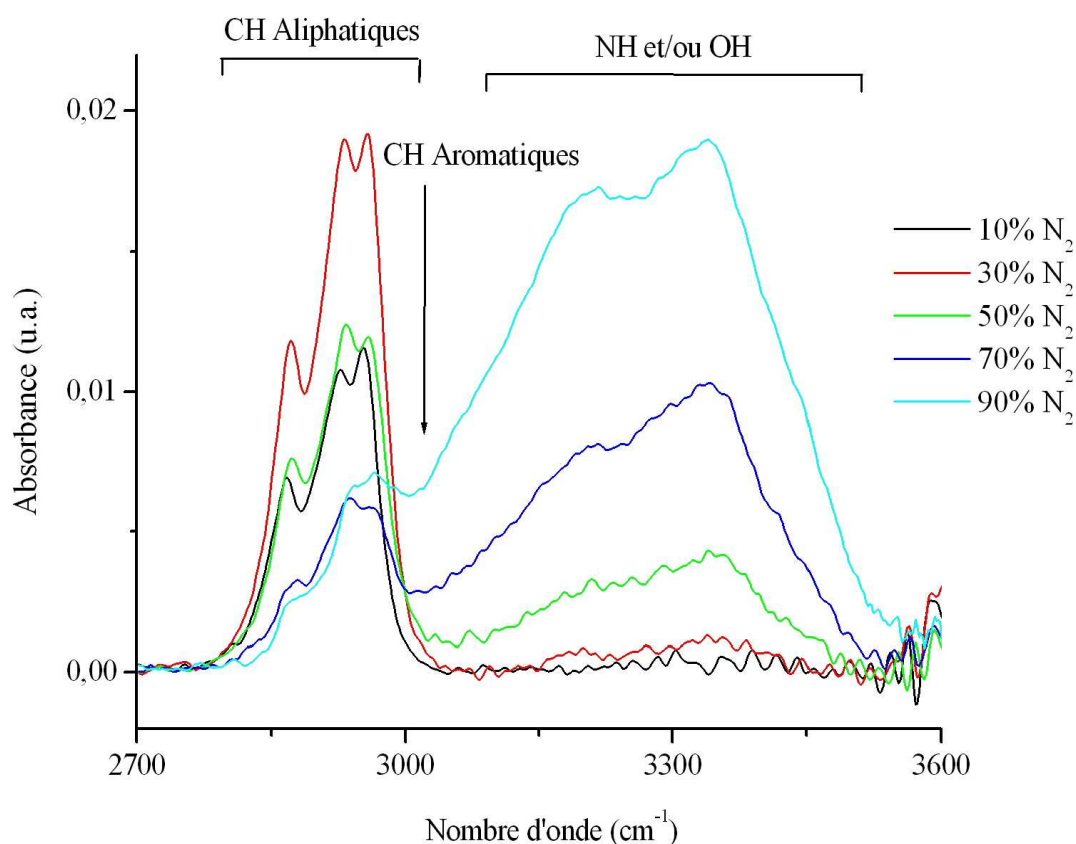


Figure VI.12 : Evolution de la bande d'absorption infrarouge des poudres dans la zone 2700-3600 cm⁻¹ lors de l'augmentation du taux d'azote au sein du mélange gazeux.

L'absorption infrarouge des modes d'élongation des C-H est, en générale, relativement importante dans le cas de matériaux polymériques pour plusieurs raisons :

- le taux d'hydrogène dans ce type de matériaux est relativement important [Jacob1993] et les groupes sp³ C-H_x sont majoritaires dans ce type de structures aliphatiques,
- les forces d'oscillateurs élevées de ces groupes sp³ C-H_x majoritaires peuvent expliquer l'importance de cette bande d'absorption [Jacob1996].

La déconvolution simple de cette bande à partir de fonctions gaussiennes nous a permis de mettre en évidence la présence de six contributions principales (Figure VI.13) déjà largement mise en évidence mais exclusivement dans des dépôts a-CN_x:H [Lazar2003].

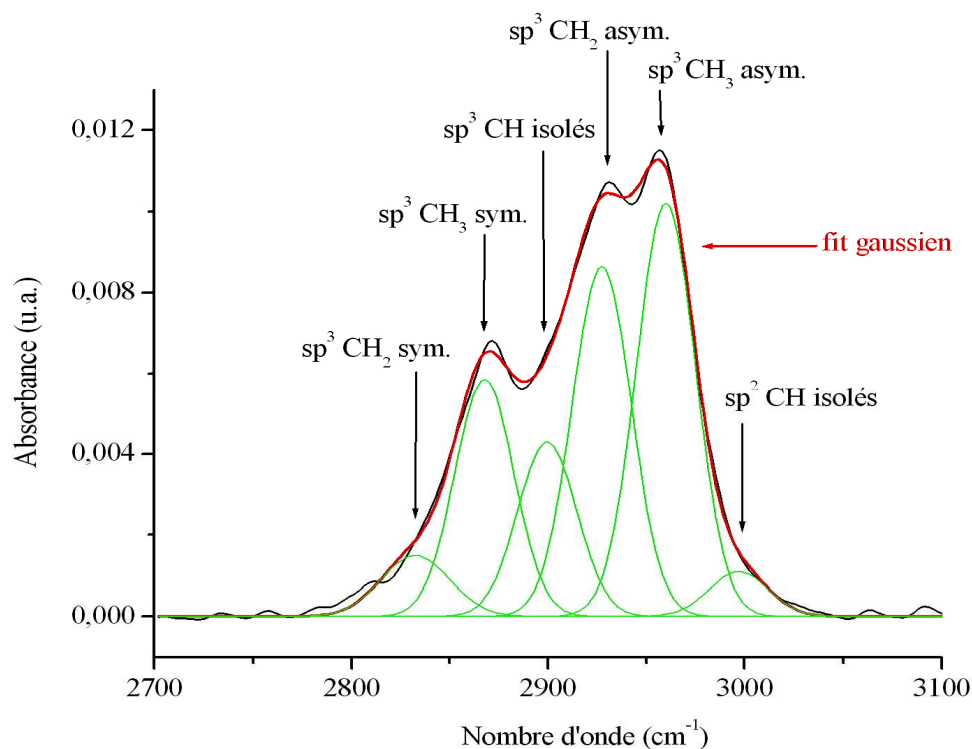


Figure VI.13 : Déconvolution du spectre infrarouge de poudres dans la zone 2800-3050 cm⁻¹ (Mélange gazeux : 90% CH₄ / 10% N₂).

Nous avons récapitulé dans le tableau VI.1 les différentes contributions responsables de l'absorption infrarouge dans cette gamme spectrale, les liaisons CH présentes sont exclusivement liées à des chaînes carbonées aliphatiques, tandis que les liaisons CH associées à des structures aromatiques, prédites à plus fortes fréquences de vibration (3000-3100 cm⁻¹), sont inexistantes. Ces observations confirment le caractère polymérique de la structure des particules. De plus, les groupements CH semblent majoritairement constitués d'atomes de carbone en hybridation sp³, que ce soit des groupements sp³ CH₃ (2868 et 2962 cm⁻¹), sp³ CH₂ (2831 et 2927 cm⁻¹) ou sp³ CH (2899 cm⁻¹). Les contributions associées au groupements sp² CH, émergeant à une plus forte fréquence de vibration (3000 cm⁻¹), sont relativement faibles. Ces modes d'élongation des CH sont généralement associés à des modes de déformation dans la bande d'absorption (700-1800 cm⁻¹) qui sera étudiée par la suite.

Alors que l'addition d'azote dans le plasma de CH₄ entraîne tout d'abord une intensification de cette bande d'absorption, nous constatons qu'à partir d'un mélange de 30% de N₂, elle diminue régulièrement jusqu'à devenir quasiment inexistante pour les poudres fortement azotées dans les mélanges riches en azote (10% CH₄ / 90% N₂). Cette évolution des

modes d'élongation des CH pour les poudres est semblable à celle obtenue dans le cas de dépôts de nitrure de carbone hydrogénés avec des taux variables d'incorporation en azote [Lazar2003].

Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Configuration de la liaison C-H
2831	sp ³ CH ₂ symétrique (aliphatique)
2868	sp ³ CH ₃ symétrique (aliphatique)
2899	sp ³ CH isolé (aliphatique)
2927	sp ³ CH ₂ antisymétrique (aliphatique)
2961	sp ³ CH ₃ antisymétrique (aliphatique)
2998	sp ² CH isolé (aliphatique)
3000-3100	C-H aromatiques

Tableau VI.1 : Contributions des modes d'élongation des C-H de la bande d'absorption 2800-3050 cm⁻¹.

La diminution des contributions des CH_x aliphatiques par incorporation d'azote au sein de la structure des particules est associée à l'émergence d'une bande large à plus forte fréquence de vibration (3000-3600 cm⁻¹) :

- L'émergence de la bande d'absorption vers 3000-3100cm⁻¹ peut être associée à l'apparition de liaisons CH_x comportant des structures aromatiques [Lin-Vien1991]. Ces contributions émergent à plus forte fréquence de vibration que les C-H aliphatiques vers 3037 cm⁻¹ [Marino2004]. Nous pouvons également supposer une intensification des contributions des groupements sp² C-H_x dont les fréquences caractéristiques se trouvent également dans la région spectrale 2980-3100 cm⁻¹ et qui sont difficiles à mettre en évidence dans nos résultats.
- La zone spectrale 3100-3600 cm⁻¹ est quant à elle caractéristique des modes d'élongation des groupements OH et NH [Schwan1994][Franceschini1996][Yu2002]. L'élongation des liaisons NH est une preuve de l'incorporation d'azote au sein des particules. L'augmentation de la pression partielle d'azote au sein du mélange gazeux entraîne l'incorporation d'azote dans la structure des particules [Tabbal1998]

[Hong2000]. L'hydrogène se lie alors préférentiellement à l'azote. Cette large contribution est souvent associée à des modes de déformation vers 1640 cm⁻¹ [Yoon1999]. Les liaisons OH, quant à elles, sont dues à l'adsorption d'eau en surface des poudres après synthèse, lors de la remise à l'air du réacteur. L'incorporation d'azote au sein du réseau carboné semble entraîner une intensification des contributions OH, principalement associées à une augmentation de la porosité des poudres [Lejeune2005][Fanchini2005]. Cette observation est en accord avec l'analyse de l'état de surface des particules par Microscopie Electronique à Balayage et les mesures de taux d'oxygène en surface obtenues par analyse XPS. Les analyses mettent en évidence une surface très poreuse pour des poudres fortement azotées (surface type peau d'orange et présence de craquelures), favorisant l'oxydation de surface.

VI. 3. 2. Bande d'absorption dans la région spectrale 700-1800 cm⁻¹ :

L'évolution de la bande d'absorption IR des poudres dans la zone spectrale 700-1800 cm⁻¹ en fonction du pourcentage d'azote est présentée sur la figure VI.14.

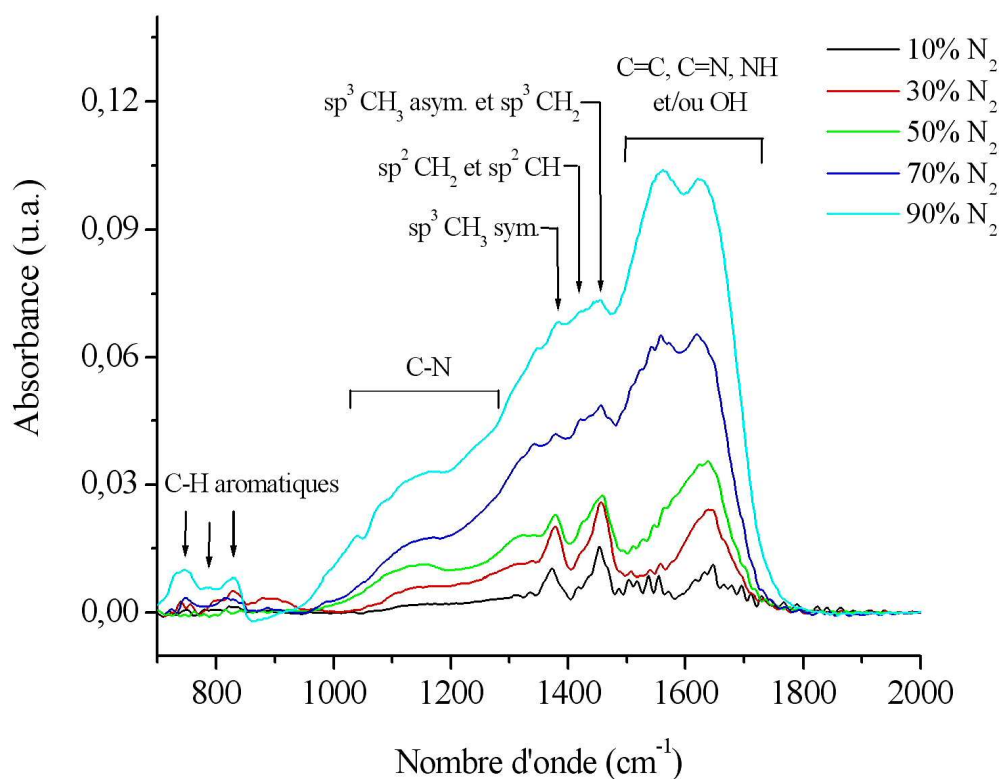


Figure VI.14 : Evolution de la bande d'absorption infrarouge des poudres dans la zone 700-1800 cm⁻¹, en fonction du pourcentage d'azote dans le mélange gazeux.

