



**HAL**  
open science

# Membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H déposées par CVD-plasma. Tamis moléculaire pour la perméation de l'hélium

Wassim Kafrouni

► **To cite this version:**

Wassim Kafrouni. Membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H déposées par CVD-plasma. Tamis moléculaire pour la perméation de l'hélium. Matériaux. Université Montpellier 2, 2009. Français. NNT : . tel-00466225

**HAL Id: tel-00466225**

**<https://theses.hal.science/tel-00466225>**

Submitted on 23 Mar 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.

ACADEMIE DE MONTPELLIER

**UNIVERSITE MONTPELLIER 2**  
« SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC »

**THESE**

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Montpellier 2

**Discipline :** Chimie des Matériaux

**Ecole Doctorale :** Sciences Chimiques

---

***Membranes  $\alpha$ -SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H déposées par CVD-plasma  
Tamis moléculaire pour la perméation de l'hélium***

---

Présentée et soutenue publiquement  
par

**Wassim KAFROUNI**

Le 12 juin 2009 devant le jury composé de

Rapporteurs : **M. Philippe MIELE**, Professeur à l'UCBL Villeurbanne, Directeur du LMI.  
**M. Constantin VAHLAS**, Directeur de Recherche au CNRS, CIRIMAT, Toulouse

Directeur de thèse : **M. Vincent ROUESSAC**, Chargé de Recherche au CNRS, IEM, Montpellier

Co-directeur de thèse : **Mme Anne JULBE**, Directeur de Recherche au CNRS, IEM, Montpellier

Examineurs : **M. Jean DURAND**, Directeur de Recherche Emérite au CNRS, IEM, Montpellier  
**M. Laurent THOMAS**, Professeur à l'UPVD, Perpignan, Laboratoire PROMES.

Thèse préparée à l'Institut Européen des Membranes  
Université Montpellier 2



## Remerciements

Ce travail de thèse à été effectué à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier (IEM « UMR5635 ») sous la direction de Monsieur Vincent Rouessac (Chargé de Recherche CNRS) et la codirection de Madame Anne Julbe (Directeur de Recherche CNRS) à qui je tiens à exprimer toute ma reconnaissance pour leur soutien et l'intérêt qu'ils ont constamment manifesté pour mon travail et pour la confiance et l'indépendance qu'ils ont su m'accorder durant la période de ma thèse.

Je remercie sincèrement Monsieur Jean Durand (Directeur de Recherche CNRS) pour ses conseils avisés qui m'ont beaucoup aidé à m'orienter dans la bonne direction durant des travaux expérimentaux, ainsi que pour son enthousiasme et l'intérêt qu'il a manifesté pour mon travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude, à ces trois personnes. Sans eux, je n'aurai jamais continué ma thèse.

Je voudrais remercier, Monsieur Philippe Miele (Professeur à l'Université Lyon I) et Monsieur Constantin Vahlas (Directeur de Recherche CNRS Toulouse) d'avoir accepté de juger ce travail ainsi que Monsieur Laurent Thomas (Professeur à l'université de Perpignan) de participer à ce jury.

Je voudrais remercier aussi, Messieurs Didier Cot (MEB), Eddy Petit (IRTF), Nathalie Masquelez (ATG), Arie Van Der Lee (RX), et Eric Beche du laboratoire PROMES ODEILLO (analyses XPS), pour leur participation à ce travail, ainsi que tout le personnel de l'IEM, chercheurs, techniciens et administratifs.

Enfin je voudrais remercier ma famille et ma femme pour leur soutien tout au long de la période de ma thèse.



<b>Introduction générale</b>	<b>9</b>
<b>Partie A : bibliographie</b>	<b>13</b>
<b>Chapitre I : Les membranes de séparation d'hydrogène</b>	<b>14</b>
I.1. Définitions : Perméance, perméabilité et sélectivité	15
I.2. Mécanismes de séparation gazeuse	16
I.2.1. Mécanismes de séparation dans les membranes denses.	16
I.2.2. Mécanismes de séparation dans les membranes poreuses	17
I.2.2.a. L'écoulement visqueux	17
I.2.2.b. La diffusion de Knudsen	18
I.2.2.c. Le flux de transition	18
I.2.2.d. La diffusion en surface	19
I.2.2.e. La diffusion microporeuse ou configurationnelle	19
I.3. Les différents types de membranes sélectives à l'hydrogène	20
I.3.1. Membranes polymères pour la séparation de l'hydrogène	20
I.3.2. Membranes métalliques pour la séparation de l'hydrogène	21
I.3.3. Membranes de carbone pour la séparation de l'hydrogène	24
I.3.4. Membranes céramiques pour la séparation d'hydrogène	25
I.4. Les membranes de silice SiO <sub>2</sub>	26
I.4.1. Méthodes de synthèse des membranes à base de silice amorphe	26
I.4.2. Supports des membranes inorganiques	30
I.4.3. Perméabilité et sélectivité des membranes à base de silice	32
I.4.4. Stabilité thermique des membranes de silice en présence de vapeur d'eau	35
Références	38
<b>Chapitre II : La technique PECVD : Dépôt de couches minces par plasma</b>	<b>46</b>
II.1. Définition d'un plasma	46
II.2. Grandeurs caractéristiques	46
II.3. Plasma froid	47
II.3.1. Réactions au sein d'un plasma froid	48
II.3.2. Interactions entre un plasma froid et un substrat	49
II.4. Procédé de dépôt par plasma	50
II.4.1. Principe de dépôt par plasma	50
II.4.2. Mécanisme de dépôt par plasma	50
II.4.3. Rôle des interactions surface/plasma	51
II.5. Les paramètres influençant les propriétés physico-chimiques des dépôts	52
II.5.1. Choix du précurseur	52
II.5.2. Géométrie du réacteur	53
II.5.3. Fréquence excitatrice	53
II.5.4. Température du substrat	53
II.5.5. Pression dans le réacteur	54
II.5.6. Paramètre composite de Yasuda W/FM	54
II.6. Propriétés spécifiques et applications des dépôts plasma	55
Références	57
<b>Chapitre III : Membranes plasma pour la séparation gazeuse</b>	<b>58</b>
III.1. Les membranes siloxanes plasma	58
III.2. Les membranes fluorées	60
III.3. Les membranes mixtes (polysiloxanes-fluorés)	61
III.4. Les membranes plasma a-SiC <sub>x</sub> :H	61
III.5. Paramètres influençant les performances des membranes plasma	62
III.5.1. Influence de l'épaisseur de la membrane	62
III.5.2. Influence des conditions d'élaborations	62
III.6. Conclusion	63
Références	64
<b>Partie B : Synthèse par PECVD et caractérisation structurale des membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H</b>	<b>67</b>
Introduction	68
<b>Chapitre I : Elaboration des films de a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H par PECVD</b>	<b>69</b>

I.1. Nature du précurseur organosilicié _____	69
I.2. Les supports utilisés _____	70
I.3. Configuration du réacteur plasma _____	71
I.4. Mode opératoire _____	72
I.4.1. Protocole expérimental _____	72
I.4.2. Conditions de dépôt _____	72
I.5. Conclusion _____	73
<b>Chapitre II : Techniques de caractérisation et protocoles opératoires _____</b>	<b>74</b>
II.1. Techniques de caractérisation microstructurales _____	74
II.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB), couplée à l'EDX _____	74
II.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) _____	75
II.1.3. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) _____	76
II.2. Techniques de caractérisation des propriétés physicochimiques des films _____	77
II.2.1. Ellipsométrie _____	77
II.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) _____	77
II.2.3. Angle de goutte _____	78
II.3. Techniques de caractérisation du transport de gaz et de vapeur à travers les membranes _____	79
II.3.1. Microbalance à quartz (QCM) _____	79
II.3.2. Perméation de gaz _____	82
<b>Chapitre III : Caractérisation des films a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H _____</b>	<b>87</b>
III.1. Caractérisations microstructurales et chimiques des couches a-SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> :H _____	87
III.1.1. Morphologie des dépôts _____	87
III.1.2. Cinétique de croissance des dépôts _____	88
III.1.3. Structure des précurseurs et microstructure des dépôts dérivés _____	91
III.1.4. Composition chimique des dépôts _____	103
III.1.5. Analyse XPS _____	105
III.2. Caractérisation des propriétés des films a-SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> :H _____	108
III.2.1. Evolution de l'indice de réfraction en fonction de 1/X et de P _____	108
III.2.2. Evaluation de la densité des films a-SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> :H en fonction de la puissance P et de 1/X. _____	110
III.2.3. Evaluation du caractère hydrophile/hydrophobe des films minces de a-SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> :H en fonction de la puissance P et de 1/X. _____	111
III.2.4. Stabilité thermique _____	112
III.3. Conclusion _____	115
<b>Partie C : Propriétés de transport des gaz dans les membranes plasma a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H _____</b>	<b>121</b>
<b>Chapitre I : Propriétés de sorption dans les matériaux plasma a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H _____</b>	<b>123</b>
I.1. Propriétés de sorption dans les matériaux a-SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> :H _____	123
I.2. Coefficient de solubilité _____	125
I.3. Sélectivité de solubilité _____	126
I.4. Effet de la nature de fluides sur les propriétés de sorption. _____	127
I.5. Effet de la température sur les propriétés de sorption. _____	128
<b>Chapitre II : Perméabilité et sélectivité des membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H obtenues par PECVD _____</b>	<b>129</b>
II.1. Transport gazeux à travers le support d'alumine $\gamma$ _____	129
II.2. Perméance de He et N <sub>2</sub> à travers les membranes a-SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> :H _____	130
II.3. Influence des paramètres plasma sur la perméance des gaz _____	134
II.4. Evolution du transport de gaz à travers les membranes a-SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> :H en fonction de la température jusqu'à 300°C _____	135
II.5. Effet de l'épaisseur des membranes sur leurs performances pour le transport de gaz _____	137
II.6. Reproductibilité de synthèse des membranes _____	138
II.7. Stabilité thermique et hydrothermale des membranes PECVD de carbonitride de silicium _____	139
II.8. Situation de nos résultats par rapport à la littérature _____	142
<b>Conclusion générale _____</b>	<b>147</b>



**Introduction Générale**



---

## Introduction générale

Les besoins actuels en hydrogène sont en constante augmentation. Issu du raffinage du pétrole, et des industries pétrochimiques, il est utilisé dans les nouvelles applications liées à l'énergie telles que les piles à combustible. Ceci explique l'intensité des recherches ciblant des méthodes de production (électrolyse de l'eau, réformage du gaz naturel ou d'hydrocarbures liquides, gazéification du charbon ou de la biomasse...), de stockage, de séparation et de purification de H<sub>2</sub>. Dans le cadre de la purification, les procédés membranaires sont considérés comme des technologies parmi les plus prometteuses. Les membranes métalliques denses à base de palladium sont les plus sélectives, bien que leur résistance à la corrosion par les composés soufrés soit limitée et leur coût prohibitif. D'un autre côté, les membranes microporeuses à base de carbone ne sont pas utilisables en milieu oxydant et celles à base de silice, bien que très compétitives, présentent une stabilité médiocre en présence de vapeur d'eau.

Aujourd'hui un travail considérable est mené au niveau international pour améliorer la rentabilité des procédés membranaires de séparation de gaz existants, notamment ceux permettant une extraction sélective de l'hydrogène. Une grande partie de ces travaux est consacrée à la mise au point de membranes présentant à la fois des perméabilités et des sélectivités élevées mais aussi une bonne stabilité et reproductibilité à des coûts non prohibitifs.

Dans ce travail, notre objectif est de synthétiser un nouveau matériau membranaire de type a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H, qui présente un bon compromis perméabilité/sélectivité à l'hydrogène ainsi qu'une meilleure stabilité chimique et thermique que les matériaux membranaires étudiés actuellement. Pour des problèmes de sécurité, l'hydrogène a été remplacé par l'hélium pour les études de perméation de gaz. En effet, l'hélium et l'hydrogène ayant des diamètres cinétiques très proches ( $\varnothing_{\text{He}} = 0,26\text{nm}$  ;  $\varnothing_{\text{H}_2} = 0,289\text{ nm}$ ), l'effet de tamisage moléculaire recherché devrait être comparable.

Le procédé PECVD (Dépôt chimique en phase gazeuse assisté par plasma) nous paraît être véritablement une technique de choix pour l'élaboration d'un matériau membranaire répondant à nos exigences. Ce procédé de synthèse permet en effet de déposer à la surface de substrats des couches très minces, réticulées, quasi-denses et sans défaut. Les membranes ainsi synthétisées sont constituées d'un réseau tridimensionnel très serré qui leur confère un

très bon pouvoir séparateur. L'extrême finesse de ces membranes leur assure en outre une forte perméabilité.

L'ensemble des travaux publiés dans la littérature concernant les propriétés perméatives des matériaux plasma mettent en évidence de réelles potentialités pour une utilisation rentable de ces membranes dans les procédés industriels. Ces travaux sont cependant encore peu nombreux et restent limités dans leur champ d'investigation.

La méthode de préparation par PECVD présente justement l'avantage de permettre la préparation d'une large gamme de matériaux de structures et propriétés de transports variées selon la nature du monomère et les conditions d'élaboration choisies. Nous nous proposons dans cette étude d'explorer de façon optimale la large gamme de possibilités qu'offre la technique de synthèse PECVD dans le but d'établir des corrélations entre les propriétés de transport gazeux, les propriétés structurales et les conditions d'élaboration des matériaux membranaires.

La première partie de cette thèse présente (chapitre I) les différents types de membranes utilisées pour la séparation de l'hydrogène, leurs avantages ainsi que leurs inconvénients, les techniques de synthèses de ces membranes et les mécanismes qui influencent le transport à travers les membranes. Le chapitre II, donne un aperçu sur la technique PECVD, ainsi que sur les différents paramètres qui peuvent influencer la nature du dépôt. Dans le troisième chapitre de cette partie, une étude bibliographique sur les différents types de membranes utilisées pour la séparation de gaz et synthétisées par plasma est résumée.

La synthèse et la caractérisation des matériaux membranaires font l'objet de la seconde partie de ce travail. Le chapitre I décrit la synthèse par PECVD d'une large gamme de matériaux en faisant varier les conditions d'élaboration. L'utilisation d'une grande variété de techniques de caractérisation décrites dans le chapitre II, nous a permis de caractériser très précisément ces matériaux en termes de nature chimique, de composition, de microstructure, de cinétique de croissance, de densité, et de stabilité (chapitre III). L'objectif principal de cette partie est d'établir des corrélations entre les conditions d'élaboration et les propriétés structurales des matériaux PECVD obtenus.

La troisième partie de ce travail concerne l'étude des membranes PECVD préparées pour le transfert des gaz (hélium et azote), Nous avons procédé non seulement à des tests de perméation classiques (chapitre II), pour la détermination des propriétés de perméabilité des matériaux, mais également à des tests de sorption de gaz (chapitre I). Le principal objectif de cette troisième partie est de corréliser les propriétés de transport gazeux des membranes plasma à leurs caractéristiques structurales et à leurs conditions de synthèse.





---

**Partie A : bibliographie**

## Chapitre I : Les membranes de séparation d'hydrogène

Le tarissement progressif des énergies fossiles et l'accroissement des émissions de CO<sub>2</sub> imposent le recours à de nouvelles sources d'énergie. Dans ce contexte, l'hydrogène représente un vecteur énergétique d'avenir.

C'est à partir des années 1970 que les chercheurs ont commencé à multiplier leurs efforts pour trouver et améliorer les moyens de produire de l'hydrogène. Ce dernier peut être produit à partir de diverses ressources fossiles ou renouvelables. Parmi les méthodes de production on citera notamment : l'électrolyse de l'eau, le réformage de gaz naturel ou d'hydrocarbures liquides et la gazéification de charbon [1]. Actuellement, le vaporéformage des hydrocarbures notamment du gaz naturel, est une technologie établie pour générer de l'hydrogène et fournit près de la moitié de la demande mondiale. D'autres ressources sont actuellement considérées comme la biomasse, provenant de l'exploitation des produits de l'agriculture, des forêts, des algues (bio photolyse), qui permettent également la production du gaz de synthèse (CO, H<sub>2</sub>) [2].