L'analyse de cette gamme spectrale est relativement complexe pour de nombreuses raisons. Tout d'abord, il existe un grand nombre de contributions pouvant entraîner l'émergence de cette bande. En effet, cette zone couvre la gamme de fréquences des modes d'élongation des liaisons CC et CN qu'elles soient simples ou doubles, mais aussi des modes de déformation des CH et des NH associés à leurs modes d'élongation dans la région 2700-3600 cm⁻¹. Nous avons résumé dans le tableau VI.2 les différentes liaisons entre le carbone, l'azote et l'hydrogène susceptibles d'être responsables de l'absorption infrarouge dans cette région.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Modes de liaisons
752	Mode de déformation hors du plan des CH aromatiques – Quarto
819	Mode de déformation hors du plan des CH aromatiques – Trio
837	Mode de déformation hors du plan des CH aromatiques – Duo
876	Mode de déformation hors du plan des CH aromatiques – Solo
1000-1300	Elongation des liaisons C-N
1378	Déformation symétrique des liaisons sp ³ CH ₃
1415	Déformation des sp ² CH ₂
1430	Déformation des sp ² CH aromatiques
1455	Déformation antisymétrique des liaisons sp ³ CH ₃
1465	Déformation des sp ³ CH ₂
1500-1650	Elongation des liaisons C=C
1580-1650	Elongation des liaisons C=N
1620	Déformation des OH adsorbés à la remise à l'air
1640	Déformation des liaisons NH

Tableau VI.2 : Contributions possibles responsables de l'absorption infrarouge dans la zone 700-1800 cm⁻¹.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer les évolutions de cette bande d'absorption avec l'incorporation d'azote au sein de la structure des particules :

La première approche développée [Friedrich1997] consiste à penser que l'incorporation d'azote est associée à la convolution de liaisons C-N (1100-1300 cm⁻¹) et C=N (1500-1600

cm⁻¹). La substitution de l'azote par de l'azote isotopique ¹⁵N dans des nitrures de carbone ne crée aucun déplacement de bande et notamment pas de modification de la position des contributions C=N (vers 1600 cm⁻¹) [Kaufman1989], ce qui laisse penser que l'évolution de celle-ci n'est pas liée à la présence de liaisons CN de type moléculaire.

Une des hypothèses les plus répandues pour expliquer la présence de cette bande d'absorption est l'activation infrarouge des pics G et D généralement visibles en Raman [Lejeune2001]. Le pic **D** centré vers 1370 cm⁻¹ est associé à un réseau de carbone sp² Désordonné, tandis que le pic **G** à 1570 cm⁻¹ est un indicateur de la présence de micro-domaines de carbone sp² Graphitique. L'incorporation d'azote dans le réseau carboné entraînerait une rupture de symétrie, permettant l'activation des modes associés aux pics Raman G et D interdits en infrarouge dans les structures carbonées sans azote. Les spectres d'absorption Infrarouge et Raman que nous avons obtenus dans la zone 700-1800 cm⁻¹ sont représentés à la figure VI. 15. Ils ont une forme assez similaire pour des poussières obtenues dans un mélange fortement azoté (5% CH₄ / 95% N₂), ce qui confirme l'hypothèse précédente.

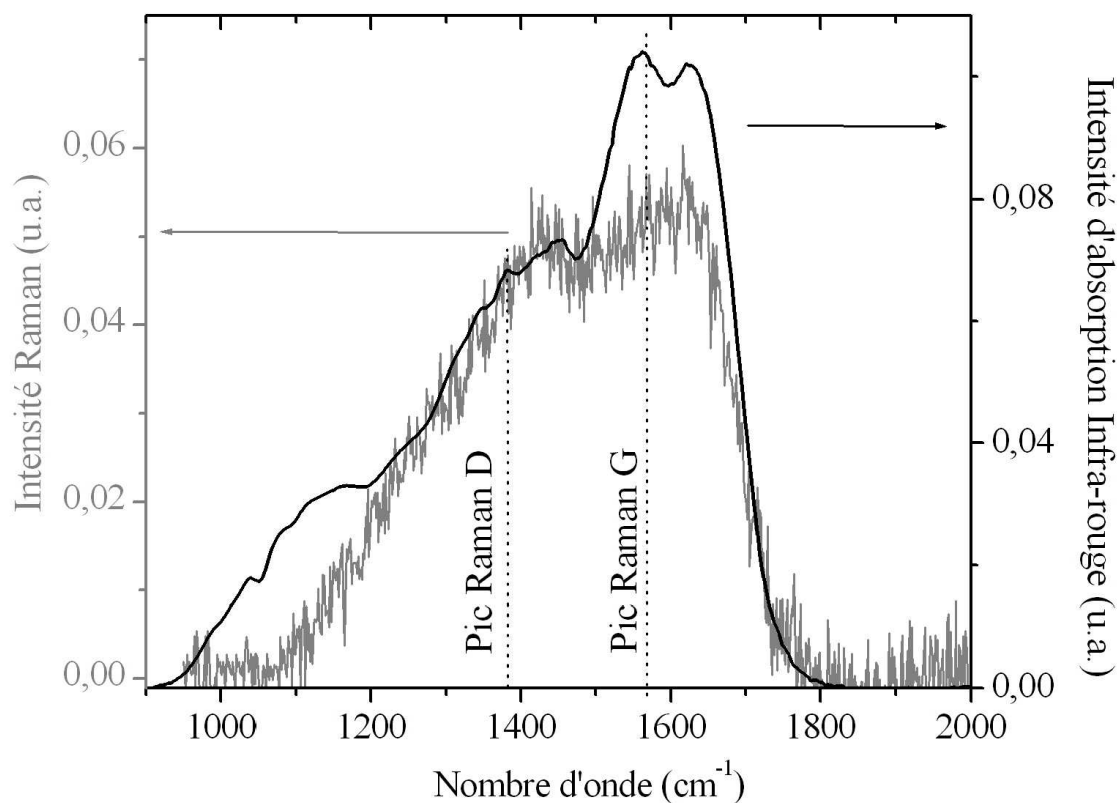


Figure VI.15 : Spectres d'absorption Raman et Infrarouge dans la zone 1000-1800 cm⁻¹.
Poudres obtenues dans un mélange 5% CH₄ / 95% N₂.

Mais, comme le précise Rodil [Rodil2002], des films de carbone pur peuvent présenter une bande d'absorption non négligeable dans la même région laissant penser que la présence d'azote n'est pas forcément requise pour l'activation infrarouge dans cette zone spectrale. De plus, la forme des spectres Raman des films de nitrure de carbone dans la zone 700-1800 cm⁻¹ varie considérablement avec l'énergie d'excitation utilisée et les similitudes de forme Raman/Infrarouge ne peuvent être qu'une simple coïncidence. Ainsi, récemment, une nouvelle approche [Theye2001] suggère que l'absorption infrarouge dans cette région est principalement due aux vibrations C=C. En effet, des analyses de spectres infrarouges de films de carbone amorphe avec des fractions variables de carbone sp² ont mis en évidence que l'intensité de la bande d'absorption entre 700 et 1800 cm⁻¹ dépendait de la fraction de la phase sp² au sein de la structure. De plus, de nombreux travaux [Silva1997][Hu1998][Bhattacharyya2000] ont mis en évidence que l'incorporation d'azote dans les films de carbone amorphe, hydrogénés ou non, permet de réduire le nombre de carbone en configuration tétraédrale et favorise la formation de carbone en hybridation sp² et notamment la formation de liaisons C=C et C=N.

L'incorporation d'azote serait responsable d'une augmentation du système d'électrons π délocalisés caractéristique des phases sp² entraînant un mécanisme de flux de charges parmi les chaînes conjuguées ou les cycles aromatiques. Lorsque, dans un système d'atomes, liaisons simples et doubles sont alternées, le recouvrement latéral des orbitales p_z peut s'étendre sur l'ensemble des atomes et constituer un nuage d'électrons π délocalisé. Cette délocalisation électronique (appelée conjugaison) a tendance à stabiliser le système. L'interaction des mouvements vibrationnels et électroniques impliquant uniquement des électrons π est responsable de l'absorption infrarouge dans cette zone spectrale dont la forme peut ressembler aux pics G et D actifs en Raman [Rodil2002][Fanchini2002]. L'inclusion d'azote au sein d'un réseau de carbone amorphe serait assimilée aux phénomènes de dopage dans des matériaux fortement conjugués tels que les polyènes ou des polymères poly-aromatiques [Gussoni1991][Castiglioni2000][Torii1997].

Même si l'évolution de cette bande est très controversée et discutée dans la littérature, son intensification résulte néanmoins d'une augmentation de l'incorporation d'azote au sein du réseau carboné. La bande d'absorption 700-1800 cm⁻¹ étant relativement bien définie, nous ne pouvons tout de même pas négliger les contributions des différentes liaisons qui

interviennent dans l'analyse infrarouge d'édifices moléculaires et qui semblent apparaître dans nos spectres, superposées à la large bande d'absorption causée par l'inclusion d'azote.

L'incorporation d'azote au sein de la structure des poudres est également mise en évidence par la présence de modes d'élongations des liaisons azotées CN et NH :

- L'épaulement de l'absorption infrarouge dans la zone spectrale 1000-1250 cm⁻¹ est généralement attribuée à l'apparition de liaisons C-N dans la structure carbonée des poudres [Hammer1998][Durand-Drouhin2004] que ce soit dans des structures C₃N₄ ou des composés CH_x-NH_y [Lazar2003]. Cette bande est très large et traduit la présence de structures de type polymérique, très désordonnées.
- Les modes d'élongation des liaisons doubles C=N apparaissent à plus fortes fréquences de vibration vers 1550-1650 cm⁻¹. La difficulté d'attribution précise des C=N réside principalement dans le nombre important de liaisons dont les modes de déformation et d'élongation sont situés dans la même gamme spectrale, pouvant altérer la lisibilité de cette zone. Tout d'abord, la présence de modes d'élongation des liaisons NH vers 3350 cm⁻¹ est généralement associée à la présence d'un pic d'absorption vers 1640 cm⁻¹ [Yoon1999]. De plus, l'eau adsorbée après l'exposition à l'air des particules est responsable de l'apparition des liaisons OH vers 1620 cm⁻¹ [Marino2004]. Enfin, l'émergence d'une bande d'absorption peut également être attribuée à des modes d'élongation de liaisons doubles C=C.

Pour tenter de lever ces ambiguïtés, nous allons nous intéresser à un spectre infrarouge de particules obtenues dans un plasma de CH₄ pur (figure VI.16). L'absence d'une large bande d'absorption dans la région 3000-3600 cm⁻¹ confirme l'absence de contributions relatives aux liaisons OH et NH dans la région 1550-1650 cm⁻¹ qui nous intéresse. De plus, nous pouvons raisonnablement négliger la contribution des liaisons azotées C=N dans des particules obtenues dans une décharge de méthane pur. Le pic vers 1635 cm⁻¹ peut donc être attribué à la présence de liaisons C=C.

Nous pouvons déduire que l'incorporation d'azote au sein du mélange gazeux carboné entraîne :

- l'apparition de la bande d'absorption associée à l'augmentation des contributions des C=C,
- l'émergence de liaisons NH et OH observée dans la région 3000-3600 cm⁻¹
- l'apparition de modes d'élongations de liaisons C=N.