Certaines applications nécessitent une purification poussée de l'hydrogène : le CO est un poison pour le platine des électrodes des piles à combustibles PEM, les composés soufrés sont des poisons pour les catalyseurs de la réaction de Fischer Tropsch. La séparation de l'hydrogène du dioxyde de carbone et des autres sous-produits issus du réformage des hydrocarbures ou de la réaction de Water Gas Shift est traitée industriellement soit par un procédé d'adsorption avec modulation de pression (Pressure Swing Adsorption PSA) [3], soit par distillation cryogénique et par adsorption gaz-liquide [4]. Cependant ces procédés ont besoin d'une quantité considérable d'énergie [5], c'est pourquoi les procédés membranaires pour la séparation et la purification d'hydrogène bénéficient d'une attention croissante en tant que procédés alternatifs à ces techniques.

## **I.1. Définitions : Perméance, perméabilité et sélectivité**

Les performances séparatrices d'une membrane sont déterminées par sa capacité à transporter le plus rapidement possible une quantité maximale de gaz, et par sa capacité à séparer le plus efficacement possible les différents gaz d'un mélange. Ces deux critères étant généralement antagonistes, une membrane est d'autant plus performante qu'elle présente le meilleur compromis flux/pouvoir séparateur. Les performances d'une membrane de séparation de gaz dépendent [6] de la nature du matériau constituant la couche sélective, mais aussi des conditions de mise en œuvre du matériau membranaire. Il est en effet important que la membrane présente :

- Une couche sélective de faible épaisseur pour avoir un flux spécifique de gaz acceptable pour l'industrie.
- Une bonne résistance mécanique permettant d'appliquer une différence de pression amont-aval importante.
- La plus grande surface possible de membrane par unité de volume

Le transport d'un gaz A au travers de la membrane peut être exprimé en terme de flux  $F_A$  (quantité de matière passant au travers de la membrane par unité de surface de membrane et par unité de temps ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )). Expérimentalement, le flux est calculé à partir du débit molaire de gaz A ( $\text{mol.s}^{-1}$ ) dans le compartiment correspondant au perméat.

Le flux normalisé par unité de pression ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ) est appelé « perméance »  $\Pi_A$  selon la relation (1). La perméance peut être elle-même normalisée par unité d'épaisseur (m) et correspondra à la perméabilité  $P_{eA}$  ( $\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ). Cette dernière ne pourra être calculée que si l'épaisseur de la couche séparatrice est connue.

$$F_A = \Pi_A (p_{A,\text{amont}} - p_{A,\text{aval}}) = \frac{P_{eA}}{L} (p_{A,\text{amont}} - p_{A,\text{aval}}) \quad (1)$$

$F_A$  : flux du gaz A ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

$\Pi_A$  : perméance du gaz A ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ).

$P_{eA}$  : perméabilité de la membrane pour le gaz A ( $\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ).

$L$  : épaisseur de la membrane (m).

$p_{A,\text{amont}}$  et  $p_{A,\text{aval}}$  : pressions partielles du gaz A en amont et en aval de la membrane, respectivement (Pa).

L'aptitude d'une membrane à séparer les constituants d'un mélange gazeux est décrite par la sélectivité  $\alpha$ . Dans le cas des gaz purs (gaz A et B), la sélectivité idéale  $\alpha^*_{A/B}$  est définie par le rapport des perméabilités  $P_e(A)$  et  $P_e(B)$  :

$$\alpha_{A/B}^* = \frac{P_e(A)}{P_e(B)} = \frac{\Pi_A}{\Pi_B} \quad (2)$$

Pour les mélanges gazeux, la sélectivité  $\alpha_{A/B}$ , appelée aussi facteur de séparation, correspond au rapport des fractions molaires des deux gaz A et B dans le perméat et dans l'alimentation :

$$\alpha_{A/B} = \frac{\left( \frac{x_A}{x_B} \right)_{\text{perméat}}}{\left( \frac{x_A}{x_B} \right)_{\text{a lim}}} \quad (3)$$

Dans le cas d'un mélange d'alimentation équimolaire ( $x_A = x_B = 0,5$ ), le facteur de séparation  $\alpha_{A/B}$  correspond au rapport des flux molaires après simplification.

## **I.2. Mécanismes de séparation gazeuse**

Il existe deux familles de mécanismes de séparation de gaz, selon le type de membrane utilisée. Les mécanismes de transport de gaz sont en effet différents selon que les membranes sont denses ou poreuses.

### **I.2.1. Mécanismes de séparation dans les membranes denses.**

Le passage des molécules dans les membranes denses ne s'effectue pas à partir de chemins continus (comme dans les matériaux poreux), mais par sauts transitoires des espèces dans le matériau membranaire sous l'effet de l'agitation thermique du réseau qui crée à un endroit et un moment donnés, un site de passage possible pour le pénétrant [7].

Il est généralement admis que les gaz traversent les membranes denses polymères ou métalliques par un processus de « dissolution-diffusion » [8]. L'application d'un gradient de potentiel chimique (pression partielle) entre les faces amont et aval de la membrane provoque les phénomènes successifs suivants :

- Adsorption du gaz à la surface de la membrane.
- Dissolution et diffusion du gaz dans le matériau membranaire (polymère ou métallique).
- Désorption du gaz de l'autre côté de la membrane.
- Dans le cas des membranes métalliques et céramiques denses les molécules d'hydrogène et d'oxygène doivent être dissociés après l'étape d'adsorption, puis

recombinés en H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> moléculaires après avoir diffusé dans le matériau membranaire.

La plupart du temps, l'étape de diffusion est la plus lente des trois étapes, elle est donc cinétiquement déterminante, sauf dans le cas des membranes très minces. Au contraire, les étapes d'adsorption et de désorption sont si rapides que l'on peut pratiquement considérer qu'un équilibre s'établit au niveau de chacune des deux interfaces opposées qui limitent la membrane. Dans le cas des membranes très minces, les étapes d'adsorption et désorption peuvent devenir limitantes et doivent être optimisées en augmentant la surface d'échange [9].

### I.2.2. Mécanismes de séparation dans les membranes poreuses [10]

Les propriétés d'écoulement gazeux dans un milieu poreux dépendent du rapport entre le nombre de collisions molécule-molécule et celui des collisions molécule-paroi.

Le nombre de Knudsen  $K_n$  est un paramètre indicatif des différentes zones de ce rapport. Sa valeur est définie par :

$$K_n = \frac{\lambda}{\phi_p} \quad (4)$$

Avec  $\lambda$  le parcours moyen des molécules de gaz considérées et  $\phi_p$  le diamètre de pores (le plus souvent le diamètre hydraulique).

L'ordre de grandeur de  $K_n$  permet de distinguer trois régimes:

- $K_n \ll 1$ , correspond à un écoulement visqueux.
- $K_n \gg 1$ , correspond à la diffusion de Knudsen.
- $K_n \approx 1$ , correspond à un flux de transition.

#### I.2.2.a. L'écoulement visqueux

Dans le cas où  $K_n \ll 1$ , la loi de Hagen-Poiseuille décrit le flux d'un gaz à travers une membrane idéale constituée de longs pores cylindriques perpendiculaires à la surface :

$$F_v = -\frac{P \cdot r^2}{8\eta} \frac{dC}{dz} \quad (5)$$

En supposant une diminution linéaire de la concentration  $C$  dans l'épaisseur de la membrane et en tenant compte de la porosité ( $\varepsilon$ ) et de la tortuosité ( $\tau$ ), la perméance  $\Pi_v$  s'écrit :

$$\Pi_v = \frac{\varepsilon}{8\eta\tau} \frac{r^2}{RTL} \Delta P_m \quad (6)$$

$\varepsilon$  : porosité de surface.

$P_m$  : pression moyenne (Pa).

$L$  : épaisseur de la membrane (m).

$r$  : rayon moyen des pores (m).

$\eta$  : viscosité du gaz (Pa.s)

$\tau$  : tortuosité

Bien que les hypothèses ci-dessus impliquent que le système ne soit pas tortueux (pores supposés cylindriques), un facteur de tortuosité ( $\tau$ ) est inséré dans l'équation (6) pour tenir compte de la complexité de la texture poreuse.

### I.2.2.b. La diffusion de Knudsen

En appliquant les mêmes hypothèses que précédemment dans le cas où  $K_n \gg 1$ , l'expression du flux de Knudsen s'écrit :

$$F_k = -\frac{2}{3} \cdot v \cdot r \frac{dC}{dz} \quad (7)$$

En remplaçant, la concentration par la pression et en introduisant l'expression de la vitesse ( $v$ ), la perméance de Knudsen devient :

$$\Pi_k = \left( \frac{2\varepsilon \cdot r}{3\tau\theta_k L} \right) \times \sqrt{\frac{8}{\pi RMT}} \quad (8)$$

Le paramètre  $\theta_k$  est un coefficient de "dureté" de parois qui rend compte de la façon dont la molécule de gaz « rebondit » sur la paroi.

### I.2.2.c. Le flux de transition

Quand  $K_n$  est voisin de 1, la diffusion de Knudsen et l'écoulement visqueux jouent un rôle dans le transport. Il est généralement admis que l'addition des deux flux ( $F = F_v + F_k$ ) est une bonne approximation pour décrire quantitativement le transport d'un gaz pur. La perméance totale s'écrit  $\Pi = \Pi_v + \Pi_k$

$$\Pi = \frac{\varepsilon r^2}{8\eta\tau RTL} \Delta P + \frac{2\varepsilon r}{3\tau\theta_k L} \sqrt{\frac{8}{\pi RMT}} \quad (9)$$

Il est à noter que cette somme n'est pas toujours strictement applicable. En effet, Knudsen a démontré, dans le cas de longs pores cylindriques, l'existence d'un autre flux dit « flux de glissement ». Cependant, dans le cas de réseaux poreux tortueux, l'existence de ce régime est controversée.

#### I.2.2.d. La diffusion en surface

La diffusion en surface peut avoir lieu en parallèle avec la diffusion de Knudsen. Dans ce mécanisme les molécules du gaz sont adsorbées sur les parois des pores et migrent tout le long de la surface. La diffusion en surface augmente la perméabilité du gaz adsorbé. En même temps, le diamètre efficace des pores diminue, par conséquent le transport du gaz non adsorbé est réduit et la sélectivité augmente. Ce mécanisme de diffusion en surface ne fonctionne qu'à des températures et diamètres de pores bien définis. Le modèle le plus employé pour quantifier ce mécanisme est le Random Walk Model basé sur la loi de Fick. Pour de faibles concentrations en surface, la perméance d'un gaz pur s'écrit :

$$\Pi_s = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot D_s}{\tau \cdot r \cdot A_0 \cdot L \cdot N} \frac{\delta_{xs}}{\delta p} \quad (10)$$

$D_s$  : Coefficient de diffusion en surface ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$\delta_{xs}$  : % de surface occupée

$A_0$  : surface occupée par molécule ( $\text{m}^2 \cdot \text{molécules}^{-1}$ )

$N$  : nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23}$  molécules. $\text{mol}^{-1}$ )

$\delta p$  : variation de pression (Pa)

#### I.2.2.e. La diffusion microporeuse ou configurationnelle

Dans les matériaux microporeux, les molécules de gaz se déplacent entre des sites d'adsorption par translation, en essayant de franchir la barrière énergétique imposée par la structure et la dimension des pores. A l'état gazeux, les molécules se déplacent avec un libre parcours moyen de l'ordre du diamètre des pores comme pour la diffusion de Knudsen d'où le nom de diffusion par translation de gaz ou diffusion de type Knudsen activée. L'équation exprimant la perméance d'un gaz dans le cas d'un régime de diffusion microporeux à travers une série de constriction est similaire à l'équation décrivant la perméance de Knudsen mais avec un facteur relatif à l'énergie d'activation de translation  $E_a$  [11] :

$$\Pi_m = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon.r}{\tau.\theta_k.L} \sqrt{\frac{8}{\pi RTM}} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

En résumé de ce paragraphe, nous pouvons dire que les phénomènes de transport dans les membranes notamment microporeuses sont complexes et résultent généralement de l'association de plusieurs mécanismes.

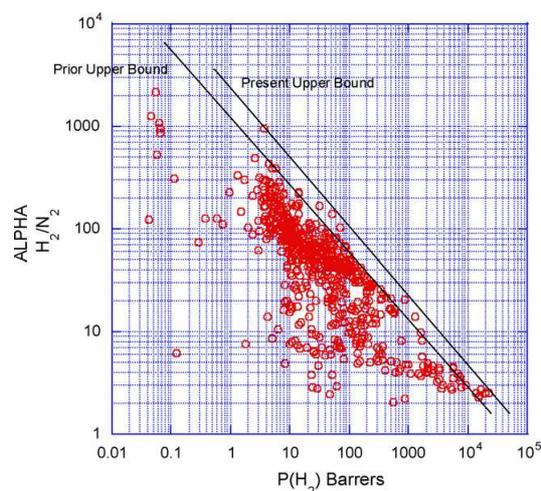
### **I.3. Les différents types de membranes sélectives à l'hydrogène**

Les membranes étudiées pour la séparation de l'hydrogène peuvent être groupées en quatre familles de matériaux : polymères, métaux, carbones et céramiques.

#### **I.3.1. Membranes polymères pour la séparation de l'hydrogène [12]**

Deux types de membranes polymères sont étudiés pour la séparation de l'hydrogène:

-Les membranes permsélectives à l'hydrogène, qui laissent passer l'hydrogène d'un mélange et retiennent les autres composants. Le mécanisme de séparation étant basé sur la dissolution-diffusion, les travaux de recherche sur ces membranes consistent à exploiter la grande diffusion de l'hydrogène due à sa petite taille et à limiter les effets de sa faible solubilité liée à sa faible température critique par rapport à d'autres gaz. La figure I.1 présente l'évolution de la sélectivité  $H_2/N_2$  en fonction de la perméabilité pour une large gamme de membranes polymères.



**Fig.I.1. Evolution de la sélectivité  $H_2/N_2$  en fonction de la perméabilité pour une série de membranes polymères. (La limite supérieure (upper-bound limit) a été définie par Robeson en 2008 [13]) (1 barrer =  $3,348 \times 10^{-16} \text{ mol.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ).**

-Les membranes retenant l'hydrogène laissent passer préférentiellement les autres composantes du mélange. Cette approche est parfois intéressante pour extraire un contaminant à travers la membrane. Par exemple, dans le cas d'un mélange  $H_2/CO_2$  où le  $CO_2$  est minoritaire il sera préférable d'extraire le  $CO_2$  à travers la membrane. Pour réaliser ce type de membrane, il faut utiliser des polymères peu sélectifs par diffusion tels que les polymères (caoutchouteux) comme le polydiméthylsilane (PDMS). La grande mobilité des chaînes favorise la diffusion de tout les pénétrants, mais les grosses molécules bénéficient plus de cet augmentation que les petites ce qui entraîne une diminution de la sélectivité de diffusion. L'incorporation de groupes polaires tels que le poly(propylène oxyde) et le poly(éther oxyde), est une stratégie intéressante pour favoriser le transfert des molécules polaires comme le  $CO_2$ .

### **I.3.2. Membranes métalliques pour la séparation de l'hydrogène**

Le principe de la purification par membrane métallique, repose sur l'affinité pour l'hydrogène pour certains métaux tels que ceux du groupe V (tantale, niobium, vanadium) ou bien le palladium et ses alliages (Pd - Ag, Pd - Cu). La diffusion de l'hydrogène dans ces métaux est très sélective et devient importante à des températures situées dans la gamme 300-700°C.

Le transport de l'hydrogène à travers les membranes métalliques est généralement décrit par un mécanisme de solution/diffusion : la molécule d'hydrogène est adsorbée en surface de la membrane, se dissocie en deux atomes H, qui diffusent à travers le réseau métallique, se recombinent et la molécule  $H_2$  désorbe de l'autre côté de la membrane. Les métaux les plus appropriés pour la séparation de  $H_2$  permettent une forte solubilité de  $H_2$  et une grande perméabilité. Le tableau I.1 [14] montre quelques exemples de membranes métalliques étudiées dans la littérature et leurs performances. Les alliages métalliques sont généralement privilégiés pour améliorer les propriétés physiques des métaux purs. Le tableau I.2 [14] compare les performances de séparation pour quelques alliages.