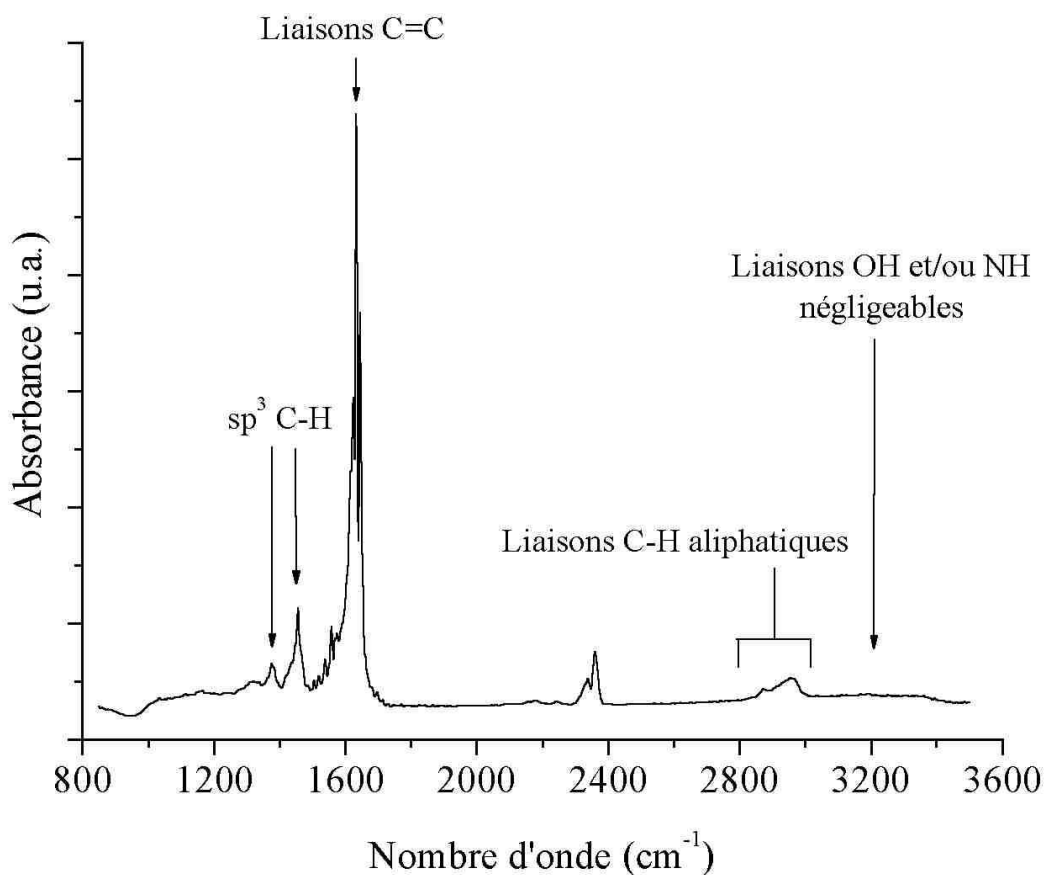


Figure VI.16 : Spectre infrarouge de poudres dans un plasma de CH₄.

L'analyse précise de cette bande fournit également des informations sur les modes de déformation des liaisons C-H :

La forme particulière de la bande d'absorption dans la gamme spectrale 1000-1800 cm⁻¹ (figure V.12) est une forme typique de composés fortement hydrogénés, avec un pic prédominant vers 1600 cm⁻¹ et un épaulement vers les plus faibles nombres d'onde. Au

contraire, les nitrures de carbone faiblement hydrogénés possèdent une absorption infrarouge plus marquée pour les faibles fréquences de vibration vers 1200 cm⁻¹ [Bouchet-Fabre2004].

La présence des liaisons CH au sein de nos poudres, déjà mise en évidence dans la bande d'absorption 2800-3600 cm⁻¹, est confirmée dans la première bande, entre 700 et 1800 cm⁻¹. La région 700-900 cm⁻¹ est généralement associée aux modes de déformation hors du plan des liaisons CH et NH aromatiques. Ces pics restent relativement faibles en intensité, confirmant l'hypothèse d'une structure majoritairement polymérique des particules. Nous noterons tout de même qu'à fort pourcentage d'azote (90% N₂), ces contributions deviennent non négligeables supposant l'apparition de structures aromatiques à forte incorporation d'azote.

A faible pourcentage d'azote, la zone spectrale 1350-1500 cm⁻¹ est caractérisée par deux pics relativement bien définis vers 1375 cm⁻¹ et 1460 cm⁻¹. Les modes de déformation symétriques (1373 cm⁻¹) et antisymétriques (1455 cm⁻¹) des liaisons sp³ CH₃, et les modes de déformations des liaisons sp³ CH₂ (1465 cm⁻¹) sont responsables de la présence de ces deux pics à faible incorporation d'azote. Ces deux pics sont représentatifs des modes de déformations des liaisons sp³ C-H associés aux modes d'élongations déjà mis en évidence dans la région spectrale 2700-3000 cm⁻¹.

Comme pour les modes d'élongation de ces groupements chimiques dans la région spectrale 2800-3100 cm⁻¹, l'augmentation de la pression partielle de N₂ dans le plasma de méthane provoque tout d'abord une légère intensification de ces deux pics. A partir de 30% d'azote, nous notons une diminution régulière de ces contributions sp³ C-H, jusqu'à ce qu'elles deviennent très faibles, noyées dans la bande large d'absorption pour des plasmas riches en azote. En parallèle, nous constatons l'émergence d'une contribution centrée vers 1420 cm⁻¹. Elle provoque un épaulement du pic associé aux liaisons sp³ C-H vers 1465 cm⁻¹. Cet épaulement croît régulièrement avec le pourcentage d'azote et doit être associé à l'apparition de liaisons CH hybridées sp² dont les modes de déformation sont attendus à 1415 cm⁻¹ (sp² CH₂ oléfiniques) et à 1430 cm⁻¹ (sp² CH aromatiques) [Robertson2002]. Ces résultats confirment les évolutions que nous avons observées pour les modes d'élongation des CH associés (sp² et sp³) dans la gamme spectrale 2800-3100 cm⁻¹.

VI. 3. 3. Bande d'absorption dans la région spectrale 2000-2300 cm⁻¹ :

L'augmentation de la proportion d'azote N₂ au sein du mélange gazeux entraîne l'émergence d'une bande d'absorption dans la gamme spectrale 2000-2300 cm⁻¹ (figure VI.17). L'absorption infrarouge dans cette région est un signe d'une forte incorporation d'azote dans la structure des poudres, puisque cette bande n'est présente en général que pour des forts pourcentages d'azote [DeGraaf1998][Lazar2003]. Dans notre étude, la bande infrarouge 2100-2300 cm⁻¹ n'apparaît qu'à partir de 40% de N₂ au sein du mélange gazeux. Elle devient très importante pour des particules obtenues dans un plasma riche en azote (10% CH₄ / 90% N₂) et est relativement large supposant la présence de structures fortement conjuguées.

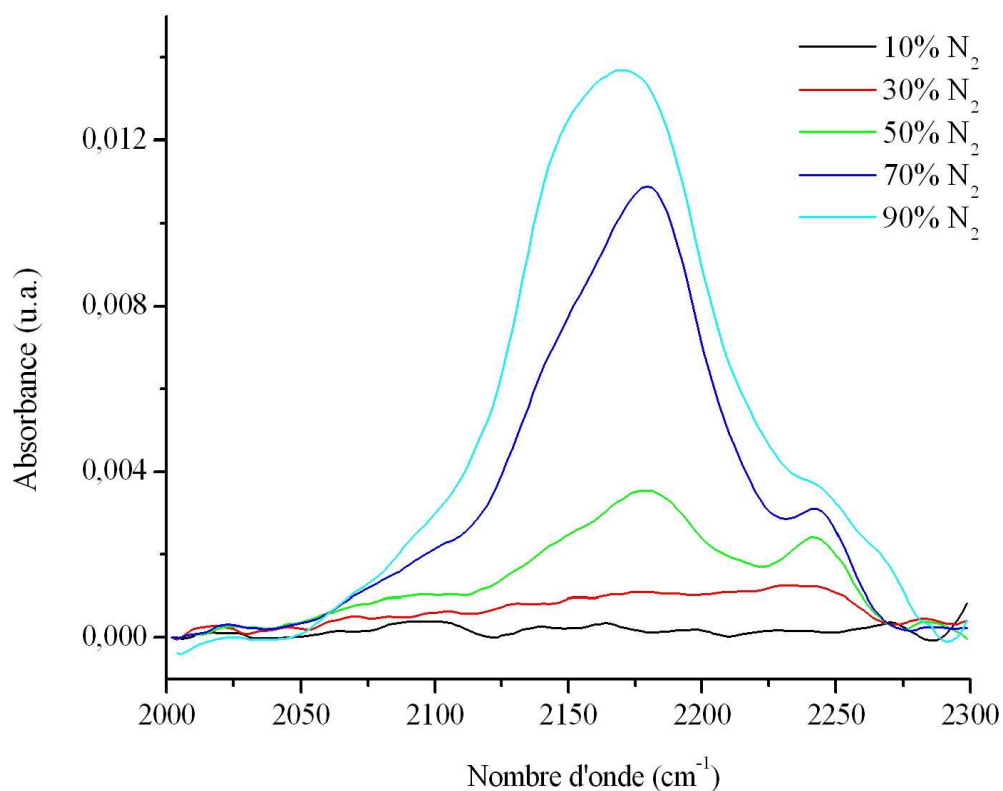


Figure VI.17 : Bande d'absorption Infrarouge des poudres dans la zone 2000-2300 cm⁻¹ en fonction du taux d'azote.

Elle est généralement associée à la présence de liaisons triples terminales C≡N, que ce soient des groupements nitriles (-C≡N) ou isonitriles (-N≡C). En général, la fréquence caractéristique des modes d'élongations des -C≡N se trouve à des fréquences supérieures à

2210 cm⁻¹ quand ce groupement est lié à un atome léger comme le carbone, l'azote ou l'oxygène. Les groupements isonitriles (-N≡C) sont quant à eux caractérisés par une bande large sous 2160 cm⁻¹. Mais l'attribution de cette bande n'est pas si simple. Tout d'abord, les fréquences de vibrations des modes d'élongation des nitriles et des isonitriles dépendent fortement de l'environnement chimique et des structures liées à ces groupements terminaux. Il est généralement admis que les liaisons C≡N associées à des structures aromatiques émergent à plus basse énergie que celles associées à des structures aliphatiques, constituées de chaînes hydrocarbonées [Mutsukura1999]. De plus, la présence de liaisons chimiques particulières (NR₂, C=N, C=C) dans la structure polymérique ou aromatique entraîne des phénomènes de conjugaison avec la triple liaison avec laquelle elle est liée et crée des décalages plus ou moins important de la fréquence de vibration caractéristique du mode d'élongation des C≡N [Baldwin1961][Lin-Vien1991].

L'analyse de cette bande peut donc fournir deux informations intéressantes qui sont :

- une indication directe sur l'incorporation d'azote dans les poudres sous la forme de triples liaisons C≡N,
- une indication indirecte sur la modification du réseau carboné sur lequel les liaisons triples viennent se fixer.

De plus, de nombreuses études ont mis en évidence la contribution non négligeable de groupements linéaires, rigides et continus constitués de liaisons doubles cumulatives et fortement conjuguées dans la région 2100-2140 cm⁻¹, comme des carbodiimides (N=C=N), des composés diazo (C=N=N) ou des «ketenes imines» (C=C=N) [Lin-Vien1991][Muhl1999].