Malgré une perméabilité dix fois inférieure à celle des métaux du groupe V, les propriétés de surface du palladium ainsi que sa résistance aux phénomènes d'oxydation en font le métal privilégié pour la séparation de l'hydrogène

**Tableau I.1 : Interactions de l'hydrogène avec les métaux purs [14]**

Metal	Composition Hydrure	Solubilité de l'hydrogène dans le métal (mol/cm <sup>3</sup> )	$\Delta H$ formation d'hydrure (kJ/mol)	Perméabilité H <sub>2</sub> à 500°C (mol.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )
Ni	Ni <sub>2</sub> H	7,3.10 <sup>-5</sup>	-6	7,8.10 <sup>-11</sup>
Cu		8.10 <sup>-7</sup>		4,9.10 <sup>-12</sup>
Pd	PdH	0,03	20	1,9.10 <sup>-8</sup>
Pt	PtH	10 <sup>-5</sup>	26	2.10 <sup>-12</sup>
V	VH <sub>3</sub>	0,05	-54	1,9.10 <sup>-7</sup>
Fe	FeH	3.10 <sup>-8</sup>	14	1,8.10 <sup>-10</sup>
Nb	NdH <sub>2</sub>	0,05	-60	1,6.10 <sup>-6</sup>
Ta	Ta <sub>2</sub> H	0,2	-78	1,3.10 <sup>-7</sup>

**Tableau I.2 : Propriétés séparatrices de certains alliages métalliques reportées dans la littérature [14]**

Matériaux Perméance (mol.m<sup>-2</sup>.Pa<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) Sélectivité (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)

VCr <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> <sup>472</sup>	1 × 10 <sup>-5</sup> to 1.3 × 10 <sup>-8</sup>	500–650
Ni <sub>3</sub> Al–6Fe <sup>473</sup>	4 × 10 <sup>-12</sup>	375
Ni <sub>3</sub> Al–Zr <sup>473</sup>	1 × 10 <sup>-12</sup>	375
V <sub>99,98</sub> Al <sub>0,02</sub> <sup>116</sup>	0.7–1.8 × 10 <sup>-9</sup>	250–400
V <sub>99,1</sub> Al <sub>0,9</sub> <sup>116</sup>	0.7–1.8 × 10 <sup>-9</sup>	250–400
V <sub>97,1</sub> Al <sub>2,9</sub> <sup>116</sup>	0.7–1.8 × 10 <sup>-9</sup>	250–400
V <sub>90,2</sub> Al <sub>9,8</sub> <sup>116</sup>	2–3 × 10 <sup>-9</sup>	250–400
V <sub>81,3</sub> Al <sub>18,7</sub> <sup>116</sup>	3.7–6 × 10 <sup>-8</sup>	250–400
V <sub>71,8</sub> Al <sub>28,2</sub> <sup>116</sup>	0.7–1.8 × 10 <sup>-9</sup>	250–400
V <sub>90</sub> Al <sub>10</sub> <sup>115</sup>	1.3–2 × 10 <sup>-7</sup>	250–400
V <sub>70</sub> Al <sub>30</sub> <sup>115</sup>	0.7–1.8 × 10 <sup>-9</sup>	250–400
V <sub>85</sub> Ni <sub>14,91</sub> Al <sub>0,09</sub> <sup>114</sup>	3–4.5 × 10 <sup>-7</sup>	250–400
V <sub>85</sub> Ni <sub>14,1</sub> Al <sub>0,9</sub> <sup>114</sup>	3–4.5 × 10 <sup>-7</sup>	250–400
V <sub>85</sub> Ni <sub>12,4</sub> Al <sub>2,6</sub> <sup>114</sup>	4–6 × 10 <sup>-7</sup>	250–400
V <sub>85</sub> Ni <sub>10,5</sub> Al <sub>4,5</sub> <sup>114</sup>	5–7 × 10 <sup>-7</sup>	250–400
Nb <sub>10</sub> Zr <sub>45</sub> Ni <sub>45</sub> <sup>473</sup>	~2.5 × 10 <sup>-8</sup>	350
Nb <sub>95</sub> Zr <sub>5</sub> <sup>474</sup>	~1.3 × 10 <sup>-7</sup>	300
Nb <sub>95</sub> Mo <sub>5</sub> <sup>475</sup>	~1.3 × 10 <sup>-7</sup>	300
Nb <sub>95</sub> Ru <sub>5</sub> <sup>475</sup>	~1.3 × 10 <sup>-7</sup>	300
Nb <sub>95</sub> Pd <sub>5</sub> <sup>475</sup>	~1.3 × 10 <sup>-7</sup>	300
Fe <sub>3</sub> Al <sup>475</sup>	0.6–1.01 × 10 <sup>-10</sup>	25
Nb <sub>29</sub> Ti <sub>31</sub> Ni <sub>40</sub> <sup>476,477</sup>	1.5–7 × 10 <sup>-9</sup>	250–400
Nb <sub>17</sub> Ti <sub>42</sub> Ni <sub>41</sub> <sup>477,478</sup>	1.1–6 × 10 <sup>-9</sup>	250–400
Nb <sub>10</sub> Ti <sub>50</sub> Ni <sub>40</sub> <sup>477,478</sup>	0.55–4.5 × 10 <sup>-9</sup>	250–400
Nb <sub>39</sub> Ti <sub>31</sub> Ni <sub>30</sub> <sup>477,478</sup>	0.3–2 × 10 <sup>-8</sup>	250–400
Nb <sub>28</sub> Ti <sub>42</sub> Ni <sub>30</sub> <sup>477,478</sup>	0.3–1 × 10 <sup>-8</sup>	250–400
Nb <sub>21</sub> Ti <sub>50</sub> Ni <sub>29</sub> <sup>477,478</sup>	0.09–2 × 10 <sup>-8</sup>	250–400
V <sub>90</sub> Ti <sub>10</sub> <sup>81</sup>	2.7 × 10 <sup>-7</sup>	400
V <sub>85</sub> Ti <sub>15</sub> <sup>81</sup>	3.6 × 10 <sup>-7</sup>	435
V <sub>85</sub> Ni <sub>15</sub> <sup>81</sup>	3 × 10 <sup>-8</sup>	400
V <sub>90</sub> Co <sub>10</sub> <sup>81</sup>	1.2 × 10 <sup>-7</sup>	400
V <sub>85</sub> Al <sub>15</sub> <sup>81</sup>	6 × 10 <sup>-8</sup>	435
α-Zr <sub>36</sub> Ni <sub>64</sub> <sup>47,478</sup>	1.2 × 10 <sup>-9</sup>	350
(Zr <sub>36</sub> Ni <sub>64</sub> ) <sub>1-α</sub> (Ti <sub>39</sub> Ni <sub>61</sub> ) <sub>α</sub> <sup>68</sup>	0.1–3.5 × 10 <sup>-9</sup>	200–400
(Zr <sub>36</sub> Ni <sub>64</sub> ) <sub>1-α</sub> (Ti <sub>36</sub> Ni <sub>64</sub> ) <sub>α</sub> <sup>68</sup>	0.15–3.5 × 10 <sup>-9</sup>	200–400
Zr <sub>36-x</sub> Hf <sub>x</sub> Ni <sub>64</sub> <sup>66</sup>	0.6–3 × 10 <sup>-9</sup>	200–400
Ni <sub>65</sub> Nb <sub>25</sub> Zr <sub>10</sub> <sup>110</sup>	~5 × 10 <sup>-9</sup>	400
Ni <sub>45</sub> Nb <sub>45</sub> Zr <sub>10</sub> <sup>110</sup>	~3 × 10 <sup>-9</sup>	400
Ni <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub> <sup>110</sup>	~2 × 10 <sup>-9</sup>	400

Plusieurs techniques ont été mises en oeuvre pour l'élaboration des couches à base de Pd, comme par exemples : les dépôts par voie électroless [15], la CVD [16], les dépôts électrochimique en phase vapeur [17], la voie sol-gel [18], le sputtering [19], l'électroplating [20], la PVD (Physical Vapor Deposition) [21], et la pyrolyse spray [22]. A l'heure actuelle, les membranes à base de palladium présentent les meilleurs perméabilité et perméabilité [28] pour la séparation et la purification de l'hydrogène.

La purification par membrane de palladium opère grâce à la différence de pression exercée de chaque coté de la membrane. Seul l'hydrogène peut diffuser dans la membrane et la pureté de l'hydrogène ainsi obtenu peut atteindre 99,99999% ce qui permet d'alimenter une pile à combustible PEM (basse température). Le flux d'hydrogène augmente quand l'épaisseur de la membrane diminue. Il est donc important d'optimiser cette épaisseur pour maximiser le flux mais sans trop altérer la résistance mécanique ni favoriser la formation de défauts lors de la fabrication. Il est généralement conseillé de préparer des membranes d'épaisseur égale au moins à 3 fois le diamètre des pores de la couche du support [23].

La présence d'impuretés dans l'hydrogène purifié révèle la présence de défauts dans la couche dense de palladium. Le dépôt chimique en phase vapeur par infiltration (CVI) avec des flux différents de précurseurs gazeux en amont et en aval a été proposé pour minimiser les défauts. Cette technique consiste à déposer le palladium dans la porosité du support à partir d'un précurseur métal-organique comme par exemple  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pd}$ . Un flux de  $0,1\text{-}0,2 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  et une sélectivité idéale  $\text{H}_2/\text{N}_2$  de 5000 ont ainsi été obtenus à  $300^\circ\text{C}$  [24].

D'après le diagramme de phase du système Pd-H, pour des températures inférieures à  $300^\circ\text{C}$  et des pressions inférieures à 20 bars, l'augmentation de la concentration de l'hydrogène, conduit à la formation d'une phase hydrure  $\beta$  qui coexiste avec la phase  $\alpha$ , formée à faible concentration d'hydrogène. La nucléation et la croissance de la phase  $\beta$  dans la phase  $\alpha$  entraîne une expansion du réseau Pd-H, induisant des distorsions et des dislocations et donc une fragilisation de la membrane [25]. Les membranes de Pd pur sont aussi fortement sensibles aux composés soufrés, chlorés et au monoxyde de carbone. Ces gaz, même à l'état de traces, peuvent réduire les flux de 20 à 100%. La perméabilité initiale des membranes peut être restaurée par des traitements à l'air, à la vapeur d'eau ou sous hydrogène [26].

Une façon de s'affranchir de ces problèmes observés pour les membranes de Pd pur (la transition de phase et sensibilité chimique), consiste à allier d'autres éléments métalliques au palladium. Ces alliages permettent d'augmenter le flux d'hydrogène, et limitent la formation des défauts, en diminuant la température critique de transition de phase. Les alliages binaires

tels que (Pd/Cu, Pd/Ni, Pd/Ag, Pd/Au....) ou ternaires tels que (Pd/Ag/Ru ou Pd/Ag/Au) sont typiquement étudiés.

Ces membranes, comme les membranes de palladium pur, sont très efficaces pour la séparation de l'hydrogène à cause de leur activité catalytique, pour la dissociation de H<sub>2</sub> en 2H<sup>•</sup> adsorbés, et assurent une grande perméabilité et sélectivité de H<sub>2</sub> avec une bonne résistance à l'oxydation. [27]

L'alliage Pd/Cu présente une grande perméabilité pour l'hydrogène (entre 350°C et 600°C avec une pression transmembranaire de 2,6 MPa). Ces membranes présentent une grande résistance au sulfure d'hydrogène et autres contaminants (S, Cl, Hg). La perméance de ces membranes augmente avec la teneur en Pd dans l'alliage, jusqu'à atteindre la perméabilité des membranes de Pd pur [14].

D'autres auteurs travaillent sur des alliages tels que Pd/Ru qui a une bonne résistance à la traction. L'alliage ternaire Pd/Ag/Ru a une perméabilité 2,2 fois plus importante que le palladium pur. Beaucoup d'autres alliages sont à l'étude comme par exemple Pd/Au ou Pd/Ag/Au. La perméabilité des membranes dérivées dépend fortement de la proportion de chaque métal utilisé dans l'alliage [28].

### **I.3.3. Membranes de carbone pour la séparation de l'hydrogène**

Les membranes de carbone sont généralement fabriquées par carbonisation ou pyrolyse de polymères. De nombreux précurseurs synthétiques ont été utilisés, comme par exemple, le polyimide et ses dérivés, le polyacrylonitrile (PAN), les résines phénoliques, l'alcool polyfurfuryle (PFA), le phénolformaldéhyde ou la cellulose. Les membranes de carbone présentent d'excellentes performances au niveau de leur perméabilité et sélectivité pour l'hydrogène dans des mélanges hydrogène/hydrocarbures. [29,30,31]

Les principaux facteurs qui influencent les caractéristiques de ces membranes sont :

- le précurseur (polymère) seul [32] ou avec additifs [33].
- la température finale de carbonisation.
- l'atmosphère de carbonisation [34].

Deux types de membranes de carbone sont à distinguer en fonction du mécanisme de séparation mis en jeu: le tamisage moléculaire [35] ou la diffusion en surface [36].

Pour un tamisage moléculaire les diamètres de pores sont de l'ordre du diamètre cinétique de l'hydrogène (2,89 Å) et la sélectivité obtenue varie suivant les mélanges entre 4 et 40.

La diffusion en surface permet de séparer les gaz adsorbables et non adsorbables. La sélectivité de H<sub>2</sub>/CO de ce type de membrane après traitement à 1000°C peut atteindre 1000. Les performances diminuent si le mélange contient des traces de composés organiques (adsorbables). Les membranes de carbone sont utilisables jusqu'à 900°C dans des atmosphères non oxydantes [31] mais elles sont très fragiles.

### **I.3.4. Membranes céramiques pour la séparation d'hydrogène**

Les membranes céramiques sont composées par la combinaison d'un élément métallique (Al, Zr, Ti...) ou de Si avec un non métal, sous la forme d'oxydes, de nitrures ou de carbures. Ces membranes peuvent être denses ou poreuses.

En général les membranes céramiques poreuses ont une structure multicouche (membranes asymétriques) intégrant la membrane de séparation elle-même et un support poreux en céramique, en verre ou en métal. La température d'opération de ces membranes peut dépasser 600°C [33] sous réserve que leur structure poreuse reste stable dans les conditions d'utilisation.

Dans la famille des membranes céramiques denses, les matériaux typiquement étudiés pour le transport de l'hydrogène sont des conducteurs ioniques à base de zirconates ou des cérates dopés (ex : SrCeO<sub>3-δ</sub> et BaCeO<sub>3-δ</sub>). La sélectivité de ce type de membranes travaillant à des températures entre 450 et 700°C est théoriquement infinie comme pour les membranes à base de Pd. Cependant les perméabilités restent limitées par l'épaisseur des membranes et la sensibilité de ces structures au CO<sub>2</sub> est un problème majeur [37].

Dans le tableau I.3 sont représentés les principaux types de membranes de séparation d'hydrogène, leurs températures d'utilisation, leurs performances séparatrices, leurs problèmes de stabilité, ainsi que les mécanismes de transport et l'état de leur développement.

Les performances des membranes céramiques pour la séparation d'hydrogène sont généralement thermiquement activées. Néanmoins les recherches actuelles favorisent des températures intermédiaires (600°C) limitant ainsi le vieillissement thermique des membranes et matériaux de structure.

**Tableau I.3 : Principaux types de membranes étudiées pour la séparation d'hydrogène [38].**

	Dense polymer	Micro porous ceramic	Dense metallic	Porous carbon	Dense ceramic
Temperature range	<100 °C	200-600 °C	300-600 °C	500-900 °C	600-900 °C
H <sub>2</sub> selectivity	low	5-139	>1000	4-20	>1000
H <sub>2</sub> flux (10 <sup>-3</sup> mol/m <sup>2</sup> s) at dP=1 bar	low	60-300	60-300	10-200	6-80
Stability issues	Swelling, compaction, mechanical strength	Stability in H <sub>2</sub> O	Phase transition	Brittle, oxidising	Stability in CO <sub>2</sub>
Poisoning issues	HCl, SO <sub>x</sub> , (CO <sub>2</sub> )		H <sub>2</sub> S, HCl, CO	Strong adsorbing vapours, organics	H <sub>2</sub> S
Materials	Polymers	Silica, alumina, zirconia, titania, zeolites	Palladium alloy	Carbon	Proton conducting ceramics (mainly SrCeO <sub>3-δ</sub> , BaCeO <sub>3-δ</sub> )
Transport mechanism	Solution/diffusion	Molecular sieving	Solution/diffusion	Surface diffusion; molecular sieving	Solution/diffusion (proton conduction)
Development status	Commercial by Air Products, Linde, BOC, Air Liquide	Prototype tubular silica membranes available up to 90 cm. Other materials only small samples (cm <sup>2</sup> )	Commercial by Johnson Matthey; prototype membrane tubes available up to 60 cm	Small membrane modules commercial, mostly small samples (cm <sup>2</sup> ) available for testing	Small samples available for testing

## I.4. Les membranes de silice SiO<sub>2</sub>

Les membranes de silice ultramicroporeuse sont notamment envisagées pour l'extraction sélective de H<sub>2</sub> dans diverses réactions comme la déshydrogénation des alcanes, le réformage à sec du méthane, le réformage à la vapeur du méthane, de l'éthane, du propane [39] et de l'éthanol [45], l'oxydation partielle du méthane [40], la gazéification du charbon, la décomposition de H<sub>2</sub>S, ou les cycles thermochimiques impliquant HI [41,42] ou HBr [43].