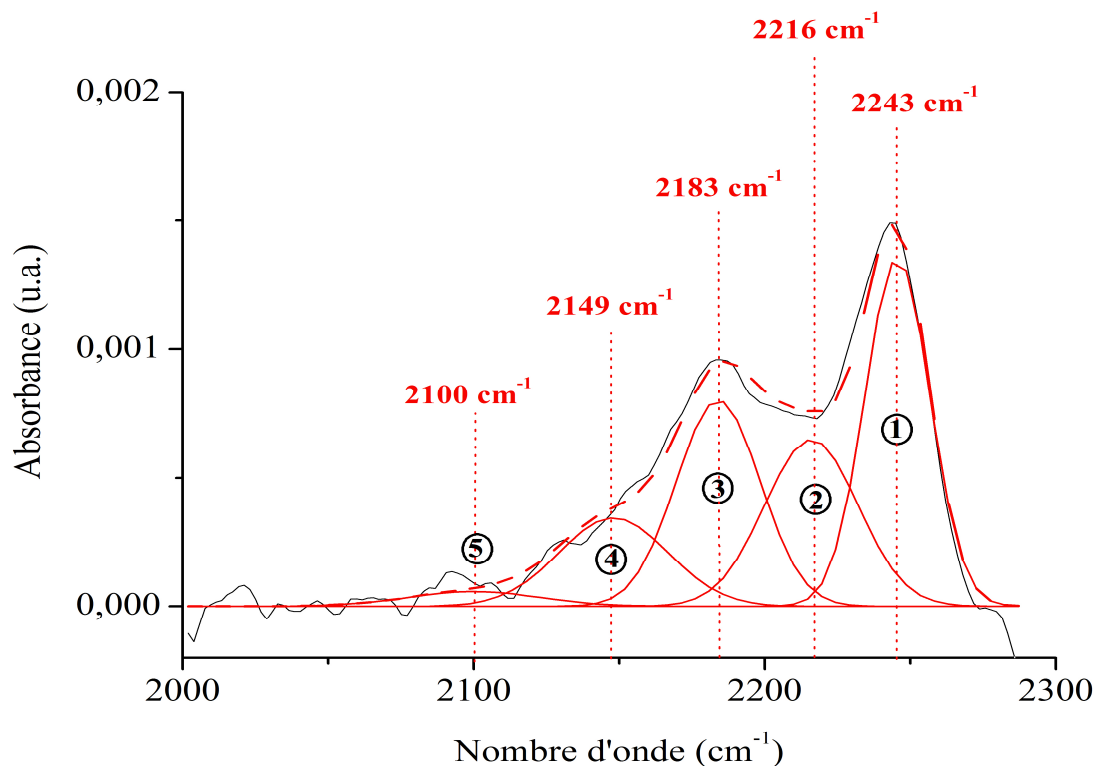


Figure VI.18 : Déconvolution de la bande 2000-2300 cm⁻¹. Mélange 60% CH₄ / 40% N₂.

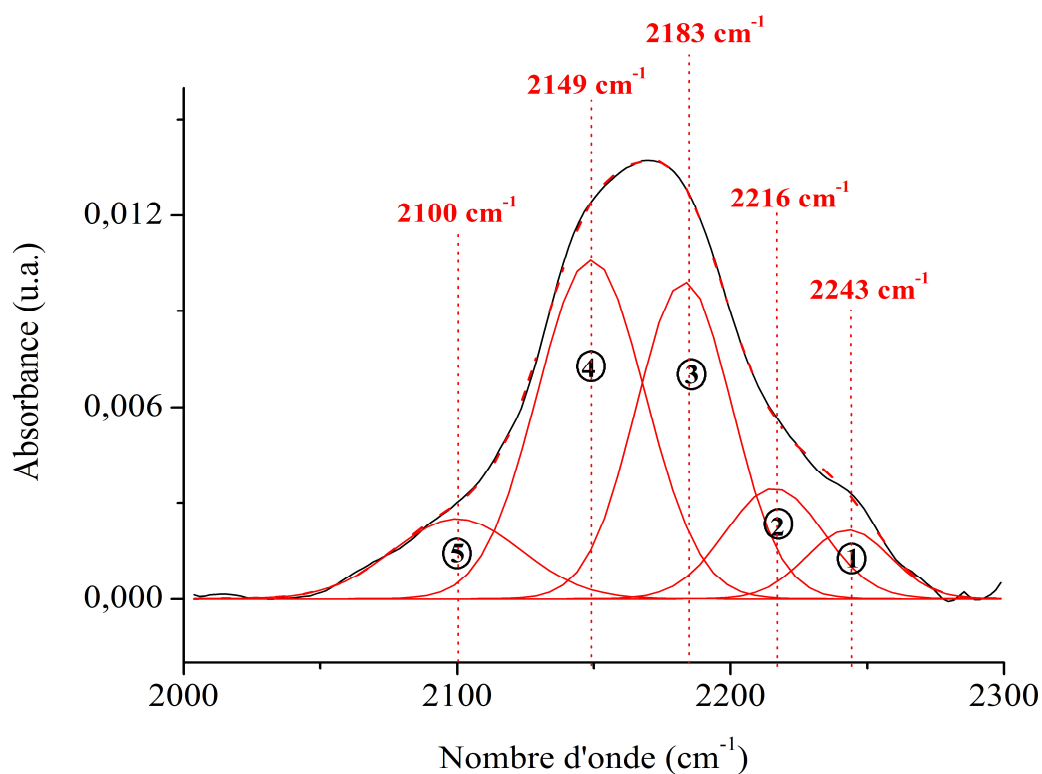


Figure VI.19 : Déconvolution de la bande 2000-2300 cm⁻¹. Mélange 10% CH₄ / 90% N₂.

➤ **Attribution des contributions intervenant dans l'émergence de cette bande :**

Afin de permettre une analyse plus précise des différentes contributions intervenant dans l'émergence de cette absorption infrarouge et de comprendre l'évolution de la structure des particules, chaque bande dans la gamme 2000-2300 cm⁻¹ a été déconvoluée en cinq contributions gaussiennes centrées autour de 2100, 2149, 2183, 2217 et 2243 cm⁻¹ (figures VI.18 et 19) :

① La contribution aux alentours de 2243 cm⁻¹ est caractéristique de liaisons -C≡N liées majoritairement à des chaînes carbonées aliphatiques, traduisant le caractère polymérique de la structure. Par exemple, des structures linéaires du type CH₃-(CH₂)_n-C≡N ou ramifiées (CH₃)₃C-C≡N émergent dans la gamme 2230-2250 cm⁻¹ [Pouchert1985].

② La présence de liaisons C=C dans la structure polymérique entraîne une diminution de la fréquence d'élongation des nitriles dans la région 2215-2235 cm⁻¹ et semble responsable de la contribution aux alentours de 2217 cm⁻¹. Les triples liaisons -C≡N associées à des réseaux aromatiques peuvent également émerger à cette fréquence de vibration.

③ La présence de groupements donneurs d'électrons (-NH₂ ou -NR₂) entraîne une diminution de la fréquence de vibration des -C≡N dans la région 2180-2200 cm⁻¹. Par exemple, des structures telles que le 3-diméthyl-aminoacrylonitrile [(CH₃)₂N-CH=CH-C≡N] ou le 3-amino-crotononitrile [(CH₃)(NH₂)-C=CH-C≡N] absorbent les radiations infrarouges pour des fréquences inhabituellement basses respectivement vers 2195 cm⁻¹ et 2180 cm⁻¹ [Lin-Vien1991][Mathieu1991]. La molécule [(NH₂)₂-C=N-C≡N] est également caractérisée par une bande d'absorption infrarouge à 2180 cm⁻¹ [Lin-Vien1991]. La contribution vers 2180 cm⁻¹ peut donc être attribuée à des liaisons triples nitriles fixées à des chaînes aliphatiques mixtes carbone/azote contenant des liaisons doubles C=C, C=N ou des groupements amino (-NH₂ ou NR₂).

④ Les modes d'élongation des structures isonitriles -N≡C apparaissent à plus basses fréquences de vibration sous 2160 cm⁻¹. La position caractéristique des isonitriles

aliphatiques, liés à des chaînes polymériques se situe généralement dans la région 2130-2150 cm⁻¹, et correspond à la quatrième contribution vers 2145 cm⁻¹.

⑤ Enfin, l'absorption étendue vers 2100 cm⁻¹ est souvent caractéristique de la présence de cumulènes [Marino2004], c'est à dire la présence consécutive de liaisons doubles C=C, C=N ou N=N dans des chaînes linéaires et rigides. Ainsi, des carbodiimides (N=C=N), des composées diazo (>C=N=N) ou des ketenes imines (C=C=N) émergent à cette fréquence de vibration. Ces cumulènes sont souvent associés à des polymères CN_x aliphatiques et linéaires [Zhou2002].

Nous noterons également que les groupements isonitriles associés à des structures aromatiques émergent vers 2120 cm⁻¹ et peuvent contribuer à l'émergence des 2 dernières contributions dans la région 2100-2145 cm⁻¹ [Mutsukura1999]

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Modes de liaisons
2100	Mode d'élongation des cumulènes (N=C=N, >C=N=N, C=C=N).
2120	Elongation des isonitriles -N≡C conjuguées à des structures aromatiques.
2130-2150	Elongation des isonitriles -N≡C associées à des chaînes polymériques.
2180	Elongation des nitriles -C≡N associées à un réseau mixte carbone-azote [(NH ₂) ₂ -C=N-C≡N].
2180	Elongation des nitriles -C≡N conjuguées à des groupements donneurs d'électrons (NH ₂) - 3-amino-crotononitrile (CH ₃)(NH ₂)-C=CH-C≡N.
2195	Elongation des nitriles -C≡N conjuguées à des groupements donneurs d'électrons (NR ₂) - 3-diméthyl-aminoacrylonitrile (CH ₃) ₂ N-CH=CH-C≡N).
2215-2235	Elongation des nitriles -C≡N en interaction avec des liaisons C=C dans le réseau carboné.
2230-2250	Elongation des nitriles -C≡N conjuguées à des chaînes carbonées polymériques (CH ₃ -(CH ₂) _n -C≡N, (CH ₃) ₃ C-C≡N).

Tableau VI.3 : Contributions possibles responsables de l'absorption infrarouge dans la zone 2000-2300 cm⁻¹.

➤ **Evolution de la bande 2000-2300 cm⁻¹ en fonction du rapport [N₂]/[CH₄+N₂] :**

La figure VI.20 résume l'évolution des cinq contributions en fonction du rapport [N₂]/[CH₄+N₂] au sein du mélange. Le rapport entre l'aire de chaque gaussienne et l'aire totale de la bande d'absorption entre 2000 et 2300 cm⁻¹ permet d'évaluer le pourcentage de chacune des contributions dans l'émergence de la bande d'absorption.

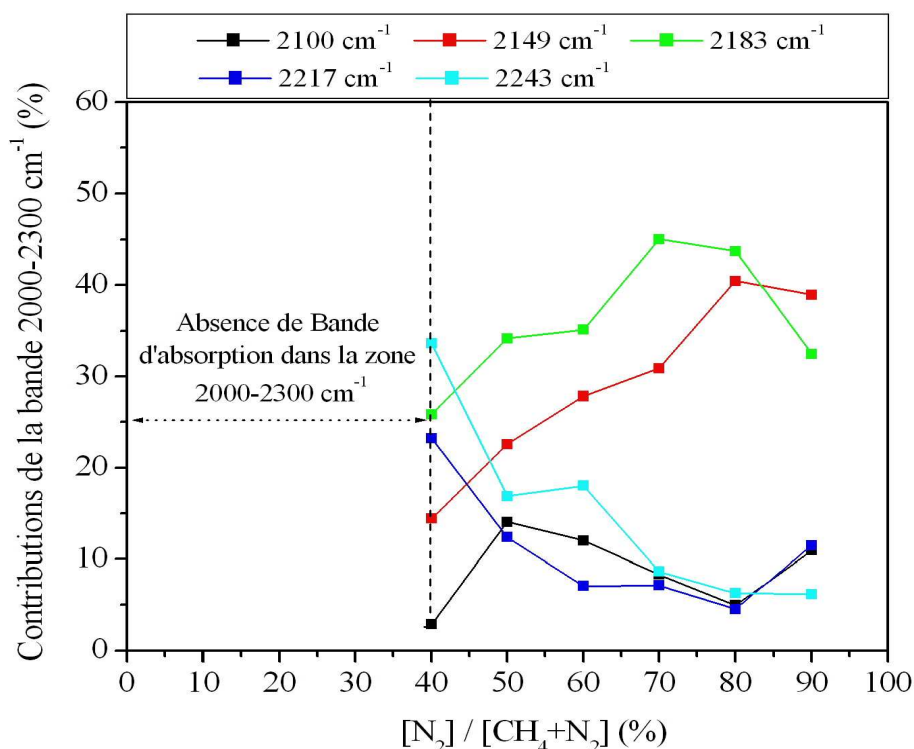


Figure VI.20 : Evolution des différentes contributions de la bande d'absorption 2000-2300 cm⁻¹ en fonction du rapport [N₂]/[CH₄+N₂].