### **I.4.1. Méthodes de synthèse des membranes à base de silice amorphe**

Des films de silice amorphes, homogènes et sans défaut, peuvent être déposés sur des supports poreux par voie sol-gel ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), qui sont les deux techniques principalement employées pour la préparation de membranes de silice permsélectives aux gaz.

### I.4.1.a. Voie Sol-gel

La méthode sol-gel est largement utilisée pour la préparation de couches poreuses d'oxydes céramiques (oxydes). La texture poreuse des couches dépend fortement des paramètres de synthèse. Les conditions de synthèse sont définies en fonction de l'application finale des couches, qui permet de cibler la texture poreuse idéale en termes de porosité totale, taille moyenne des pores, distribution des tailles des pores, connectivité et tortuosité du réseau poreux. Les paramètres définissant la texture poreuse du réseau de silice sont :

#### 1- Le choix du précurseur

Les précurseurs moléculaires tels que les alcoxydes de types  $\text{Si}(\text{OR})_4$  ou  $\text{R}'_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$  génèrent des membranes micro et/ou mésoporeuse, alors que les précurseurs colloïdaux à base de nano-particules d'oxyde génèrent des membranes de silice mésoporeuses.

2- La composition du sol : le réseau de silice  $(\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_y(\text{OSi})_z)$  avec  $x+y+z=4$  se forme par polymérisation des alcoxydes ou par agrégation des clusters de silice en formation. Sa structure dépend de la probabilité d'agrégation entre les espèces et les clusters en croissance (effet de dilution, type de solvant, pH, viscosité, température).

3- Le taux d'hydrolyse  $h$  (eau/alcoxyde) et la méthode d'hydrolyse agissent aussi sur le processus de polymérisation. Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont catalysées dans des milieux acides et basiques, respectivement. Pour un alcoxyde donné, le changement des conditions de synthèse affecte la texture poreuse du matériau final [44].

4- Le vieillissement : la texture poreuse finale du matériau dépend fortement de la cinétique relative de la polymérisation et de l'évaporation du solvant. Un paramètre important est le vieillissement du sol avant le dépôt. Ce paramètre définit l'avancement de l'étape de polymérisation des clusters avant le dépôt et par conséquent la texture poreuse de la couche résultante [45].

5- Le séchage : la porosité des gels humides est remplie par la phase liquide. Des forces capillaires sont appliquées sur le réseau qui se contracte lors de l'évaporation des solvants. La texture poreuse est fortement dépendante de l'étape de séchage.

6- L'addition d'agents porogènes : tandis que les silices microporeuses synthétisés à partir d'alcoxydes tels que le TEOS sans additif organiques ne présentent généralement aucune porosité mesurable par adsorption d'azote, le volume poreux et la taille des micropores peuvent être contrôlés par la quantité et la nature des additifs organiques tels que les tensioactifs [46].

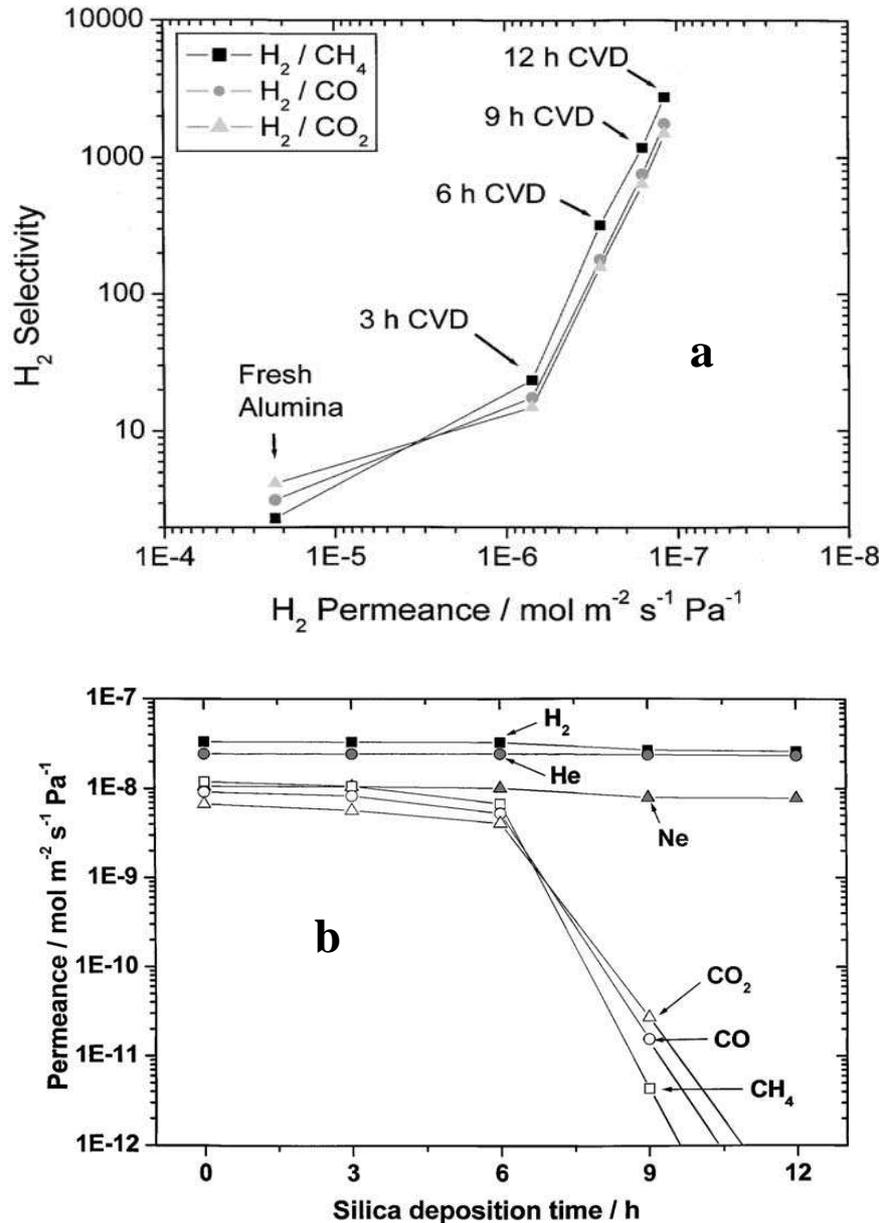
#### I.4.1.b. Méthodes CVD (dépôts chimiques en phase vapeur)

La CVD thermique ou conventionnelle fait partie des techniques de dépôt hétérogène permettant, à partir de précurseurs gazeux, d'obtenir des couches minces solides. Le processus est souvent employé dans l'industrie des semi-conducteurs. Dans un procédé typique de CVD, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs volatils, qui réagissent et se décomposent sur la surface du substrat chauffé pour produire le dépôt désiré. Par cette technique on peut déposer des couches minces inorganiques non poreuses ou microporeuses. La CVD peut être employée pour modifier la surface d'un substrat réfractaire mais également de ses pores. Plusieurs techniques CVD permettent de réduire la taille des pores d'une membrane inorganique afin d'ajuster les perméances et sélectivités aux gaz de la membrane en fonction de leur taille [47].

Pour réaliser des membranes de silice par CVD, les précurseurs sont principalement le TEOS ou le tétraméthoxysilane TMOS [48]. Ils sont vaporisés et amenés sur la surface chaude du support par un flux d'argon ou d'azote (gaz vecteurs). D'autres précurseurs possibles sont le tétrachlorure de silicium ( $\text{SiCl}_4$ ) [49], tandis que les gaz oxydants sont l'air, l'oxygène pur, l'ozone,  $\text{N}_2\text{O}$ , ou bien la vapeur d'eau.

Les méthodes CVD pour préparer une membrane sur un support poreux peuvent être classées en 2 catégories : CVD à co-courant et CVD à contre-courant. Dans la CVD co-courant, les précurseurs sont amenés d'un seul côté du substrat [50,51], alors que l'autre côté (coté macroporeux) est évacué (sous vide) pour obtenir des membranes sans défauts [52-54].

Des membranes CVD co-courant avec des durées de dépôt croissantes de 3h à 12h, ont été préparées et leur perméances envers  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  ont été étudiées. Les sélectivités  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}$  et  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  sont reportées en fonction de la perméance à l'hydrogène sur la Figure I.2.a et l'évolution des perméances de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CH}_4$ , en fonction du temps de dépôt, sont reportées sur la figure I.2.b [55].



**Fig.1.2: Performance des membranes de silice synthétisées par CVD co-courant- a) Evolution de la sélectivité en fonction de la perméance de H<sub>2</sub> [55] ; b) Evolution de la perméance des gaz purs en fonction du temps de dépôt [78].**

En changeant les flux des réactifs il est possible de localiser le dépôt à l'entrée des pores, diminuant ainsi progressivement la perméabilité. Ainsi la perméabilité d'une membrane CVD est fonction de l'épaisseur, c'est-à-dire du temps de dépôt.

Pour la CVD par contre courant, les 2 réactifs sont amenés de part et d'autre du substrat poreux [56-58]. Ces réactifs diffusent dans le substrat et le dépôt de silice se produit à l'intérieur des pores. La taille des pores et les épaisseurs des membranes dépendent des précurseurs utilisés ainsi que des conditions de dépôt CVD : pression, flux, dilution des gaz, température et temps de dépôt.

Différents types de membranes de silice fabriquées par CVD et leurs propriétés de séparation en fonction du support utilisé, des précurseurs et de la température de mesure sont comparés dans le tableau I.4.

**Tableau I.4 : Exemples de membranes de silice préparées par CVD et leurs performances pour la séparation de gaz.**

Support	Méthode CVD	Réactifs	Gaz testé	Perméance *10 <sup>-8</sup> (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )	Température	Sélectivité H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ou He/N <sub>2</sub>	Réf
verre Vycor	Co-courant	SiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>	He	2,1	450°C	4000	[39]
verre Vycor	Co-courant	TEOS/O <sub>2</sub>	He	2	200°C	6	[68]
Alumine	Co-courant	TEOS/O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	0,4	600°C	72	[41]
verre Vycor	Contre-courant	SiH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	1,3	450°C	3300	[39]
verre Vycor	Contre-courant	TEOS/O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	2	600°C	82000	[42]
verre Vycor	Contre-courant	TEOS/O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	3	40°C	950	[84]

Parmi les différents matériaux étudiés pour la préparation de membranes permselectives à l'hydrogène, la silice a été, comme nous venons de le voir, le matériau le plus souvent étudié et le dépôt chimique en phase vapeur une des méthodes couramment exploitées.

Jusqu'à présent très peu d'études ont été menées sur des membranes synthétisées par PECVD pour des applications membranaires et quasiment pas d'étude sur la séparation d'hydrogène à haute température. Parmi les matériaux préparés par PECVD, les organosiloxanes et les composés fluorés sont les plus étudiés [59,60].

Dans le chapitre II de cette partie, nous ferons une description de la technique PECVD ainsi que des différents paramètres influençant la nature du dépôt final, le troisième chapitre, fera un bilan des quelques membranes de séparation de gaz obtenue par plasma.

#### **I.4.2. Supports des membranes inorganiques**

Pour la préparation des membranes céramiques ultra-microporeuses, la qualité du support est très importante. Cependant, en regard des importants efforts dédiés au développement des membranes toujours plus performantes pour la séparation des gaz, peu de recherche sont entreprises sur le développement de supports.

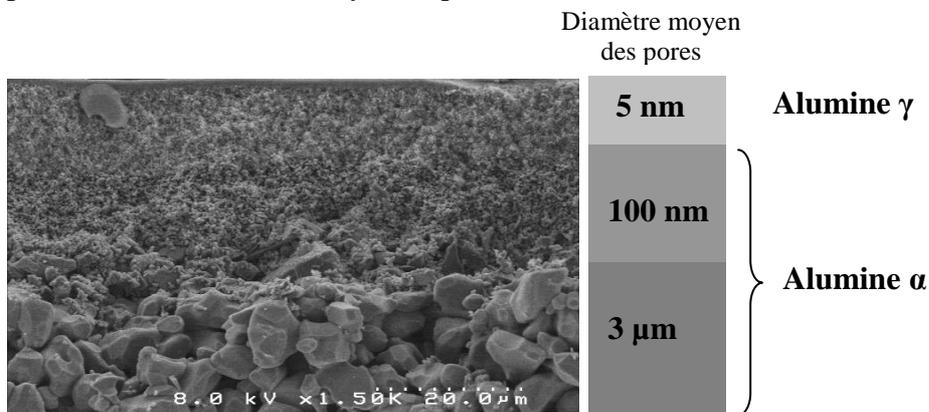
La rugosité de surface et l'homogénéité du support déterminent l'intégrité mais aussi l'épaisseur minimale de la membrane. Il est par conséquent très important de privilégier l'utilisation des supports très perméables mais ayant une bonne qualité de surface assurant des bonnes conditions de dépôt et de bonnes performances pour les membranes.

Les supports multicouches, ou asymétriques sont généralement privilégiés. Afin d'obtenir des flux élevés, la membrane déposée doit être extrêmement mince et peu infiltrée dans le support.

La qualité de surface du support peut être améliorée par polissage. Cependant cette méthode, adaptée aux supports plans, est fastidieuse. L'utilisation de couches intermédiaires est une alternative intéressante pour obtenir des surfaces de bonne qualité et améliorer l'adhérence et l'intégrité des couches microporeuses sur un support macroporeux. Une couche mésoporeuse d'alumine  $\gamma$  avec des tailles de pores de 5 nm est souvent employée. La plupart des membranes de silice sont déposées sur alumine  $\gamma$  ou plus rarement sur verre. L'alumine  $\gamma$  présente en effet une meilleure perméabilité et une meilleure résistance chimique et thermique. On notera cependant que ce support commercial n'est pas forcément le plus pertinent. En effet, il présente une tortuosité élevée et une stabilité texturale limitée à haute température ( $>450^\circ\text{C}$ ) surtout en présence de vapeur d'eau.

Les développements récents tendent à favoriser des couches intermédiaires mésoporeuses plus adaptées telles que  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  sur alumine  $\alpha$  [61]. Une configuration à quatre couches a également été proposée dans la littérature. La membrane de silice ultra-microporeuse (30 nm d'épaisseur) est déposée sur une couche de silice microporeuse de diamètres de pores de 1 nm elle-même déposée sur l'alumine  $\gamma$  [62].

La figure I.3 montre une vue en coupe d'un support poreux plan commercial en alumine présentant une structure asymétrique.



**Fig.I.3: Vue en coupe d'un support poreux commercial (Inocermic) de structure asymétrique avec une couche de surface en alumine gamma.**

### I.4.3. Perméabilité et sélectivité des membranes à base de silice

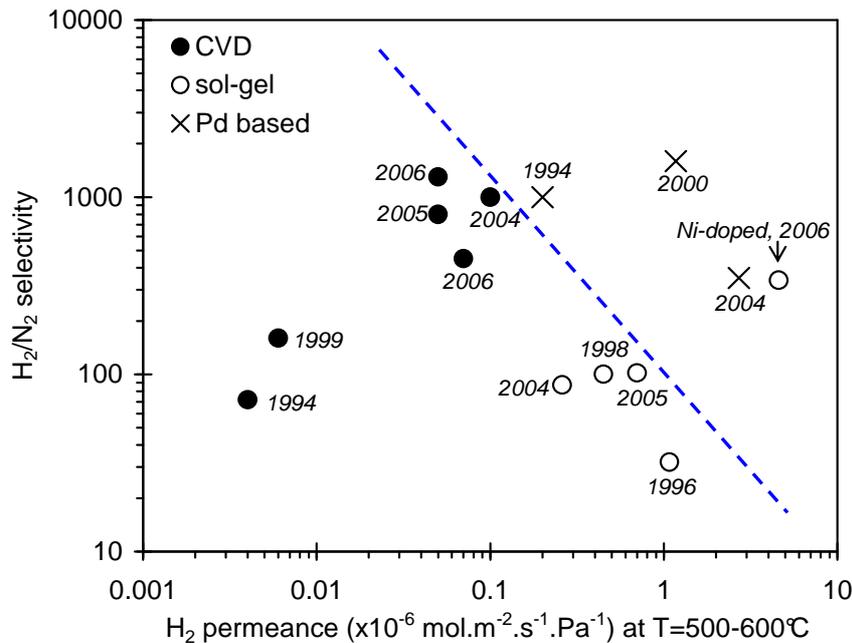
Durant les 15 dernières années, les membranes de silice ultra-microporeuses ont été essentiellement étudiées pour leurs propriétés de séparation de l'hydrogène. Des progrès considérables ont été obtenus pour améliorer leur perméabilité, permselectivité, stabilité thermique, hydrophobie et reproductibilité. Les premières membranes de silice quasi-denses pour la séparation d'hydrogène ont été préparées par CVD sur des supports poreux par Gavalas en 1989 [63]. Elles ont été largement étudiées depuis malgré leur stabilité plutôt faible dans une atmosphère humide à haute température.