Dans nos expériences, la bande d'absorption dans la gamme 2000-2300 cm⁻¹ n'apparaît qu'à partir de 40% de N₂ (Figure VI.11). Elle est composée principalement de liaisons terminales -C≡N associées à des structures aliphatiques hydrocarbonées (2243 cm⁻¹). La présence de contributions à 2217 et 2183 cm⁻¹ indique respectivement la présence de liaisons C=C et de groupements azotés au sein du réseau carboné sur lequel les liaisons triples viennent se fixer. L'augmentation de la pression partielle en azote entraîne la diminution de ces contributions au profit de l'émergence des bandes d'absorptions vers 2149 et 2183 cm⁻¹. Cette modification de la position de la bande des triples liaisons -C≡N peut être principalement associée à une modification des structures auxquelles sont liées les triples liaisons et notamment l'incorporation de liaisons azotées sous la forme de groupements donneurs d'électrons (NR₂,

NH₂) et de liaisons doubles cumulatives (C=C et C=N), dont les signatures infrarouge correspondent aux deux contributions vers 2149 cm⁻¹ et 2183 cm⁻¹.

VI. 4. Analyse des poudres par Spectroscopie de Photoélectron X.

L'analyse des particules par spectroscopie de photo-électrons X permet d'obtenir des informations en surface (3-5 nm de profondeur) sur la composition chimique des poudres et les différentes liaisons intervenant dans la structure amorphe des particules. Un spectre large dans la gamme des énergies de liaisons met en évidence la présence de trois pics associés au niveau de cœur du carbone C1s (280-292 eV), de l'azote N1s (396-403 eV) et de l'oxygène O1s (528-538 eV). Alors que la présence du pic O1s provient d'une oxydation de surface des particules après synthèse lors de la remise à l'air du réacteur, les pics C1s et N1s sont caractéristiques de la structure chimique des particules. Les figures VI.21 et VI.24 représentent les pics de niveau de cœur de l'azote et du carbone pour différents pourcentages d'azote au sein du mélange. Pour étudier l'évolution de la forme générale des bandes, nous avons normalisé chaque pic.

VI. 4. 1. Analyse du niveau de cœur N 1s de l'azote.

Les spectres normalisés N1s pour différents taux d'azote sont représentés en figure VI.21.

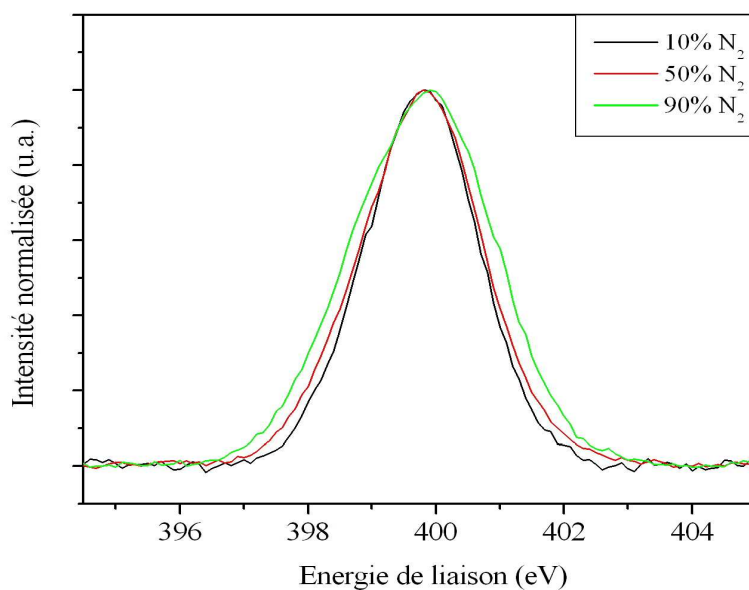


Figure VI.21: Evolution du pic N1s en fonction du pourcentage d'azote au sein du mélange CH₄/N₂.

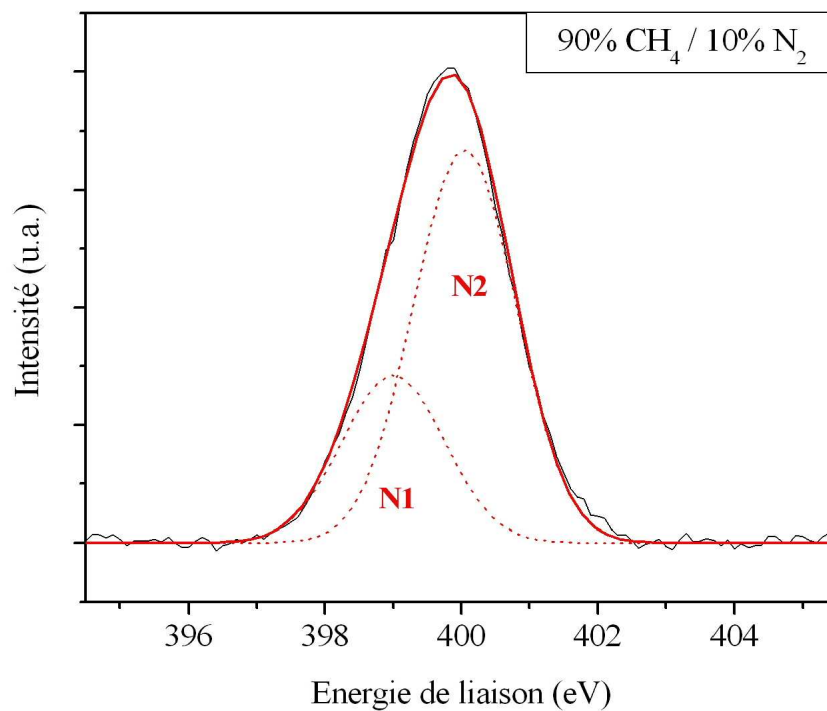


Figure VI.22 : Déconvolution en deux contributions du pic N1s de poudres dans un mélange 90% CH₄ / 10% N₂.

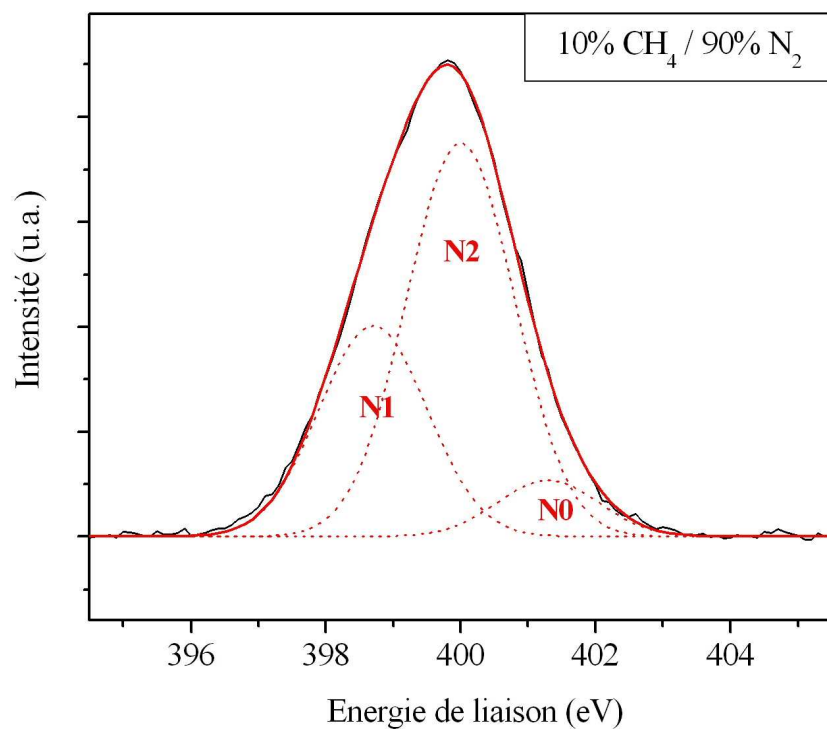


Figure VI.23 : Déconvolution en trois contributions du pic N1s de poudres dans un mélange 10% CH₄ / 90% N₂.

Nous pouvons observer nettement l'élargissement du pic N1s en fonction de l'augmentation du taux de précurseurs N₂ au sein du mélange. Plusieurs liaisons azotées peuvent être à l'origine de ce pic telles que des liaisons C-N, C=N, C≡N, NH ou NO. Une déconvolution simple à base de gaussiennes permet d'étudier les évolutions de ces contributions en fonction du rapport [N₂]/[CH₄+N₂] (figure VI.22 – 10% N₂ et figure VI.23 – 90% N₂) :

➤ Les poudres synthétisées dans un mélange 90% CH₄ / 10% N₂, présentent un pic N1s centré à 399,8 eV composé de deux contributions principales, notées **N1** et **N2**. Il est généralement admis que les contributions relatives aux liaisons sp²-CN (C=N) apparaissent vers 399,7-400,2 eV, tandis que les liaisons sp³-CN (C-N) émergent à plus basse énergie de liaison vers 398,4-399 eV [Husein1996][Hellgren2001][Roy2005]. Ces informations nous permettent donc d'attribuer le pic **N2** à 400,0 eV à la présence de liaisons C=N, et le pic **N1** à 398,8 eV à des liaisons simples C-N.

➤ Ces deux contributions caractéristiques de l'incorporation d'azote se retrouvent pour des particules fortement azotées obtenues dans un mélange 10% CH₄ / 90% N₂. Nous pouvons remarquer de même l'émergence d'une troisième contribution **N0** à plus haute énergie de liaison (401,3 eV). Elle est responsable de l'élargissement du pic N1s vers les hautes énergies de liaisons. Cette faible contribution est associée à la présence de liaisons NO [Roy2004], provenant de l'incorporation d'oxygène par contamination de surface.

Nous pouvons noter une double évolution pour le pic N1s :

- D'une part, l'élargissement du pic N1s vers les basses énergies de liaison qui est attribué à la poussée de la contribution **N1**.
- D'autre part, un léger déplacement (= - 0,3eV) de ce pic, qui traduit la présence probable de contributions supplémentaires. Nous avons mis en évidence, grâce aux analyses infrarouges, la présence de liaisons triples C≡N et de liaisons N-H dans les poudres fortement azotées, alors que celles-ci sont absentes pour des particules obtenues dans un mélange 90% CH₄ / 10% N₂. L'énergie de liaison autour de 398,6 eV, associée à la contribution **N1** peut être aussi caractéristique de la présence de liaisons triple sp¹-CN ou de liaisons NH.

L'attribution des différentes contributions responsables de l'émergence du pic N 1s va nous permettre d'analyser l'évolution du pic C 1s et les différentes contributions de liaisons qui le composent.

VI. 4. 2. Analyse du niveau de cœur C1s du carbone.

Les spectres normalisés C1s pour différents taux d'azote sont représentés figure VI.24. L'augmentation du taux d'azote au sein du mélange gazeux s'accompagne de l'élargissement du pic C1s, en particulier vers les hautes énergies de liaisons, avec un épaulement qui émerge dans la zone 286-290 eV.

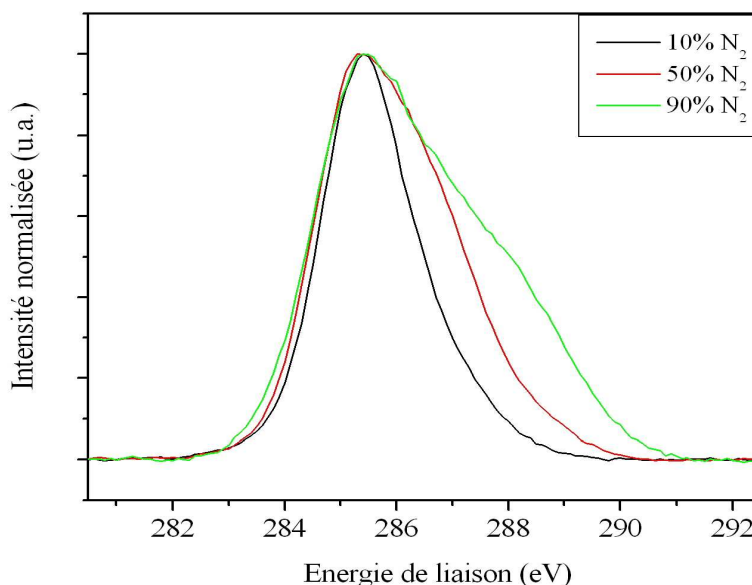


Figure VI.24 : Evolution du pic C1s en fonction du pourcentage d'azote au sein du mélange gazeux CH₄/N₂.