Des valeurs typiques de perméance à l'hydrogène et de sélectivité  $H_2/N_2$  entre 500 et 600°C sont comparées dans le tableau I.6 pour les membranes de silice préparées par les techniques sol-gel ou CVD et pour les membranes métalliques à base de palladium.

**Tableau I.6 : Comparaison des perméances à l'hydrogène et des sélectivités idéales  $H_2/N_2$  à 500-600°C, pour des membranes de silice obtenues par voies sol-gel et CVD. Comparaison avec les membranes de palladium [64]**

Type de membrane	Température °C	Perméance $10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$	Sélectivité idéale $H_2/N_2$	Ref.
SiO <sub>2</sub> -CVD	500	0,05	1300	[65]
	600	0,004	72	[66]
	600	0,006	160	[67]
	600	0,05	800	[68]
	600	0,07	450	[79]
	600	0,1	1000	[69]
SiO <sub>2</sub> -Sol-gel	500	1,08	32	[70]
	600	0,7	102	[71]
	500	0,26	87	[72]
	500	0,45	100	[73]
SiO <sub>2</sub> -Sol-gel avec dopage au Ni	500	4,6	340	[74]
Palladium et alliages	500	2,7	350	[75]
	500	1,17	1600	[76]
	500	0,2	1000	[77]

De façon claire, les sélectivités idéales  $H_2/N_2$  sont plus élevées pour les membranes silice préparées par CVD que pour les membranes préparées par voie sol-gel. Cependant comme le montre la Figure I.4, l'augmentation de sélectivité se fait généralement au détriment de la perméance. Les membranes composites telles que la silice dopées au nickel semblent présenter un compromis intéressant qui permet de se rapprocher des performances des membranes à base de Pd.



**Figure I.4 : Comparaison des perméances de  $H_2$  et des sélectivités idéales  $H_2/N_2$  à 500-600°C pour des membranes de silice obtenues par CVD et par voie sol gel, en comparaison avec les membranes à base de palladium [64].**

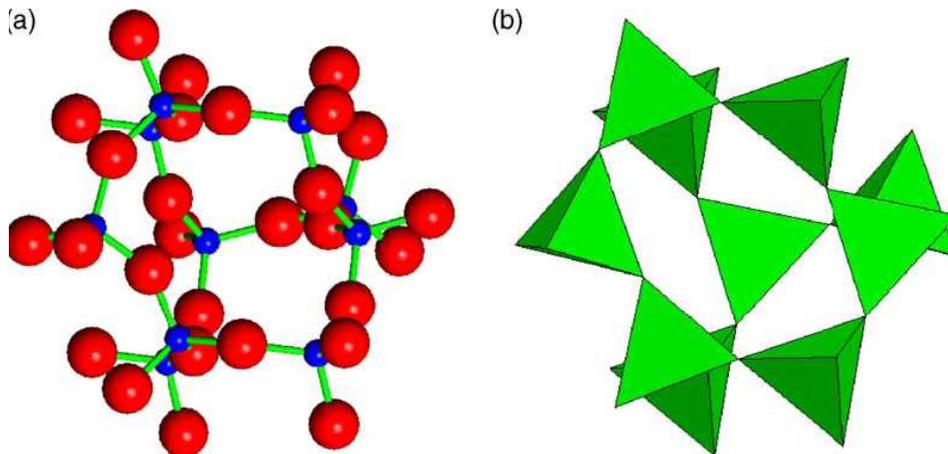
Le transport dans les membranes de silice se produit à travers le réseau interconnecté des micropores grâce à un gradient de potentiel chimique des espèces gazeuse de part et d'autre de la membrane [78].

La séparation est principalement basée sur un effet de tamisage moléculaire par les petits pores et sur une combinaison favorable de sélectivité de sorption (interaction gaz/surface de membrane) et mobilité de diffusion (vitesse de passage du gaz à travers la membrane) ce qui produit des valeurs élevées pour le flux et la sélectivité.

Jusqu'à récemment le mécanisme de perméation de  $H_2$  à travers les membranes de silice n'avait pas été étudié en détail. La résistance des couches du support pour le transport des petites molécules de gaz pouvait même dominer les propriétés de transport de la membrane finale. En effet, la perméance à travers les supports mésoporeux d'alumine  $\gamma$  ou de verre Vycor diminue avec la racine carrée inverse de la température  $\left(\sqrt{1/T}\right)$  selon un mécanisme

de perméation de Knudsen [79] et peut donc limiter la perméance de la membrane à haute température.

Il a été démontré que la perméation de gaz à travers une membrane de silice obtenue par CVD sur un support poreux est comparable à celle obtenue pour un verre avec des sites de solubilité spécifiques pour les espèces perméables. En effet le verre de silice est décrit comme une forme de  $\beta$ -cristobalite désordonnée contenant 5, 6, 7 et 8 chaînons (figure I.5), dans laquelle les sites de solubilité mesurent approximativement 0,3 nm de diamètre. La présence de ces sites de taille restreinte dans la membrane de silice permet l'adsorption et la perméation des petites molécules de gaz ( $\text{He} = 0,26 \text{ nm}$ ,  $\text{Ne} = 0,275 \text{ nm}$ ,  $\text{H}_2 = 0,289 \text{ nm}$ ) tout en limitant l'adsorption des molécules plus volumineuses ( $\text{CO}_2 = 0,33 \text{ nm}$ ,  $\text{CO} = 0,376 \text{ nm}$ ,  $\text{CH}_4 = 0,38 \text{ nm}$ ).



**Fig. I.5 : Site de solubilité dans la  $\beta$ -cristobalite a) modèle ball-and-stick (Grandes sphères: oxygène; petites sphères: silicium) ; b) représentation polyédrale du même site. Chaque sommet est occupé par un atome d'oxygène [80].**

Le mécanisme de transport des petits gaz à travers la structure de la silice est donc une diffusion moléculaire, dans laquelle les molécules de gaz entrent dans les sites de solubilité et diffusent sautant d'un site à l'autre sous l'effet d'un gradient de concentration et de la température [81]. Ce mécanisme est activé par la température. L'énergie d'activation  $E_a$  est obtenue par l'ajustement de la perméance expérimentale du gaz à une loi d'Arrhenius :

$$\Pi = \Pi_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

Les énergies d'activation pour des membranes de silice obtenues par CVD et par sol - gel sont comparées dans le tableau I.7 suivant :

**Tableau I.7 : Energies d'activation pour le transport d'He et H<sub>2</sub> à travers des membranes de silice obtenues par CVD et par sol-gel.**

Techniques de synthèse	Type de support	E <sub>a</sub> (He)	E <sub>a</sub> (H <sub>2</sub> )	Réf.
CVD	γ-Alumine	9,8	14,8	[35]
CVD	Vycor	15-17	16,4	[93]
CVD	Quartz fondu	17,8-21,1	37,2-38,3	[82-85]
Sol-gel	γ-Alumine	0,8-5,6	13-15	[86,87]

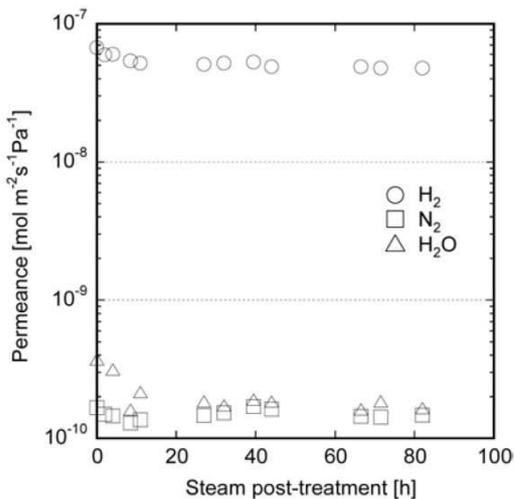
Les énergies d'activation les plus élevées sont obtenues pour les membranes déposées sur des supports de verres de quartz fondu. Ce qui indique que la structure obtenue par CVD sur ces supports est plus resserrée. Les énergies d'activation mesurées pour He dans les membranes préparées par sol-gel sont généralement plus faibles que celles mesurées pour les membranes CVD. Cet effet est moins marqué pour H<sub>2</sub> dont le diamètre cinétique est plus élevé.

La structure des membranes préparées par voie sol-gel est donc moins compacte que celle des membranes préparées par CVD. Ces différences de compacité engendrent des comportements et des performances (perméabilité/sélectivité) différentes. La sélectivité  $\alpha(\text{He}/\text{H}_2)$  est une bonne indication sur la structure et sur la qualité des membranes. Due à la différence d'énergie d'activation, la sélectivité idéale  $\alpha(\text{He}/\text{H}_2)$  diminue quand la température augmente. Il est intéressant de noter que  $\alpha(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})$  est faible pour les membranes sol-gel [88] (environ 10 à 500°C) et atteint 290 pour les membranes CVD [35].

#### **I.4.4. Stabilité thermique des membranes de silice en présence de vapeur d'eau**

Le problème majeur des membranes de silice est leur instabilité dans des conditions hydrothermales. En effet, la plupart des membranes microporeuses de silice souffrent d'une perte de perméabilité (qui peut atteindre 50% dans les 12 premières heures) au contact de l'humidité [89]. Ce phénomène est généralement associé à une perte importante de sélectivité fortement nuisible à l'application à long terme des membranes de silice en présence de vapeur d'eau [90]. Ce comportement est attribué à une restructuration du matériau par l'élimination des groupes Si-OH et formation de liaisons Si-O-Si qui ferment les canaux des pores (mécanisme de dissolution-condensation) [91]. Ce phénomène de densification est catalysé par l'humidité à température élevée et conduit à une fragilisation du film de silice.

Une membrane de silice préparée par voie sol-gel et exposée à la vapeur d'eau à 350°C pendant 15 jours accuse une baisse de sélectivité  $H_2/CO_2$  de 30% [92]. Les membranes de silice CVD semblent être plus stables car leur sélectivité  $\alpha$  ( $H_2/N_2$ ) se maintient aux environs de 800 avec une perméance de  $8.10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$  après 21 heures de traitement en présence de vapeur d'eau à 500°C [93]. De plus une exposition à l'humidité à 600°C ne diminue que de 4% leur perméabilité dans les 12 premières heures, et sans davantage de baisse après 120 heures. La figure I.5 montre l'évolution des perméances de  $H_2$ ,  $N_2$  et  $H_2O$  à 600°C sous vapeur d'eau. La sélectivité finale  $H_2/H_2O$  est de 290.



*Figure I.5 : Evolution des perméances de l'hydrogène, de l'azote et de l'eau à travers des membranes de silice préparées par CVD, en fonction de la durée du traitement à 600°C en présence de vapeur d'eau [97]*

La meilleure stabilité des membranes CVD est attribuée à la faible quantité initiale de groupes hydroxyles, ce qui rend la membrane plus hydrophobe. Cependant, il est clair que seul un traitement à très long terme (>1000h) dans des conditions proches de celles de l'application ciblée, permet de valider la stabilité des membranes de silice dans une atmosphère humide. En effet, la formation des fissures dans les membranes sol-gel a été mise en évidence seulement après 1150 h en présence de vapeur d'eau à 350°C [93].

Un certain nombre de stratégies ont été développées récemment afin d'améliorer la stabilité hydrothermale des membranes silice préparées par voie sol-gel. Ces stratégies impliquent des modifications du matériau membranaire mais aussi du support. Un traitement hydrothermal du support à des températures allant de 550 à 650°C avant dépôt peut notamment améliorer la stabilité hydrothermale de la membrane finale [89].

Le développement de membranes hydrophobes de silice contenant des espèces carbonées, permet d'obtenir des membranes plus stables en présence de vapeur d'eau. Par exemple

l'incorporation de groupes méthyliques hydrophobes peut être réalisée en employant comme précurseur un alkoxyde de silicium tel que le méthyltriéthoxysilane [94].

Deux autres approches ont été proposées récemment dans la littérature afin d'insérer des précurseurs de carbone dans la matrice siliciée. La première consiste à hydrolyser à 800-1000°C un copolymère bi-phasique (imide-siloxane) afin de produire une membrane C-SiO<sub>2</sub> riche en carbone [95]. La deuxième approche consiste à préparer une silice carbonée en utilisant de nouveaux agents surfactants [96]. Bien que les performances des membranes carbonées ( $\Pi_{H_2} = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$  et  $\alpha(H_2/CO) = 13$  à 200°C) soient toujours inférieures à celles des silices classiques, leur hydrostabilité relative et la régénération possible des performances par traitement thermique à 500°C, en font des membranes intéressantes.

La stratégie des multicouches est aussi envisageable pour améliorer la stabilité des membranes silice. On peut par exemple déposer une couche de protection hydrophobe de type a-SiOC déposée par PECVD sur une membrane silice [97].

Pour terminer, l'insertion d'additifs inorganiques dans la structure de la silice a été envisagée pour améliorer ses performances et sa résistance hydrothermale, notamment avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> [98], mais également Mg/Al ou Pt [99], Co [100] ou Ni [62].

#### **I.4.5. Objectifs de notre travail**

Les différentes membranes de séparation d'hydrogène décrites précédemment présentent toutes des performances intéressantes mais aussi des limitations spécifiques liés à leur coût, à leur sensibilité aux composés soufrés (Pd et ses alliages), leur fragilité, leur sensibilité à l'oxydation (carbone), leur résistance thermique limitée (polymères) ou leur mauvaise stabilité hydrothermale (silice).

L'objectif de ce travail de thèse est de synthétiser un nouveau matériau membranaire hydrophobe à base de silicium, pour la séparation de petites molécules de gaz telles que He et H<sub>2</sub>. Les membranes devront bien sûr présenter un bon compromis perméabilité/sélectivité, mais aussi une bonne résistance mécanique, chimique et thermique et une bonne stabilité à l'humidité jusqu'à 500°C. La formulation choisie pour ce nouveau type de matériau membranaire est a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H. Il sera élaboré par PECVD, technique originale peu explorée à ce jour pour l'élaboration de membranes de séparation d'hydrogène.

## Références

- <sup>1</sup> P. Westerman, B. Jorgensen, L. Lange, B.K. Ahring, C.H. Christensen, “*Maximizing renewable hydrogen production from biomass in a bio/catalytic refinery*”, **Int. J. Hydrogen Energy** 32 (2007) 4135-4141.
- <sup>2</sup> P. Lv, Z. Yum, C. Wu, Y. Chen, J. Zhu, “*Hydrogen-rich gas production from biomass and oxygen/steam gazification in down draft gasifier*”, **Renewable Energy** 32 (2007) 2173-2185.
- <sup>3</sup> S. Sircar, T.C. Golden, « *Purification of hydrogen by pressure swing adsorption* », **Sep. Sci. Technol.** 35 (2000) 667-672.
- <sup>4</sup> S. Peramanu, B.G. Cox, B.B. Pruden, “*Economics of hydrogen recovery processes for the purification of hydroprocessor purge and off-gases*”, **Int. J. Hydrogen Energy** 24 (1999) 405.
- <sup>5</sup> A.B. Hinchliffe, K.E. Porter, « *A comparison of membraane separation and distillation* », **Trans. Inst. Chem. Eng.** 78 (2000) 255.
- <sup>6</sup> R. Avrillon, A. Deshamps, A. Driancourt, J.C. Miléo, E. Robert, **Revue de l’institut français du pétrole** 45 (1990) 507-512.
- <sup>7</sup> W.J. Koros, M.W. Hellums, “*Transport properties*”, in **Encyclopedia of Polymer science**, 2nd Ed., Wiley-interscience Publishers, New York, edited by J.I. Kroschwitz (1989) pp : 742-748.
- <sup>8</sup> T. Graham, “*On the law of the diffusion of gases*”, **Philos. Mag.** 32 (1866) 401-420.
- <sup>9</sup> E.R. Hensema, “*Polymeric gas separation membranes*”, **Adv. Mater.** 6 4 (1994) 269–279.
- <sup>10</sup> A.J. Burggraaf, “*Fundamentals of Inorganique Membrane Science and Technology*”, In **Transport and Separation Properties of Membranes with Gases and Vapours** Membr. Technol. Series 4, Edited by A.J. Burggraaf and L. Cot, Chapter 9 (1996) 331.
- <sup>11</sup> J. Gilron, A. Sooffer, “*Knudsen diffusion in microporous carbon membranes with molecular sieving character*”, **J. Membr. Sci.** 209 (2002) 339-352.
- <sup>12</sup> J. D. Perry, K. Nagai, W.J. Koros, “*Polymer Membrane for Hydrogen Separations*”, **MRS Bulletin** 31 (2006) 745-749.
- <sup>13</sup> L.M. Robeson, “*The upper bound revisited*”, **J. Membr. Sci.** 320 (2008) 390–400.
- <sup>14</sup> N. W. Ockwing, T. M. Nenoff, “*Membranes for Hydrogen Separation*”, **Chem. Rev.** 107 (2007) 4078-4110.
- <sup>15</sup> T.C. Huang, M. C. Wei, H.I. Chen, “*Preparation of hydrogen-permselective palladium–silver alloy composite membranes by electroless co-deposition*” **Sep. Purif. Technol.** 32 (2003) 239-245.
- <sup>16</sup> C.S. Jun, K.H. Lee, “*Palladium and palladium alloy membranes prepared by metal-organic chemical vapor deposition method (cold-wall)*” **J. Membr. Sci.** 176 (2000) 121-130.