En raison des nombreux états d'hybridation du carbone et de l'azote, une multitude de liaisons coexistent dans cette bande, que ce soient des liaisons carbone-carbone (C-C, C=C, C≡C) ou des liaisons hétéro-atomiques entre le carbone et l'azote (C-N, C=N et C≡N). Ces différentes liaisons possèdent une signature plus ou moins précise puisque leur environnement chimique peut entraîner des déplacements de chacune des contributions. Afin d'étudier les liaisons qui interviennent dans l'émergence de cette bande, chaque pic C1s est déconvolué en contributions de type gaussien. Les liaisons correspondantes sont attribuées à l'aide des résultats obtenus en infrarouge, de l'analyse du pic N1s et des nombreux travaux publiés sur l'analyse XPS de nitrure de carbone amorphe.

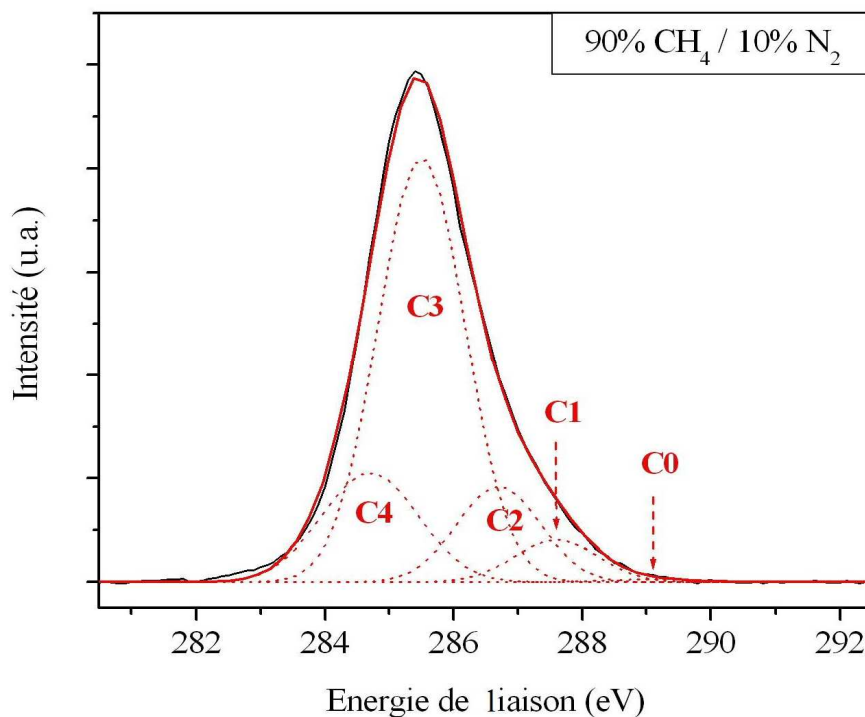


Figure VI.25 : Déconvolution en cinq contributions du pic C 1s de poudres obtenues dans un mélange gazeux 90% CH₄ / 10% N₂.

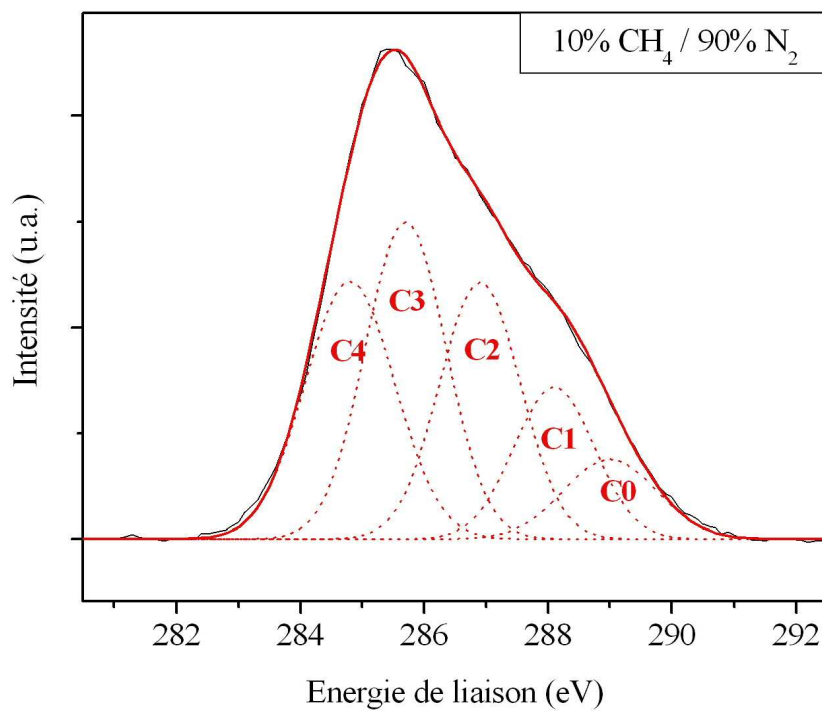


Figure VI.26: Déconvolution en cinq contributions du pic C 1s de poudres obtenues dans un mélange gazeux 10% CH₄ / 90% N₂.

Les figures VI.25 et VI.26 présentent les déconvolutions obtenues respectivement pour des particules faiblement azotées (10% N₂) et fortement azotées (90% N₂) :

➤ La déconvolution en cinq gaussiennes a été réalisée pour des particules faiblement azotées obtenues dans un mélange 90% CH₄ / 10% N₂ (figure VI.23). La bande C1s est caractérisée par un pic prédominant situé à 285,4 eV. Ce pic est associé à la présence de liaisons carbonées dans un environnement sp³ (liaisons simples C-C) vers 285,5 eV, notée **C3**. A plus basse énergie, les liaisons C=C sp² sont responsables d'une contribution plus faible **C4** vers 284,7 eV. Ces attributions sont proches de celles obtenues dans le cas de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) [Leung1999][Roy2004].

L'asymétrie du spectre C1s vers les hautes énergies de liaisons, correspond principalement à la présence de contributions relatives aux liaisons entre carbone et azote, provenant de l'incorporation d'azote au sein de la structure carbonée des particules. En effet, l'électronégativité de l'azote est supérieure à celle du carbone, les liaisons entre le carbone et l'azote se trouvent donc déplacées à plus haute énergie de liaisons. La contribution **C2** centrée à 286,7 eV est attribuée à la présence de liaisons doubles C=N (sp²-CN) tandis que la présence de liaisons simples C-N émergent à 287,6 eV (**C1**). Les deux contributions **C2** et **C1** sont généralement associées respectivement aux deux contributions **N2** et **N1** caractéristiques des liaisons carbone-azote du N1s.

Enfin, la présence d'oxygène provenant de la contamination de surface des particules est généralement responsable de l'apparition d'un épaulement vers 289 eV, notée **C0**, associées à la présence de liaisons CO (C-O et/ou C=O). Dans le cas de particules faiblement azotées, comme c'est le cas ici, les analyses précédentes ont mis en évidence une très faible incorporation d'oxygène, responsable de la très faible intensité de cette contribution.

➤ En effet, l'augmentation du taux d'azote au sein des particules entraîne une modification importante de la forme du pic C1s, associée à des intensités différentes des contributions intervenant dans l'émergence de cette bande. La décroissance du pic **C3**, associé aux liaisons C-C s'accompagne de l'émergence des quatre autres contributions, associé à l'augmentation des liaisons C=C, C=N, C-N et CO.

La figure VI.25 représente l'évolution des différentes contributions du C1s en fonction du rapport [N₂]/[CH₄+N₂], réalisée en établissant le rapport entre l'aire de chaque contribution et l'aire totale du pic C1s.

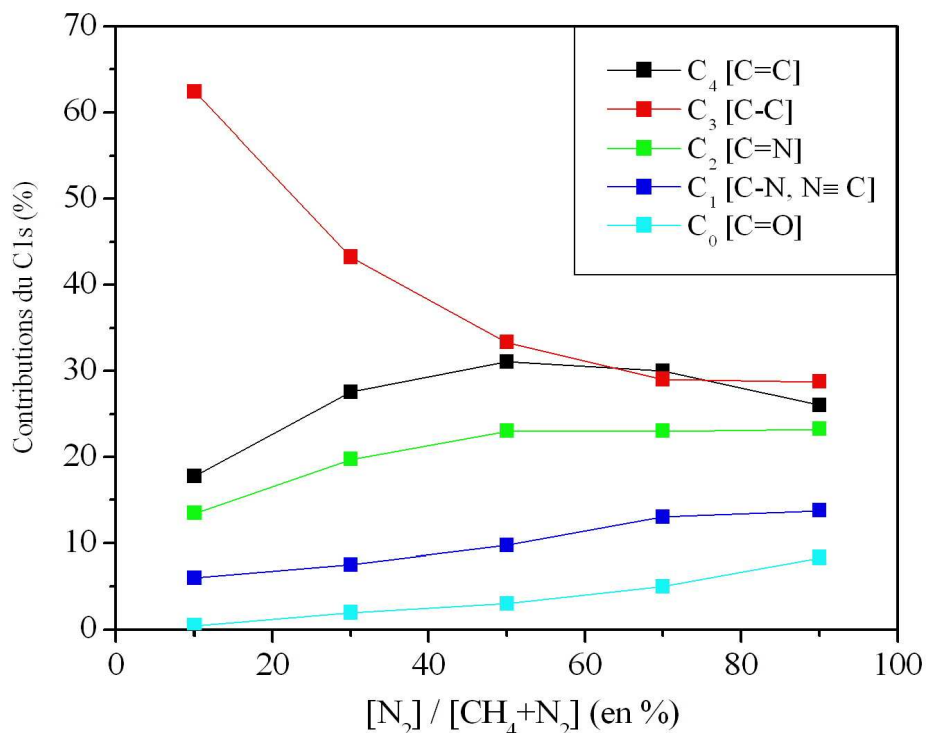


Figure VI.25 : Evolution des différentes contributions en fonction du pourcentage d'azote au sein du mélange gazeux CH₄/N₂.

Alors que la contribution **C3**, attribuée à la présence de liaisons C-C, est majoritaire (~62%) dans des particules obtenues dans un plasma pauvre en azote, l'augmentation du rapport [N₂]/[CH₄+N₂] entraîne une diminution franche de C-C qui ne représente qu'environ 29% du pic C1s pour des particules synthétisées dans un plasma riche en azote. Cette forte décroissance est principalement liée à l'incorporation d'azote au sein de la structure carbonée amorphe des particules. L'azote s'incorpore dans la structure des particules, entraînant l'augmentation des différentes liaisons CN (**C1** et **C2**) qui deviennent relativement importantes dans le cas de poudres synthétisées dans un plasma riche en azote (90% N₂). Elles représentent alors environ 37% de l'intensité du pic C1s (~23% de C=N et ~13,6% de C-N et/ou C≡N). La figure VI.29 met également en évidence une forte augmentation de la contribution **C4** relatives aux liaisons C=C, confirmant l'augmentation de carbone en hybridation sp² au détriment des carbones de type sp³.

Ces quatre contributions semblent atteindre un seuil de saturation à partir de 70% de N₂, caractérisé par une faible évolution du pourcentage de ces quatre contributions dans l'émergence du pic C1s. Au contraire, la contribution C0 associées aux liaisons C=O augmentent régulièrement en fonction du rapport [N₂]/[CH₄+N₂]. Quasiment inexistante dans des plasmas faibles en azote, elle représente 7,5% du pic C1s dans des plasmas riches en azote (90% N₂).

VI. 5. Synthèse des résultats de caractérisation des particules.

L'incorporation d'azote au sein du mélange gazeux entraîne tout d'abord des modifications relativement importantes dans la cinétique de croissance des particules et sur la morphologie des particules synthétisées dans une décharge R.F. Basse Pression. Même si l'incorporation d'une faible quantité d'azote semble entraîner une légère diminution du diamètre moyen des particules, à partir de 30% d'azote dans le mélange gazeux, on note une constante augmentation de la taille des particules et de leur répartition en taille. Les analyses M.E.B. effectuées à fort pourcentage d'azote ont mis en évidence une probable multi génération particulaire. L'incorporation de N₂ dans le plasma est aussi responsable d'une modification de l'état de surface des particules. Alors que les particules synthétisées dans un plasma de méthane pur sont relativement lisses, l'augmentation de la pression partielle en N₂ au sein de la décharge entraîne la formation de particules à la surface granuleuse type peau d'orange. Même si ces résultats sont encore difficilement explicables en raison des nombreuses modifications que provoque l'incorporation de N₂ dans un plasma de CH₄ (caractéristiques électriques et chimiques de la décharge), il parait évident que l'addition de N₂ dans la décharge modifie de façon conséquente la chimie de croissance des particules.