- <sup>17</sup> Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, G. Xiong, "Investigation of the permeation behavior and stability of a  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$  oxygen membrane" **J. Membr. Sci.** 172 (2000) 177–188.
- <sup>18</sup> J. Sirman, "The evolution of materials and architecture for oxygen transport membranes". in **Nonporous Inorganic Membranes** edited by A.F. Sammells and M.V. Mundschau, Wiley-VCH, Weinheim (2006) Chapter 6 pp.165–184.
- <sup>19</sup> G. Xomeritakis, Y.S. Lin, "Fabrication of thin metallic membranes by MOCVD and sputtering" **J. Membr. Sci.** 133 (1997) 217-230.
- <sup>20</sup> K.J. Bryden, J.Y. Ying, "Nanostructured palladium–iron membranes for hydrogen separation and membrane hydrogenation reactions" **J. Membr. Sci.** 203 (2002) 29-42.
- <sup>21</sup> M. Mogensen, D. Lybye, N. Bonanos, P. V. Hendriksen, F. W. Poulsen "Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides." **Solid State Ionics** 174 (2004) 279–286
- <sup>22</sup> E. Capoen, G. Nowogrocki, R. J. Chater, S. J. Skinner, J. A Kilner., M. Malys, J. C. Boivin, G. Mairesse, R. N. Vannier, "Oxygen permeation in bismuth-based materials. Part II: Characterisation of oxygen transfer in bismuth erbium oxide and bismuth calcium oxide ceramic" **Solid State Ionics** 177 (2006) 489–492.
- <sup>23</sup> F.C. Gielen, H.D. Tong, C.J.M. Van Rijn, M.A.G. Vorstman, J.T.F. Keurertjes, "Microsystem technology for high-flux hydrogen separation membranes", **J. Membr. Sci.** 243 (2004) 203-213.
- <sup>24</sup> N. Itoh, T. Akiha, T. Sato, "Preparation of thin palladium composite membrane tube by a CVD technique and its hydrogen permselectivity", **Catalysis Today** 104 (2005) 231-237.
- <sup>25</sup> X. Q. Tong, K. Kandasamy, F. A. Lewis "Influences of lattice strain gradients on hydrogen permeation through palladium membranes containing hydrogen contents in  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  and  $\beta$  phase concentration ranges" **Scripta Metallurgica** 24 (1990) 1923-1928.
- <sup>26</sup> N.M. Peachey, R.C. Snow, R.C. Dye, "Composite Pd/Ta metal membranes for hydrogen separation" **J. Membr. Sci.** 111 (1996) 123-133.
- <sup>27</sup> B.H. Haward, R.P. Killner, K.S. Rothenberger, A.V. Cugini, "Hydrogen permeance of palladium–copper alloy membranes over a wide range of temperatures and pressures", **J. Membr. Sci.** 241 (2004) 207-218
- <sup>28</sup> J. D. Way, "Palladium and palladium alloy membranes for hydrogen separation and production: History, fabrication strategies, and current performance" **Proceedings of the International Conference on Inorganic Membranes (ICIM<sub>10</sub>)**, Tokyo, August 18-22 (2008) 35-38.
- <sup>29</sup> J.A. Lie, M. Bhagg, "Carbon membranes from cellulose: Synthesis, performance and regeneration", **J. Membr. Sci.** 284 (2006) 79-86.

- <sup>30</sup> C.W. Jones, W.J. Koros, “Carbon molecular sieve gas separation membranes- I. Preparation and characterization based on polyimide precursors”, **Carbon** 32 (1994) 1419-1425.
- <sup>31</sup> M.G. Sedight, W.J. Onistat, L. Xu, L.P. Wildon, T.T. Tsotsi, M. Sahini, “Experiments and simulation of transport and separation of gas mixtures in carbon molecular sieve membranes”, **J. Phys. Chem A** 102 (1998) 8580-8589.
- <sup>32</sup> K.M. Steel, W.J. Koros “Gas separation properties of carbon materials”, **Carbon** 43 (2005) 1843-1856.
- <sup>33</sup> J.M. Barsema, J. Balster, V. Jordans, “Functionalized Carbon Molecular Sieve membranes containing Ag-nanoclusters”, **J. Membr. Sci.** 219 (2003) 47-57.
- <sup>34</sup> V.C. Geiszler, W.J. Koros, “Effects of polyimide Pyrolysis Conditions on Carbon Molecular Sieve Membrane Properties”, **Ind. Eng. Chem. Res** 35(1996) 2999-3003.
- <sup>35</sup> A. Singh, W.J. Koros « Significance of entropic selectivity for advanced. gas separation membranes », **Ind. Eng. Chem. Res.** 35 (1996) 1231-1234.
- <sup>36</sup> M.B. Rao, S. Sircar, “Performance and pore characterization of nanoporous carbon membranes for gas separation”, **J. Membr. Sci.** 110 (1996) 109-118.
- <sup>37</sup> M.L. Fontaine, T. Norley, Y. Larring, T. Grande, R. Bredesen, “Oxygen and hydrogen separation membranes based on dense ceramic conductors” Chapter 10 in **Inorganic membranes synthesis, characterization and application edited** (2008) by R. Mallada and M. Menendez.
- <sup>38</sup> S.C.A. Kluiters, “Status review on membrane system for hydrogen separation” **International report EU project MIGREYD, NNES-2001-670**, ECN-C-04-102 (2004)
- <sup>39</sup> T. Tsuru, T. Tsuge, S. Kubota, K. Yoshida, T. Yoshioka, M. Asaeda, “Catalytic membrane reactor for methane steam reforming using porous silica membranes”, **Sep. Sci. Technol.** 36(16) (2001) 3721-3736.
- <sup>40</sup> T. Ioannides, X.E. Verykios, “Application of a dense silica membrane reactor in the reactions of dry reforming and partial oxidation of methane”, **Catalysis Letters** 36[3-4] (1996) 165-159.
- <sup>41</sup> G.-J. Hwang, K. Onuki, “Simulation study on the catalytic decomposition of hydrogen iodide in a membrane reactor with a silica membrane for the thermochemical water-splitting IS process”, **J. Membr. Sci.** 194 (2001) 207-215.
- <sup>42</sup> G.-J. Hwang, J.-W. Kim, H.-S. Choi, K. Onuki, “Stability of a silica membrane prepared by CVD using  $\gamma$ -alumina tube as the support tube in HI-H<sub>2</sub>O gaseous mixture”, **J. Membr. Sci.** 215 (2003) 293-302.
- <sup>43</sup> S. Morooka, S.S. Kim, S. Yan, K. Kusakabe, M. Watanabe, “Separation of hydrogen from an H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-HBr system with an SiO<sub>2</sub> membrane formed in macropores of an  $\alpha$ -alumina support tube”, **Int. J. Hydrogen Energy** 21 (1996) 183-188.

- <sup>44</sup> H.-Y. Ha, S.-W. Nam, S.-A. Hong, W.-K. Lee, “Chemical vapor deposition of hydrogen-permselective silica films on porous glass supports from tetraethylorthosilicate”, **J. Membr. Sci.** 85 (1993) 279-290.
- <sup>45</sup> C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashley, “Fundamentals of sol-gel dip coating”, **Thin Solid Films** 201 (1991) 97-108.
- <sup>46</sup> A. Ayril, C. Balzer, T. Dabadie, C. Guizard, A. Julbe, “Sol-gel derived silica membranes with tailored microporous structures”, **Catalysis Today** 25 (1995) 219-224.
- <sup>47</sup> J. Y. S. Lin, « Zeolite membrane reactor for water-gas-shift reaction for hydrogen production » **FY 2007 Annual progress report** pp.99-103 and **FY 2008 Annual progress report** pp.51-56.
- <sup>48</sup> A.I. Labropoulos, G.E. Romanos, G.N. Karanikolos, F.K. Katsaros, N.K. Kakizis, N.K. Kanellopoulos, “Comparative study of the rate and locality of silica deposition during the CVD treatment of porous membranes with TEOS and TMOS” **Microporous. Mesoporous. Mat.** 120 1-2 (2009) 177-185
- <sup>49</sup> Y. Gu, P. Hacırlıoğlu, S. T. Oyama “Hydrothermally stable silica–alumina composite membranes for hydrogen separation” **J. Membr. Sci.** 310 1-2 (2008) 28-37.
- <sup>50</sup> T. Okubo, H. Inoue, “Introduction of specific gas selectivity to porous glass membranes by treatment with tetraethoxysilane”, **J. Membr. Sci.** 42 (1989) 109-117.
- <sup>51</sup> A.K. Prabhu, S.T. Oyama, “Highly hydrogen selective ceramic membranes: application to the transformation of greenhouse gases”, **J. Membr. Sci.** 176 (2000) 233-238.
- <sup>52</sup> S. Morooka, S.-C. Yan, K. Kusakabe, Y. Akiyama, “Formation of hydrogen-permselective SiO<sub>2</sub> membrane in macropores of  $\alpha$ -alumina support tube by thermal decomposition of TEOS”, **J. Membr. Sci.** 101 (1995) 89-98.
- <sup>53</sup> K. Kuraoka, T. Kakitani, T. Suetsugu, T. Yazawa, “Methanol vapor separation through the silica membrane prepared by the CVD method with the aid of evacuation” **Sep. Purif. Technol.** 25 (2001) 161-167.
- <sup>54</sup> H. Alsyouri, C. Langheinrich, Y. Lin, Z. Ye, S. Zhu, « Cyclic CVD modification of straight pore alumina membranes », **Langmuir** 19 (2003) 7307-7314.
- <sup>55</sup> D. Lee, L. Zhang, S.T. Oyama, S. Niu, R.F. Saraf “Synthesis, characterization, and gas permeation properties of a hydrogen permeable silica membrane supported on porous alumina” **J. Membr. Sci.** 231 (2004) 117–126.
- <sup>56</sup> C.E. Megiris, J.H.E. Glezer, “Synthesis of hydrogen-permselective membranes by modified chemical vapor deposition. Microstructure and permselectivity of SiO<sub>2</sub>/C/Vycor glass Membranes”, **Ind. Eng. Chem. Res.** 31 (1992) 1293-1299.
- <sup>57</sup> M. Tsapatsis, G.R. Gavalas, “A kinetic model of membrane formation by CVD of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, **AIChE J.** 38 (1992) 847-851.

- <sup>58</sup> S.-I. Nakao, T. Suzuki, T. Sugawara, T. Tsuru, S. Kimura, "A hybrid processing method for high performance hydrogen-selective silica opposing reactants geometry", **Microporous Mesoporous Mat.** 37 (2000) 145-152.
- <sup>59</sup> N. Inagaki, N. Kobayashi, M. Matsushima, **J. Membr. Sci.** 34 (1987) 297
- <sup>60</sup> N. Inagaki, "Gas separation membrane made by plasma polymerization of 1,3-difluoromethylbenzene/ $CF_4$  mixture" **J. Appl. Polym. Symp.** 40 (1990) 143-153.
- <sup>61</sup> D.-W. Lee, Y.-G. Lee, S.-E. Nam, B. Sea, K.-H. Lee, "Preparation and characterization of  $SiO_2$  composite membrane for purification of hydrogen from methanol steam reforming as an energy carrier system for PEMFC", **Sep. Purif. Technol.** 32 (2003) 45-50.
- <sup>62</sup> C.-Y. Tsai, S.-Y. Tam, Y. Lu, C. J. Brinker, "Dual-layer asymmetric microporous silica membranes", **J. Membr. Sci.** 169 (2000) 255-268.
- <sup>63</sup> G.R. Gavalas, C.E. Megiris, S.W. Nam, « Deposition of  $H_2$ -permselective  $SiO_2$  films », **Chem. Eng. Sci.** 44 (1989) 1829-1835.
- <sup>64</sup> A. Ayril, A. Julbe, V. Rouessac, S. Roualdes, J. Durand, "Microporous silica Membrane-Basic principles and recent advances" in Inorganic Membranes : Synthesis, Characterisation and Applications, R. Malada and M. Menendez (Eds), Elsevier, Amsterdam, 2007, Chapter 2.
- <sup>65</sup> M. Nomura, H. Aida, S. Gopalakrishnan, T. Sugawara, S.-I. Nakao, S. Yamazaki, T. Inada, Y. Iwamoto, "Steam stability of a silica membrane prepared by counterdiffusion chemical vapor deposition", **Desalination** 193 (2006) 1-7.
- <sup>66</sup> J. C. S. Wu, H. Sabol, G. W. Smith, D. L. Flowers and P. K. T. Liu, « Characterization of hydrogen-permselective microporous ceramic membranes », **J. Membr. Sci.** 96 (1994) 275-287.
- <sup>67</sup> G.-J. Hwang, K. Onuki, S. Shimizu, H. Ohya, "Hydrogen separation in  $H_2$ - $H_2O$ - $HI$  gaseous mixture using the silica membrane prepared by chemical vapor deposition", **J. Membr. Sci.** 162 (1999) 83-90.
- <sup>68</sup> M. Nomura, K. Ono, S. Gopalakrishnan, T. Sugawara, S.-I. Nakao, « Preparation of a stable silica membrane by a counter diffusion chemical vapor deposition method » **J. Membr. Sci.**, 251 (2005) 151-158.
- <sup>69</sup> D. Lee, L. Zhang, S. Oyama, S. Niu, R. Saraf, "Synthesis, characterization, and gas permeation properties of a hydrogen permeable silica membrane supported on porous alumina", **J. Membr. Sci.** 231 (2004) 117-126.
- <sup>70</sup> J. P. Collins, R. W. Schwartz, R. Sehgal, T. L. Ward, C. J. Brinker, G. P. Hagen, C. A. Udovich, « Catalytic Dehydrogenation of Propane in Hydrogen Permselective Membrane Reactors », **Ind. Eng. Chem. Res.** 35 (1996) 4398-4405.
- <sup>71</sup> Y. Yoshino, T. Suzuki, B.N. Nair, H. Taguchi, N. Itoh, "Development of tubular substrates, silica based membranes and membrane modules for hydrogen separation at high temperature", **J. Membr. Sci.** 267 (2005) 8-17.

- <sup>72</sup> T. Tsuru, K. Yamaguchi, T. Yoshioka, "Methane steam reforming by microporous catalytic membrane reactors", **AIChE Journal** 50 [11] (2004) 2794-2805.
- <sup>73</sup> M. Asaeda, M. Kashimoto, "Sol-Gel Derived Silica Membranes for Separation of Hydrogen at High Temperature -Separation Performance and Stability against Steam" **Proceedings of the International Conference on Inorganic Membranes (ICIM<sub>5</sub>)**, Nagoya, Japan June 22-26 (1998) 172-175.
- <sup>74</sup> M. Kanezashi, M. Asaeda, « Hydrogen permeation characteristics and stability of Ni-doped silica membranes in steam at high temperature », **J. Membr. Sci.** 271 (2006) 86-93.
- <sup>75</sup> C. Su, T. Jin, K. Kuraoka, Y. Matsumura, T. Yazawa, « Thin palladium film supported on SiO<sub>2</sub>-modified porous stainless steel for a high-hydrogen-flux membrane, », **Ind. Eng. Chem. Res.** 44 (2005) 3053-3058.
- <sup>76</sup> C.S. Jun, K.H. Lee, "Palladium and palladium alloy composite membranes prepared by metal-organic chemical vapor deposition method (cold-wall)", **J. Membr. Sci.** 176 (2000) 121-130.
- <sup>77</sup> S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe, S. Morooka, "Thin Palladium Membrane Formed in Support Pores by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition Method and Application to Hydrogen Separation", **Ind. Eng. Chem. Res.** 33 (1994) 616-622.
- <sup>78</sup> H. Verveij, "Ceramic membranes: morphomogy and transport", **J. Mater. Sci.** 38 (23) (2003) 4677-4695.
- <sup>79</sup> D. Lee, S. T. Oyama, "Gas permeation characteristics of a hydrogen selective supported silica membrane", **J. Membr. Sci.** 210 (2002) 291-306.
- <sup>80</sup> S.T. Oyama, D. Lee, P. Hacırlıoğlu, R.F. Saraf, "Theory of hydrogen permeability in dense silica membranes", **J. Membr. Sci.** 244 (2004) 45-53.
- <sup>81</sup> S.T. Oyama, D. Lee, P. Hacırlıoğlu, R.F. Saraf, "Theory of hydrogen permeability in nonporous silica membranes", **J. Membr. Sci.** 244 (2004) 45-53.
- <sup>82</sup> J.E. Shelby, "Helium Migration in Natural and Synthetic Vitreous Silica", **J. Am. Ceram. Soc.** 55 (1972) 61-64.
- <sup>83</sup> J.E. Shelby, "Temperature dependence of He diffusion in vitreous SiO<sub>2</sub>", **J. Am. Ceram. Soc.** 54 (1972) 125-129.
- <sup>84</sup> R.W. Lee, R.C. Frank, D.E. Swets, "Diffusion of Hydrogen and Deuterium in Fused Quartz", **J. Chem. Phys.** 36 (1962) 1062-1071.
- <sup>85</sup> R.W. Lee, « Diffusion of Hydrogen in Natural and Synthetic Fused Quartz », **J. Chem. Phys.** 38 (1963) 448-455.
- <sup>86</sup> R.S.A. de Lange, K. Keizer, A.J. Burggraaf, « Analysis and theory of gas transport in microporous sol-gel derived ceramic membranes », **J. Membr. Sci.** 104 (1995) 81-100.

- <sup>87</sup> T. Yoshioka, A. Yasumoto, K. Kishi, T. Tsuru, “*MD Simulation studies for effect of membrane structures and dynamics on gas permeation properties through microporous amorphous silica membranes*”, **Desalination** 233 (2008) 333-341.
- <sup>88</sup> T. Tsuru, K. Yamaguchi, T. Yoshioka and M. Asaeda, « *Separations methane steam reforming by microporous catalytic membrane reactors* », **AIChE J.**, 50 (2004) 2794-2805.
- <sup>89</sup> M. Asaeda, M. Kashimoto, “*Sol–gel derived silica membranes for separation of hydrogen at high temperature-separation*” in **Proceedings of the International Conference on Inorganic Membranes (ICIM<sub>5</sub>)**, Nagoya, Japan June 22-26 (1998) 172-175.
- <sup>90</sup> P.P.A.C. Pex, Y.C. van Delft, “*Silica membranes for hydrogen fuel production by membrane water gas shift reaction and development of a mathematical model for a membrane reactor*”, ECN report RX-05-123, published in “*Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations- Results from the CO<sub>2</sub> capture project: Capture and separation of carbon dioxide from combustion sources*” vol. 1, chapter 17, July 2005.
- <sup>91</sup> R.K. Iler, “*The Chemistry of Silica*” **Interscience, New York**, 1979.
- <sup>92</sup> M. Asaeda, S. Yamasaki, “*Separation of inorganic/organic gas mixtures by porous silica membranes*” **Sep. Purif. Technol.** 25 (2001) 151-159.
- <sup>93</sup> M. Nomura, H. Aida, S. Gopalakrishnan, T. Sugawara, S.-I. Nakao, S. Yamazaki, T. Inada, Y. Iwamoto, “*Steam stability of a silica membrane prepared by counterdiffusion chemical vapour deposition*”, **Desalination** 193 (2006) 1-7.
- <sup>94</sup> R. M. de Vos, W. F. Maier, H. Verweij, « *Hydrophobic silica membranes for gas separation* », **J. Membr. Sci.** 158 (1999) 277-288.
- <sup>95</sup> H. B. Park, Y. Moo Lee, « *Pyrolytic carbon–silica membrane: a promising membrane material for improved gas separation* », **J. Membr. Sci.** 213 (2003) 263-272.
- <sup>96</sup> M. C. Duke, J. C. Diniz da Costa, G.Q.M. Lu, M. Petch, P. Gray, “*Carbonised template molecular sieve silica membranes in fuel processing systems: permeation, hydrostability and regeneration*”, **J. Membr. Sci.** 241 (2004) 325-333.
- <sup>97</sup> E. Finot, S. Roualdes, M. Kirchner, V. Rouessac, R. Berjoan, J. Durand, J.-P. Goudonnet, L. Cot, « *Etude locale de la surface des membranes PECVD a-SiOCH par AFM* », **Appl. Surf. Sci.** 187 (2002) 326-338.
- <sup>98</sup> C. Guizard, A. Ayral, A. Julbe, « *Potentiality of organic solvents filtration with ceramic membranes. A comparison with polymer membranes* », **Desalination** 147 (2002) 275-280
- <sup>99</sup> A. Nijmeyer, “*Hydrogen-selective silica membranes for use in membrane steam reforming*”, **Ph.D. Thesis, Twente University**, 1999.
- <sup>100</sup> H. Mori, S. Fujisaki, T. Siato, T. Sumino, Y. Iwamoto, “*Characterisation of hydrogen interaction studies on Co-doped amorphous silica composite materials for high temperature hydrogen separation membranes*” in Proc. **9<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Membranes**, (ICIM<sub>6</sub>) Lillehammer, Norway, June 25-29 (2006) 382-385.



**Chapitre II : La technique PECVD : Dépôt de couches minces par plasma****II.1. Définition d'un plasma**

Les plasmas sont des gaz partiellement ionisés composés d'électrons, de particules ioniques chargées positivement ou négativement, d'atomes neutres, de molécules et de radicaux. L'ensemble est électriquement neutre. Les plasmas sont considérés comme un état matériel plus actif que les états solide, liquide ou gaz, et sont souvent assimilés au quatrième état de la matière. On distingue les plasmas chauds, dans lesquels les gaz sont majoritairement ionisés, les plasmas froids, possédant un faible taux d'ionisation, de l'ordre de  $10^{-4}$ . Un plasma peut être généré en soumettant un gaz à un champ électrique alternatif. Les électrons libres sont alors accélérés et acquièrent de l'énergie. Au cours de leurs déplacements, ils entrent en collision avec des molécules ou des atomes. Les chocs inélastiques provoquent l'ionisation des molécules de gaz. Le gaz passe alors d'un état d'isolant électrique à un état de conducteur par production d'espèces (libres) chargées. L'apparition d'espèces ionisées et excitées initie un grand nombre de phénomènes réactionnels complexes (ionisation, dissociation, émission, recombinaison, neutralisation, désexcitation, attachement...), permettant l'observation d'un phénomène de décharge luminescent.

**II.2. Grandeurs caractéristiques**

Le plasma est un milieu globalement neutre : on a autant d'ions positifs que d'électrons. Le nombre d'ions + ou d'électrons par unité de volume est appelé densité plasma,  $n = n_{e^-} = n_{ion}$ . La densité des électrons et des ions est de l'ordre de  $10^8$ - $10^{12}$   $\text{cm}^{-3}$ , et la concentration en radicaux libres est beaucoup plus importante ( $10^3$  à  $10^5$  fois plus élevée). Le rapport du nombre d'ions au nombre total de particules chargées et neutres correspond au degré d'ionisation ou de dissociation  $\alpha$ .

$$\alpha = \frac{n_{A^+}}{n_A + n_{A^+}} \quad (1)$$

$n_{A^+}$  densité des espèces ionisées ou dissociées.

$n_A$  densité des espèces neutres.

Le degré d'ionisation en PECVD est inférieur à  $10^{-4}$ . Les espèces neutres ou radicalaires sont donc les principaux responsables de la croissance du film.

Par contre selon l'énergie des particules, leurs rôles dans le processus réactionnel peuvent être importants malgré leur faible proportion.

$$\frac{1}{2}mv_r^2 = \frac{3}{2}kT \quad (2)$$

Avec  $v_r$  vitesse quadratique moyenne

$m$ , masse de la particule et

$K$ , constante de Boltzman

En PECVD, le plasma est hors équilibre thermodynamique car la température plasma des électrons est bien supérieure à celle des autres espèces.

La dernière grandeur est le mouvement des particules chargées et plus particulièrement leurs oscillations autour de leur position d'équilibre, dues aux fluctuations locales de charges. La fréquence de ces oscillations est appelée fréquence plasma et s'écrit :

$$f_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\pi m}} \quad (3)$$

La fréquence plasma conditionne le déplacement des ions et des électrons sous l'influence du champ électrique. Avec une densité plasma de  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , la fréquence plasma électronique est environ 900 MHz alors que la fréquence plasma ionique sera plutôt de l'ordre de 1 MHz.

Dans ce travail de thèse des plasmas basses fréquences (50 kHz) ont été utilisés. Les ions et les électrons suivent instantanément les variations du champ électrique.

Après avoir abordé très brièvement les principales grandeurs qui caractérisent un plasma, les différents types de plasma froid sont reportés ci-après.

### **II.3. Plasma froid**

Les plasmas sont principalement caractérisés par leur énergie électronique  $kT_e$  et leur densité électronique  $n_e$ . Selon les valeurs respectives de ces 2 grandeurs, différents types de plasmas naturels ou expérimentaux sont distingués. Les plasmas utilisés pour l'élaboration de couches minces entrent dans la catégorie des décharges luminescentes à faible pression ( $10^{-2}$ -10 mbar). Ces plasmas sont caractérisés par des énergies et densités électroniques respectivement de l'ordre de  $10^{-10}$  eV et  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Leur degré d'ionisation est inférieur à  $10^{-4}$  si bien que la phase gazeuse est principalement composée d'espèces neutres à l'état excité et fragmenté.

Une caractéristique de ces plasmas est l'absence d'équilibre thermique entre la température électronique  $T_e$  et celle du gaz  $T_g$ . Ces températures peuvent éventuellement devenir proches par augmentation de la pression ; elles peuvent être également modifiées à pression fixe par la quantité d'énergie fournie à la phase gazeuse. Quoiqu'il en soit, dans de tels plasmas pour lesquels la fréquence de collision entre les électrons et les particules de gaz est faible, la température  $T_e$  est toujours très élevée (plusieurs milliers de degrés) tandis que les espèces gazeuses restent à une température  $T_g$  proche de l'ambiante. C'est pourquoi ces plasmas sont communément appelés plasmas froids.

### II.3.1. Réactions au sein d'un plasma froid

Dans la phase gazeuse d'un plasma, on distingue les réactions primaires résultant des collisions inélastiques entre électrons et molécules neutres stables, et les réactions secondaires qui font intervenir des espèces lourdes (ions, molécules et atomes neutres ou excités). Les réactions entre espèces chargées sont quant à elles très peu probables du fait de la faible densité d'ions.

#### *Réactions primaires générées par impacts électroniques :*

- Ionisation :  $e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$
- Ionisation dissociation:  $e^- + AB \rightarrow A^+ + B + 2e^-$
- Attachement dissociatif :  $e^- + AB \rightarrow A^+ + B^- + e^-$
- Attachement radiatif :  $e^- + A \rightarrow A^- + h\nu$
- Excitation :  $e^- + AB \rightarrow AB^*$

Suivie par des réactions de désexcitation, avec ou sans émission de photons :

- Emission :  $AB^* \rightarrow AB + h\nu$
- Dissociation :  $AB^* \rightarrow A^* + B^*$
- Emission dissociative :  $AB^* \rightarrow A + B^* \rightarrow A + B + h\nu$

#### *Réactions secondaires faisant intervenir des électrons :*

##### *Recombinaison électron-ions :*

- Dissociative :  $e^- + AB^+ \rightarrow A^* + B$
- Radiative :  $e^- + A^+ \rightarrow A^* + h\nu$
- A trois corps :  $e^- + A^+ + B \rightarrow A + B$
- Diélectrique :  $e^- + A^+ \rightarrow A^{**} \rightarrow A^* + h\nu$

##### *Réactions électron-molécule excitée :*

- Attachement :  $AB^* + e^- \rightarrow A^- + B$

- Désexcitation:  $A^* + e^- \rightarrow A + e$

**Réactions secondaires entre deux particules lourdes :**

*Réactions molécules neutres-ions :*

- Recombinaison :  $A^+ + BC \rightarrow AB^+ + C$
- Formation de cluster :  $A^+ + B + M \rightarrow AB^+ + M$
- Transfert de charge :  $A^+ + B \rightarrow A + B^+$
- Détachement collisionnel :  $AB^- + C \rightarrow AB + C + e^-$
- Détachement associatif :  $A^- + B \rightarrow AB + e^-$

*Réactions molécules neutres-molécules excitées :*

- Ionisation de Penning :  $A + B^* \rightarrow A^+ + B + e^-$
- Dissociation de Penning :  $AB + C^* \rightarrow A + B + C$

*Réactions entre deux ions :*

- Neutralisation :  $A^+ + B^- \rightarrow A^* + B^*$
- Neutralisation à trois corps :  $A^+ + B^- \rightarrow AB + h\nu$
- Neutralisation radiative :  $B^- + A^+ + M \rightarrow AB + M$

### II.3.2. Interactions entre un plasma froid et un substrat

L'interaction d'un plasma avec une surface se traduit par plusieurs types d'effets, correspondant à différents types de réactions chimiques entre les espèces du plasma et les atomes constituant la surface. Souvent plusieurs de ces effets se produisent simultanément ou consécutivement, et c'est leur résultante qui définit l'effet global. On distingue généralement quatre réactions chimiques principales :

**Réticulation** : Sous l'influence du plasma, des liaisons situées en surface du matériau sont ouvertes et peuvent alors se réorganiser différemment, en général avec un effet de réticulation.

**Gravure chimique** : La réaction de gravure se produit lorsqu'une espèce réactive du plasma interagit avec un atome de la surface et aboutit à la formation d'une espèce volatile qui est éliminée dans la phase gaz. Cette réaction s'accompagne de la création d'un site actif à la surface du substrat.

**Greffage** : La réaction de greffage est décrite par la fixation d'une espèce réactive de la phase gazeuse sur un site actif de la surface.

**Dépôt** : Il se produit par recombinaison d'espèces réactives du plasma. Ces espèces sont adsorbées sur la surface du substrat. Cette réaction peut être consécutive à des réactions d'oligomérisation en phase gazeuse.

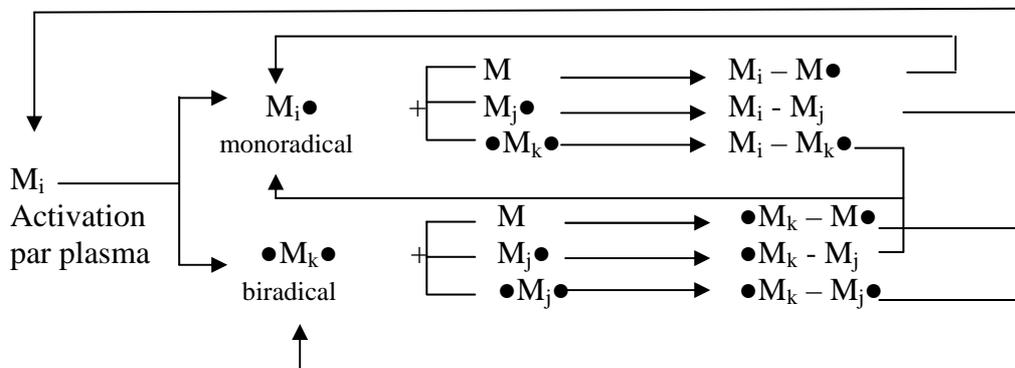
## II.4. Procédé de dépôt par plasma

### II.4.1. Principe de dépôt par plasma

Lorsqu'un matériau (substrat) est en contact avec un plasma froid contenant une ou plusieurs espèces condensables, un film se forme à sa surface. Par l'intermédiaire de réactions entre les espèces présentes dans le plasma et la surface, les molécules (radicaux) de la phase gazeuse forment un film qui recouvre le substrat. Le dépôt est le siège d'une compétition entre différents phénomènes qui peuvent mener à des régimes de croissance distincts, variables selon les paramètres plasma. La figure II.1 présente schématiquement les différents processus possibles.