L'augmentation de la pression partielle en azote ($([N_2] / ([N_2]+[CH_4]))$) est responsable d'une incorporation régulière d'azote dans la structure carbonée des particules et du dépôt qui se forment au cours de la décharge. Cette incorporation d'azote est clairement mise en évidence par les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les particules. Alors qu'un taux maximum de 23% d'azote est incorporé dans le dépôt, les poudres obtenues dans une décharge riche en azote (90% N₂) peuvent atteindre des taux d'azote incorporé relativement élevés proche de 40%.

La présence d'azote est mise en évidence par la présence et l'émergence de différentes liaisons dans le spectre infrarouge des particules dans la gamme spectrale d'étude comprise entre 700 et 3600 cm⁻¹ :

- Liaisons NH (modes d'élongation vers 3000-3500 et de déformation à 1640 cm⁻¹).
- Liaisons nitriles -C≡N et isonitriles -N≡C⁺ dans la région 2100-2300 cm⁻¹.
- Liaisons CN dans la zone 1000-1800 cm⁻¹ (C-N et C=N).

Dans le même temps, les analyses XPS effectuées sur les poudres confirment l'émergence de liaisons azotées et notamment les liaisons CN responsable de l'asymétrie du pic C1s dans la gamme d'énergie de liaisons 282-292 eV vers les hautes énergies de liaisons (C=N vers 286,7 eV et C-N et/ou CN vers 287,6 eV).

L'émergence de ces liaisons azotées s'accompagne d'une diminution des contributions relatives aux liaisons CH que ce soit leurs modes d'élongations (2800-3000 cm⁻¹) ou leurs modes de déformations (1350-1460 cm⁻¹). Ceci tend à prouver que l'azote présent dans le plasma se substitue au carbone et prend part à la croissance des particules. Les résultats obtenus ont également mis en évidence l'effet non négligeable de l'incorporation d'azote sur l'état d'hybridation des atomes de carbone. En effet, dans le cas d'un plasma faiblement azoté, comme pour un plasma de méthane pur, les particules sont principalement constituées de chaînes polymériques constituées de carbone en hybridation sp³ fortement hydrogénées. C'est une des raisons pour laquelle la plupart des liaisons C-H qui émergent en infrarouge sont des liaisons sp³ C-H aliphatiques. L'analyse XPS des particules pour ces faibles taux d'azotes montrent bien la prédominance de liaisons C-C par rapport aux liaisons C=C. Lors de l'augmentation d'azote au sein du mélange gazeux, et par conséquent, lors de l'incorporation d'azote dans les particules, malgré la diminution des liaisons C-H, on note en infrarouge l'apparition de contributions d'élongations et de déformations non négligeable de liaisons sp² C-H mais également l'émergence de contributions relatives aux liaisons C=C. Ces résultats qui suggèrent une certaine « graphitisation » de la structure carbonée est confirmé en XPS par l'évolution comparée des contributions relatives aux liaisons C-C (285,5 eV) et C=C (284,7 eV). L'incorporation d'azote est associée à une augmentation des liaisons C=C (sp²) qui deviennent prédominante par rapport aux liaisons C-C (sp³) à fort pourcentage d'azote.

L'analyse infrarouge de l'évolution de la bande 2100-2300 cm⁻¹, associée aux C≡N résume parfaitement ces observations, puisque l'analyse de cette région spectrale fournit deux informations distinctes :

- Une information relative à l'incorporation d'azote, responsable de l'émergence de ce pic à partir de 40% d'azote au sein du mélange gazeux, associée à la formation de liaisons – C≡N vers 2243 cm⁻¹, puis de liaisons –N≡C sous 2160 cm⁻¹.
- Une information relative à la structure liée à ce groupement terminal CN, puisque l'incorporation d'azote dans la structure associée, entraîne la formation de groupements donneurs d'électrons (-NH₂, -NR₂) et de liaisons doubles C=C et C=N qui entrent en conjugaison avec la liaison terminale CN et qui provoquent des abaissements de la fréquence de vibration de ces nitriles et isonitriles. Ces phénomènes de conjugaisons, qui expliquent la présence d'une bande 2100-2300 cm⁻¹ aussi large à fort pourcentage d'azote, sont une des preuves de l'incorporation d'azote dans la structure qui devient un réseau mixte carbone/azote favorisant la formation de liaisons type sp² (C=C et C=N).

Nous notons par ailleurs que la présence de cumulènes vers 2100 cm⁻¹ (carbodiimides N=C=N, composées diazo >C=N=N et ketenes imines C=C=N) confirme une certaine graphitisation de la structure des particules.

Ces modifications de structures sont responsables d'une augmentation de la porosité des particules. Le taux d'oxygène augmente régulièrement avec le rapport [N₂]/[N₂+CH₄] dans le mélange gazeux pour atteindre une concentration maximale d'environ 12% pour les particules les plus azotées. Cette contamination d'oxygène en surface est confirmée en infrarouge par l'émergence d'une bande large dans la gamme 3000-3500 cm⁻¹, associée à des contributions OH, mais aussi par la présence, en XPS, de contributions non négligeables à plus forte énergie de liaison dans les pics de niveau de cœur C1s et du N1s et associées respectivement à la présence de liaisons CO et NO. Tout ceci confirme l'augmentation de l'oxygène de contamination au sein des poudres lors de la remise à l'air du réacteur et l'augmentation de la porosité des particules.

Références

- [Baldwin1961] S. Baldwin, *Journal of Organometallic Chemistry* **26** (1961) 3288 (1961).
- [Battacharyya2000] S. Battacharyya, M. Hietschold, F. Richter, *Diamond and Related Materials* **9**, 544 (2000).
- [Bellamy1968] L.J. Bellamy, *Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen & Co Ltd, Londres, 34-56 (1968).
- [Bouchet-Fabre2005] B. Bouchet-Fabre, K. Zellama, C. Godet, D. Ballutaud and T. Minéa, *Thin Solid Films* **482 1-2**, 156-166 (2005).
- [Castiglioni2000] C. Castiglioni, M. Tommasini, M. Del Zoppo, *Journal of Molecular Structure* **521**, 137 (2000).
- [Cernogora2005] G. Cernogora, C. Szopa, L. Boufendi, P. Coll, J.-M. Bernard, C. Pintassilgo, *New Vistas in Dusty Plasmas, Fourth International Conference on the Physics of Dusty Plasmas, AIP Conference Proceeding* **799**, 69-78, 13-17 June 2005.
- [Colthup1990] N.B. Colthup, L.H. Daly et S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Acad. Press, Boston (1990).
- [DeGraaf1998] A. DeGraaf, G. Dinescu, J.L. Longueville, M.C.M. van de Sanden, D.C. Schram, E.H.A. Dekempeneer et L.J. van Ijzendoorn, *Thin Solid Films* **333**, 29-34 (1998).
- [Dischler1987] B. Dischler, *Amorphous hydrogenated carbon films*, E-MRS Symposium Proceeding **Vol. 17**, P. Koidl et P. Oelhaven eds, Les Editions de Physique, Les Ulis 189 (1987).
- [Durand-Drouhin2004] O. Durand-Drouhin, M. Bernhasen, M. Clin et K. Zellama, *Diamond and Related Materials* **13**, 1854-1858 (2004).
- [Fanchini2002] G. Fanchini, A. Tagliaferro, N.M.J. Conway, C. Godet, *Physical Review B* **66**, 195415 (2002).

- [Fanchini2005] G. Fanchini, P. Mandracci, A. Tagliaferro, S.E. Rodil, A. Vomiero, G. Della Mea, *Diamond and Related Materials* **14**, 928-933 (2005).
- [Ferrari2003] A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson, *Physical Review B* **36**, 155306 (2003).
- [Franceschini1996] D.F. Franceschini, F.L. Freire Jr, C.A. Achete et G. Mariotte, *Diamond and Related Materials* **5**, 471 (1996).
- [Friedrich1997] M. Friedrich, TH. Welzel, R. Rochotxchi, H. Kupfer, D.R.T. Zahn, *Diamond and Related Materials* **6**, 33 (1997).
- [Gussoni1991] M. Gussoni, C. Castiglioni and G. Zerbi, *Spectroscopy of Advanced Materials*, edited by R.J. Clark and R.E. Hester, Wiley, New York p. 251 (1991).
- [Hammer1997] P. Hammer, M.A. Baker, C. Lenardi et W. Gissler, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **15**, 107 (1997).
- [Hammer1998] P. Hammer, N.M. Victoria et F. Alvarez, *Journal of Non-Crystalline Solids* **227-230**, 645-649 (1998).
- [Hellgren2001] N. Hellgren, J. Guo, G. Sathe, A. Agui, J. Nordgren, Y. Luo, H. Ågren, J. Sundgren, *Applied Physics Letters* **79**, 4348 (2001).
- [Hong2000] J. Hong, A. Granier, A. Goullet et G. Turban, *Diamond and Related Materials* **9**, 573-576 (2000).
- [Hu1998] J. Hu, P. Yang, C.M. Lieber, *Physical Review B* **57** (1998) 3185 (1998).
- [Huang2002] Huang X., Xu J., Li W. et Chen K., *Thin Solid Films* **422**, 130 (2002).
- [Husein1996] I.F. Husein, Y.Z. Zhou, F. Li, R.C. Allen, C. Chan, J.I. Kleiman, Y. Gudimenko et C.V. Cooper, *Materials Science and Engineering* **A209**, 10-15 (1996).
- [Jacob1993] W. Jacob et W. Möller, *Applied Physics Letters* **63**, 1771 (1993).
- [Jacob1996] W. Jacob et M. Unger, *Applied Physics Letters* **68**, 475 (1996).

- [Kaufman1989] J.H. Kaufman, S. Metin et D.D. Saperstein, *Physical Review B* **39**, 13053 (1989).
- [Lazar2003] G. Lazar, I. Lazar, *Journal of Non-Crystalline Solids* **331**, 70-78 (2003).
- [Lejeune2001] M. Lejeune, O. Durand-Drouhin, K. Zellama et M. Benlhasen, *Solid State Communications* **120**, 337-342 (2001).
- [Lejeune2005] M. Lejeune, M. Benlhasen et P. Lemoine, *Solid State Communications* **135**, 434-439 (2005).
- [Leung1999] T.Y. Leung, W.F. Man, P.K. Lim, W.C. Chan, F. Gaspari et S. Zukotynski, *Journal of Non-Crystalline Solids* **254**, 156-160 (1999).
- [Lin-Vien1991] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley et J.G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic, New York (1991).
- [Marino2004] E. Marino, *Nanoparticules de carbone par pyrolyse laser : Etude de l'incorporation d'hétéroatomes*, Thèse de Doctorat, Université Paris XI, 70-71 (2004).
- [Mathieu1991] D. Mathieu, M. Defranceschi, P. Viel, G. Lécayon et J. Delhalle, *Polymer Solid Interfaces*, Institute of Physics Publishing, 379-390 (1991).
- [Mutsukura1999] N. Mutsukura, K-I Akita, *Thin Solid Films* **349**, 115-119 (1999).
- [Rao1963] C.N.R. Rao, *Chemical Applications on Infrared Spectroscopy*, Acad. Press, New-York, 159 (1963).
- [Rodil2002] S.E. Rodil, A.C. Ferrari, J. Robertson et S. Muhl, *Thin Solid Films* **420-421**, 122-131 (2002).
- [Rodil2004] S.E. Rodil, S. Muhl, *Diamond and Related Materials* **13**, 1521-1531 (2004).
- [Roy2004] S.S. Roy, P. Papakonstantinou, R. McCann, J.A. McLanghlin, A. Klini et N. Papadogiannis, *Applied Physics A* **79**, 1009-1014 (2004).

- [Roy2005] S.S. Roy, R. McCann, P. Papakonstantinou, P. Maguire et J.A. McLaughlin, *Thin Solid Films* **482**, 145-150 (2005).
- [Schwan1994] J. Schwan, W. Dworschak, K. Jung et H. Ehrhardt, *Diamond and Related Materials* **3**, 1034 (1994).
- [Silva1997] S.R.P. Silva, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, B. Rafferty, L.M. Brown, J. Schwan, D.F. Franceschini, G. Mariotto, *Journal of Applied Physics* **81**, 2626 (1997).
- [Tabbal1998] M. Tabbal, P. Mérel, S. Moisa, M. Chaker, E. Gat, A. Ricard, M. Moisan et S. Gujrathi, *Surface and Coatings Technology* **98**, 1092-1096 (1998).
- [Theye2001] M.L. Theye, V. Paret, A. Sadki, *Diamond and Related Materials* **10**, 182 (2001).
- [Thornton1977] Thornton J.A., High rate thick film growth, *Ann. Rev. Mater. Sci* **7**, 239-260 (1977).
- [Torii1997] H. Torii, M. Tasumi, *J. Phys. Chem. A* **102**, 8422 (1998).
- [VonKeudell1997] A. Von Keudell et W. Jacob, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **15(2)**, 402-407 (1997).
- [Wexler1967] A.S. Wexler, *Applied Spectroscopy Reviews*, E.G. Brame Jr Ed., pp 29-98 (1967).
- [Yoon1999] S.F. Yoon, Rusli, J. Ahn, Q. Zhang, C.Y. Yang, H. Yang et F. Watt, *Thin Solid Films* **340**, 62-67 (1999).
- [Zhou2002] Z. Zhou et L. Xia, *Journal of Physics D: Applied Physics* **35**, 1991-1996 (2002).

Conclusion générale

Le but de ces travaux de thèse consistait à étudier des plasmas R.F. basse pression CH_4/N_2 dans des conditions de décharge permettant l'obtention de plasmas poudreux et plus particulièrement d'étudier l'influence de l'azote sur la formation, le comportement et la structure des particules synthétisées par P.E.C.V.D.. Les résultats obtenus in-situ sur l'évolution des caractéristiques de ce type de décharge et les différentes mesures ex-situ sur la morphologie et la structure des particules synthétisées révèlent de nombreuses informations intéressantes et relativement bien corrélées.

L'augmentation d'une faible quantité d'azote ($\text{N}_2 < 10\%$) dans le mélange gazeux ne modifie pas beaucoup la formation et le comportement des particules dans le plasma. Comme pour un plasma de méthane pur, les particules apparaissent en limite de gaine cathodique et migrent ensuite en limite de gaine anodique sous l'action des forces de gravité et de thermophorèse. Ces particules restent piégées jusqu'à atteindre une taille suffisante pour tomber sur l'électrode de masse, en suivant les puits de potentiel créés par le système de récupération des particules (plaque trouée). L'introduction d'une faible quantité d'azote conduit tout de même à retarder de manière considérable l'apparition des particules sous la cathode, en raison probablement de l'érosion chimique créée par les ions N_2^+ du plasma et de la forte tension d'auto-polarisation qui rend ces espèces très énergétiques.

Au contraire, l'introduction d'une quantité importante d'azote au sein du mélange gazeux conduit à de très importantes modifications de la formation et du comportement des particules au sein de la décharge. A partir de 10% de N_2 , l'augmentation de la pression partielle en azote entraîne une formation de particules de plus en plus importante, conduisant à une expansion des nappes de particules en limite de gaine avec un temps d'apparition de plus en plus rapide. Ainsi, pour des plasmas riche en azote (10% CH_4 / 90% N_2), les particules apparaissent quasi-instantanément dans tout l'espace inter-électrode en quantité très importante. Elles quittent très rapidement la limite de gaine cathodique, suggérant une croissance très importante des particules, qui atteignent rapidement une taille critique nécessaire à leur dépiégeage de la limite de gaine cathodique.

Dans le cas de plasma riche en azote ($N_2 > 50\%$), deux phénomènes particuliers ont retenu notre attention :

- Tout d'abord, Nous avons mis en évidence l'apparition d'instabilités pour un mélange gazeux précis 30% CH_4 / 70% N_2 . Ces instabilités, correspondant aux mouvements collectifs de la nappe du bas, en limite de gaine anodique vers celle du haut, situées sous l'électrode R.F. permette le vidage des particules en limite de gaine cathodique vers le bas de l'enceinte et peuvent être considérée comme des interactions électrostatiques entre les deux nuages de particules qui conduisent à des instabilités électriques du plasma tant au niveau de la tension d'auto-polarisation, que du courant et de la tension fondamentale de la décharge. En ce sens, elles sont relativement différentes de celles observées dans la littérature, qui correspondent la plupart du temps à des interactions inter-particules, dont les modifications électriques qu'elles entraînent, n'apparaissent que sur les harmoniques de la tension et l'intensité de la décharge.
- Nous avons également mis en évidence l'apparition d'un phénomène de multi-génération de particules, dont le phénomène s'amorce pour un plasma mixte (50% CH_4 / 50% N_2), et qui devient évident pour des décharges riches en azote (90% N_2). Ce phénomène apparaît au cours des 5 premières minutes de décharge, et conduit à des modifications des caractéristiques électriques de la décharge comme la tension d'auto-polarisation négative sur la surface de la cathode, dont la valeur absolue diminue à chaque génération.

Les particules observées dans des plasmas riches en azote sont relativement dispersées en taille avec des diamètres qui peuvent être relativement importants, suggérant une croissance rapide des particules par dépôt. La surface des particules, relativement lisse pour des plasmas pauvre en azote devient poreuse et craquelées, confirmant l'hypothèse d'une croissance rapide de type colonnaire voire dendritique et suggérant une modification relativement importante de la structure des particules. Ce type de surface est responsable de l'augmentation de l'oxygène à la remise à l'air du réacteur et observée à la surface des poudres par XPS.

La caractérisation chimique des particules synthétisées dans différents mélanges gazeux CH_4/N_2 ont fournit également des résultats prometteurs en ce qui concerne l'incorporation d'azote au sein de la structure carbonées des particules. Nous avons réussi à obtenir un taux d'azote incorporé dans les particules de l'ordre de 40% alors qu'il ne dépasse pas 23% dans les dépôts. La présence d'azote est mise en évidence par la présence et l'émergence de différentes liaisons dans le spectre infrarouge des particules dans la gamme spectrale d'étude comprise entre 700 et 3600 cm^{-1} :

- Liaisons NH (modes d'élongation vers $3000\text{-}3500$ et de déformation à 1640 cm^{-1}).
- Liaisons nitriles $\text{-C}\equiv\text{N}$ et isonitriles $\text{-N}\equiv\text{C}^+$ dans la région $2100\text{-}2300 \text{ cm}^{-1}$.
- Liaisons CN dans la zone $1000\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ (C-N et C=N).

Les résultats obtenus ont également mis en évidence l'effet non négligeable de l'incorporation d'azote sur l'état d'hybridation des atomes de carbone, qui révèle, comme dans la littérature une augmentation non négligeable des contributions sp^2 du carbone observées en infrarouge et confirmées par XPS. Nous notons particulièrement l'émergence des liaisons $\text{sp}^2 \text{ C}=\text{C}$ et $\text{sp}^2 \text{ C}=\text{N}$.

Les résultats de Spectroscopie d'Emission Optique (O.E.S.) obtenues pour des décharges riches en azote nous permettent de penser que ce sont les ions N_2^+ qui, attirés par la charge négative à des particules vont se recombinaer à leur surface avec les atomes de carbone au cours de la phase de dépôt, et conduire à l'incorporation d'azote au sein de la structure chimique des particules avec émission de radicaux CN. Ce phénomène conduit à une consommation d'ions N_2^+ et une augmentation des radicaux CN en limite de gaine cathodique au cours des phases de formation de particules.

Aux vues de ces résultats, de nombreuses perspectives sont possibles :

- Tenter d'affiner notre compréhension sur les processus de nucléation et de formation des particules dans ce type de décharge, avec l'utilisation de techniques de caractérisation du plasma plus appropriées comme par exemple la spectroscopie de masse afin de suivre l'évolution des espèces neutres du plasma.

-
- Comprendre plus précisément les phénomènes de multi-génération particulaire pour des plasmas riche en azote. Des études dans des décharges 90% CH₄/10% N₂ sont actuellement en cours afin d'étudier l'influence de la puissance RF sur l'apparition de ces multiples générations avec des premiers résultats très prometteurs.
 - Affiner l'élaboration des particules de nitrure de carbone, en partant des conditions expérimentales les plus favorables, afin d'incorporer une quantité encore plus importante d'azote. La forte incorporation d'azote dans les particules laisse espérer des propriétés relativement intéressante, et notamment une probable forte photoluminescence, dont les mesures sont actuellement à l'étude.

ANALYSES ET COMPORTEMENTS DES PARTICULES CREEES DANS UN PLASMA RADIOFREQUENCE BASSE PRESSION EN MELANGE METHANE/AZOTE.

Ce travail de thèse porte sur la synthèse et la caractérisation de poudres dans les plasmas radiofréquence basse pression de méthane et méthane-azote. Nous avons étudié le rôle du pourcentage d'azote dans le mélange gazeux sur la formation et la structure chimique des particules carbonées. Nous avons analysé l'influence du comportement des particules sur les caractéristiques électriques du plasma.

Alors que l'incorporation d'une faible quantité d'azote au sein d'un plasma de méthane retarde la formation des particules sans modifier leur comportement au sein de la décharge, une plus grande incorporation d'azote ($[N_2] > 30\%$) favorise la création des particules, modifie leur comportement au sein de la décharge et conduit à un phénomène de multi-génération pour les plasmas les plus riches en azote ($[N_2] > 70\%$). Pour un mélange gazeux particulier de $30\%CH_4/70\%N_2$, nous avons aussi mis en évidence la présence d'instabilités macroscopiques correspondant à un phénomène d'interactions électrostatiques entre les nuages de particules en limite de gaine cathodique et anodique. Les phénomènes de multi-génération et d'instabilités ont été corrélés avec les variations des caractéristiques électriques du plasma.

Différentes techniques d'analyses (MEB, IRTF, XPS, EDAX) sont utilisées pour mettre en évidence les modifications de la taille, de la morphologie et de la composition chimique des particules. Ces analyses nous ont permis de mettre en évidence l'émergence de liaisons azotées CN (simples, doubles et triples) et NH. Pour des mélanges $10\%CH_4/90\%N_2$ nous avons mesuré un rapport N/C proche de 0,5. Cette forte incorporation d'azote entraîne une graphitisation de la structure des particules.

Mots-Clés : Plasmas poussiéreux R.F., Décharge CH_4/N_2 , Nitrure de carbone, Spectroscopie Infrarouge, Spectroscopie de Photoélectron X.

CARACTERISATION AND BEHAVIOUR OF PARTICLES GREATED IN RADIOFREQUENCY LOW PRESSURE PLASMA WITH CH_4/N_2 GAS MIXTURES.

In this work, the generation and characterization of particles in methane and methane-nitrogen radiofrequency discharges have been studied in order to understand the effect of nitrogen incorporation within the gas mixture onto the formation and the chemical structure of the carbonaceous particles. We have also analyzed the nitrogen effect of the particle behaviour on the electric characteristics of plasma.

Whereas the incorporation of a small quantity of nitrogen within a methane plasma delays the particle formation without modifying their behaviour within the discharge, a greater incorporation of nitrogen ($[N_2] > 30\%$) enhances the particle synthesis, modifies their behaviour within the discharge and leads to a multi-generation phenomenon for nitrogen-rich plasmas ($[N_2] > 70\%$). For a particular gas mixture of $30\% CH_4 / 70\% N_2$, we also put in evidence the presence of macroscopic instabilities corresponding to a phenomenon of electrostatic interactions between the two particle clouds at the cathodic and anodic sheath boundaries. These phenomena of multi-generations and instabilities were correlated with the variations of the electric characteristics of the discharge.

Various characterization methods (SEM, FTIR, XPS, EDAX) are used to evidence the size modifications, the morphology and the chemical composition of the particles. These analyses show the emergence of nitrogenized bonds CN (simple, double and triple) and NH ones. For $10\% CH_4 / 90\% N_2$ mixtures, we measured a N/C ratio close to 0,5. The increase of the nitrogen percentage also involves a graphitization of the particle chemical structure.

Key-Words : Dusty plasma, Radiofrequency CH_4/N_2 discharge, Carbon Nitride, Infrared spectroscopy, X-Ray Photoelectron Spectroscopy

DISCIPLINE : Physique des plasmas

**LASEP (Laboratoire d'Analyse Spectroscopique et d'Energétique des Plasmas)
UPRES EA 3269**

Rue Gaston Berger – BP 4043, 18028 Bourges Cedex, France.