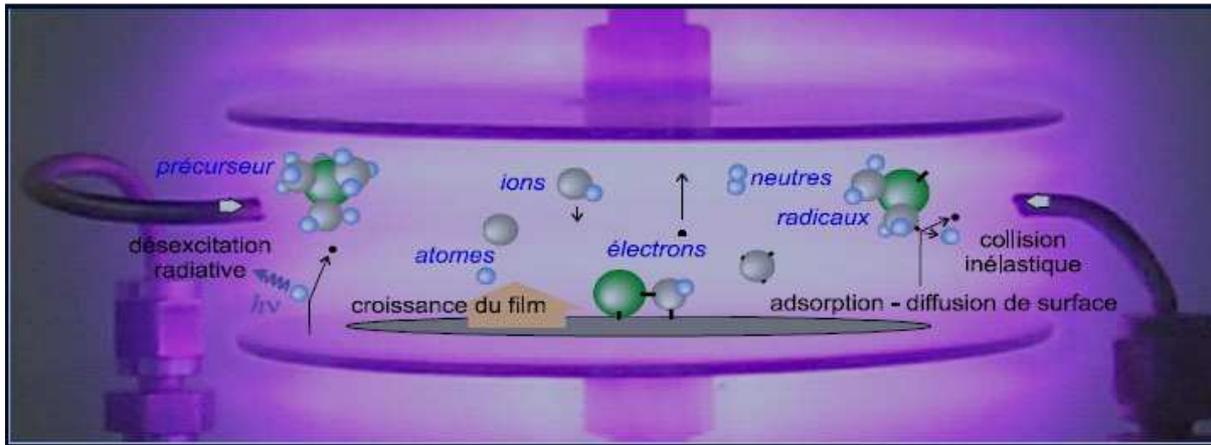
### II.4.2. Mécanisme de dépôt par plasma

Le mécanisme de dépôt par plasma met en jeu les étapes suivantes : un amorçage (dissociation de la molécule initiale en espèces activées), une propagation, et une terminaison par recombinaison des espèces activées. La plus grande partie des travaux suggère que les radicaux libres sont les principales espèces activées qui propagent la croissance des chaînes, à la fois en phase gazeuse ou sur la surface des films déposés. Les radicaux libres sont également produits sur le substrat par absorption de molécules et radicaux formés dans la phase gazeuse. La croissance du film se poursuit alors par réaction entre ces radicaux. Le mécanisme de dépôt plasma proposé par Yasuda [1] est présenté sur la figure II-1



**Fig.II.1 : Représentation schématique du mécanisme de dépôt plasma proposé par Yasuda**

L'édification du dépôt, par le procédé plasma, se fait principalement par des réactions de condensations entre radicaux [2] issus de la fragmentation de précurseurs organiques ne possédant pas de site actif (double ou triple liaison) dans leur structure moléculaire. Dans la figure II.2 un schéma représentatif des différentes espèces existant dans un plasma.



*Fig.II.2. Schéma représentatif de différentes espèces existant dans un plasma (réacteur capacitif).*

### II.4.3. Rôle des interactions surface/plasma

Les interactions surface/plasma sont au moins aussi importantes que les interactions entre espèces de la phase gazeuse dans le processus de dépôt par plasma. Parallèlement au processus de croissance, toute surface en contact avec un plasma est continuellement soumise au bombardement des espèces activées de la phase gazeuse conduisant à des effets qui interviennent de façon plus ou moins marquée dans le procédé global d'élaboration du matériau. Bien que minoritaires dans les plasmas froids, les ions jouent un rôle primordial dans la génération de ces effets parallèles qui sont pour la plupart parasites vis-à-vis du processus du dépôt. En particulier, l'énergie des ions est dépendante de la fréquence plasma : plus la fréquence est élevée plus les interactions des ions est faible (au-dessus de 1 MHz les ions sont gelés).

Certaines interactions surface/plasma ont des influences particulièrement remarquables sur la structure du film élaboré. Ainsi la surface d'un substrat est systématiquement soumise à des réactions de réticulation et de fonctionnalisation avant d'être recouverte du dépôt solide. De tels phénomènes induisent la formation de liaisons chimiques entre le substrat et le dépôt favorisant l'adhérence de celui-ci. Cet effet est l'un des rares effets secondaires bénéfiques

vis-à-vis du processus de dépôt. L'effet parasite le plus remarquable est relatif à la dégradation par bombardement du film en croissance. Les phénomènes de formation du dépôt et d'ablation sont compétitifs et simultanés [3]. Le procédé global peut basculer préférentiellement vers l'un ou l'autre des deux phénomènes selon la concentration d'espèces activées dans la phase gazeuse. Lorsque toute l'énergie fournie par la décharge électrique est nécessaire à l'activation des molécules de monomère, le processus de dépôt est prépondérant. Lorsqu'au contraire, une partie de l'énergie est destinée au bombardement du substrat, le phénomène d'ablation prédomine.

## **II.5. Les paramètres influençant les propriétés physico-chimiques des dépôts**

Contrairement aux procédés chimiques conventionnels, le type de matériau obtenu par plasma ne dépend pas uniquement de la nature du précurseur. L'influence des paramètres du procédé est autant, sinon, plus déterminante. Ainsi la géométrie du réacteur, la fréquence excitatrice, la température du substrat, la pression, le flux du monomère, et la puissance électrique sont autant de paramètres à contrôler pour l'élaboration d'un dépôt.

### **II.5.1. Choix du précurseur**

Le procédé plasma ne nécessite pas l'utilisation de précurseurs contenant des liaisons insaturées. De ce fait, la grande majorité des composés organiques ayant des pressions de vapeurs supérieures à plusieurs mbar aux températures d'utilisation peuvent être employés, même s'ils sont introduits dans le plasma à seulement quelques dizaines de degrés Celsius. Les classes de précurseurs les plus couramment rencontrées sont :

- Les hydrocarbures contenant des groupes polaires ou non [4].
- Les composés organométalliques volatils.
- Les fluorocarbonés.
- Les hydrures, chlorures tels que  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ...

Il est important de préciser que, indépendamment de la nature du précurseur, la masse molaire joue un rôle non négligeable dans le processus du dépôt. En effet, pour les précurseurs appartenant à la même classe et composés de groupes structuraux identiques, le monomère de

plus grand masse molaire est plus difficile à vaporiser et engendre en général, une vitesse de dépôt importante, car les fragments participant à l'édification du dépôt sont plus volumineux [5].

### **II.5.2. Géométrie du réacteur**

La forme et la taille de l'enceinte de dépôt, la localisation de la zone de plasma, l'emplacement du substrat et de l'introduction du monomère définissent le facteur hydrodynamique du dépôt. En effet ces paramètres géométriques conditionnent le transport diffusionnel de l'ensemble des espèces intervenant dans le procédé plasma : molécules de précurseurs, espèces activées et, de ce fait, influencent largement la vitesse de dépôt et la structure chimique des matériaux élaborés.

### **II.5.3. Fréquence excitatrice**

L'utilisation des basses fréquences et radiofréquences, peut donner lieu à un bombardement ionique relativement important sur le dépôt en croissance [6]. L'effet de la gravure induite est d'autant plus marqué que la fréquence excitatrice est faible. Parallèlement, une baisse de la fréquence génère une diminution de la densité d'espèces activées.

En ce qui concerne l'influence de la fréquence sur la structure des matériaux élaborés, on peut noter que les ions s'implantent dans le matériau et génèrent des contraintes en compression. Ainsi plus la fréquence est faible, plus le bombardement est intense avec pour conséquence un désordre structural accru et une densification du matériau [7].

### **II.5.4. Température du substrat**

En toute logique, la température du substrat influence principalement les réactions localisées à la surface du substrat. Une augmentation de la température favorise la mobilité de surface et la désorption des espèces adsorbées sur le substrat, ce qui conduit à des vitesses de croissance plus faibles [8,9], et à des matériaux plus denses et moins carbonés et hydrogénés, donc des matériaux plus organisés.

### II.5.5. Pression dans le réacteur

Dans le cadre de dépôts plasma, une bonne qualité des dépôts est assurée par le choix d'une pression optimale : suffisamment élevée pour favoriser les réactions en phase gazeuse et limiter le bombardement néfaste du substrat, mais pas trop non plus pour éviter la formation de poudre dans le réacteur.

### II.5.6. Paramètre composite de Yasuda W/FM

Le dépôt par plasma est basé sur les réactions entre les espèces réactives présentes dans un plasma. Ces dernières sont formées lors de l'activation du précurseur. Elles sont contrôlées par l'énergie apportée et la quantité de molécules se partageant cette énergie pour se fragmenter (représentée par la masse molaire  $M$  du précurseur (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et son flux  $F$  (en  $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Le paramètre  $W/FM$  a été introduit par Yasuda en 1973 [10] et représente la quantité d'énergie apportée par unité de masse du précurseur. Les dépôts obtenus par plasma sont souvent largement dépendants du facteur  $W/FM$  et l'on distingue trois types de régimes :

- $W/FM$  faible, le plasma est caractérisé par un déficit d'énergie. Les molécules de précurseur sont peu fragmentées dans le plasma et la structure du précurseur est en général largement conservée. Les dépôts formés dans cette région sont fortement carbonés et hydrogénés et peu réticulés ce sont des polymères plasma. Leurs vitesses de croissance augmentent avec l'augmentation de  $W/FM$  car une hausse de ce paramètre s'accompagne d'une augmentation du nombre d'espèces activées initiant le dépôt.
- $W/FM$  fort, le plasma est caractérisé par un déficit de précurseur. La molécule du précurseur est fortement fragmentée et les dépôts obtenus dans ces conditions sont en général très peu hydrogénés. Ils sont très inorganiques et fortement réticulés. La vitesse de dépôt diminue avec  $W/FM$  par manque de molécules de précurseurs. Les dépôts sont généralement amorphes si la température du substrat est proche de l'ambiante.
- $W/FM$  intermédiaire, il y a équilibre entre puissance fournie et quantité de précurseur injecté, l'évolution entre les deux extrêmes est progressive.

Sur l'ensemble des paramètres du procédé plasma, le facteur de Yasuda W/FM est à la fois le plus représentatif des phénomènes réactionnels, le plus facilement contrôlable et un des plus influents. C'est véritablement un paramètre de choix pour l'étude des corrélations entre conditions d'élaboration et propriétés des matériaux formés.

Dans la technologie PECVD, les matériaux obtenus sont le résultat de réactions improprement qualifiées de polymérisation plasma. Suivant la valeur de W/FM, ces matériaux vont d'un caractère « polymère » pour W/FM faible, à un caractère « inorganique désordonné » pour W/FM élevé. Entre ces deux limites les matériaux déposés sont appelés hybrides.

## **II.6. Propriétés spécifiques et applications des dépôts plasma**

La CVD plasma est une technique de dépôt originale qui présente un grand nombre d'avantages par rapport, d'une part, aux autres techniques de dépôt sous vide et d'autre part, aux réactions chimiques conventionnelles.

- Comme toutes les méthodes de dépôt sous vide, la CVD plasma permet d'élaborer des films très minces avec des épaisseurs allant de quelques nm à quelques microns.
- L'un des intérêts majeurs de cette technique est la possibilité de déposer des matériaux à température ambiante sur des substrats sensibles à la chaleur (ce que ne permet pas la CVD conventionnelle). De nombreux types de supports permettent d'obtenir des dépôts plasma présentant une bonne adhérence.
- Les matériaux déposés par plasma sont généralement quasi-denses, amorphes, fortement réticulés, et présentent une faible densité de trous comparés à ceux obtenus par d'autres techniques de dépôts sous vide telles que l'évaporation ou la pulvérisation. Nous verrons par la suite que les dépôts sont en fait ultra-microporeux et perméables aux petites molécules de gaz.
- La structure tridimensionnelle des dépôts plasma est à l'origine de bon nombre de propriétés très spécifiques de ces matériaux, propriétés que l'on ne retrouve pas pour leurs homologues élaborés par des voies conventionnelles : inertie chimique, bonne stabilité thermique, caractère anti-corrosif, propriétés barrière.

Il est possible d'élaborer par CVD plasma une large gamme de matériaux aux propriétés variées en faisant varier dans une large mesure les paramètres du procédé. Ces matériaux

plasma aux propriétés spécifiques sont utilisés dans de nombreux domaines. Des films isolants et amorphes de carbone hydrogéné sont commercialisés pour le revêtement antireflet de lentilles infrarouges, les films diélectriques PECVD sont largement utilisés dans la microélectronique, des couches céramiques déposées sur des métaux ajoutent aux propriétés du métal les caractéristiques de dureté, et de résistance à l'abrasion, à la température, et à la corrosion [11,12]. Les films plasma sont également utilisés pour la fabrication de capteurs d'humidité [13], de capteurs de gaz [14], de membranes d'osmose inverse et de pervaporation [15], ou de perméation gazeuse [16].

**Références**

- <sup>1</sup> H.Yasuda, C.R. Wang, “*Plasma polymerization investigated by the substrate temperature dependence*”, **J. Polym.Sci. A: Polym. Chem.Ed.** 23 (1985) 87-93.
- <sup>2</sup> N. Inagaki, **Editor** “*Plasma Surface Modification and plasma polymerization*”, **Tech. Publ. Comp. Inc** USA (1996)
- <sup>3</sup> H. Yasuda, “*Glow discharge polymerization*”, **J. Macromol. Sci.** A10 (1976) 383-420.
- <sup>4</sup> H. Yasuda, **Comtemp. Top. Polym.Sci.** 3 (1979) 103-107.
- <sup>5</sup> H. Matsuyama, A.Kariya, M. Teramoto , “*Effect of siloxane chain lengths of monomers on characteristics of pervaporation membranes prepared by plasma polymerization*”, **J. Appl. Polym.** 51 (1994) 689-693.
- <sup>6</sup> K. Kohler, D.E. Horne, J.W. Coburn, “*Frequency dependence of ion bombardment of grounded surfaces in RF argon glow discharges in a planar system*”, **J. Appl. Phys.** 58 (9) (1985) 3350-3359.
- <sup>7</sup> A.M. Wrobel, M.R. Wertheimer, J. Dib, H.P. Schreiber, “*Polymerization of Organosilicon in Microwave Discharges*”, **J. Macromol. Sci.** 14 (3) (1980) 321-337.
- <sup>8</sup> A.M. Wrobel, M. Kryszewski, “*Preparation, structure, and some properties of organosilicon thin polymer films obtained by plasma polymerization*”, **Progr. Colloid. Polym. Sci.** 85 (1991) 91-101.
- <sup>9</sup> S.Sahli, M.A. Djouadi, S. Hadi-Moussa, M.S.Aida, Y.Segui, “*Properties of plasma-polysiloxane deposited by PECVD*”, **Mat. Chem. Phy.** 33 (1993) 106-109.
- <sup>10</sup> H. Yasuda, T. Hirotsu, “*Distribution of polymer deposition in plasma polymerization. II. Effect of reactor design*” **J. polym. Sci. A: Polym. Chem. ED.** 16 (1973) 313.
- <sup>11</sup> B. Reynes, J. C. Buyère, “*High-density silicon nitride thin film in PECVD*”,**Sensors and Actuators A** 32 (1992) 303-306
- <sup>12</sup> H. Orfert, K. Richter, “*Plasma enhanced chemical vapor deposition of SiN-films for passivation of three-dimensional substrates*”, **Surf. Coat. Technol.** 116 (1999) 622-628.
- <sup>13</sup> N. Inagaki, M. Koyoma, “*Comparisons of glow-discharge polymerizations among tetramethylsilane, dimethyldimethoxysilane and tetramethoxysilane*”, **J. Polym. Sci. Polym Chem. Ed** 21 (1983) 183-186.
- <sup>14</sup> N.Inagaki, Y. Hashimoto, **J. Appl.Polym . Sci., Appl. Polym. Symp.** 42 (1988) 221-225.
- <sup>15</sup> H. Matsuama, A. Kariya, M. Teramoto, “*Effect of siloxane Chain Lengths of Monomers on pervaporation membranes prepared by plasma polymerization*”, **J. Appl. Polym. Sci.** 51 (1994) 689-693.
- <sup>16</sup> S. Roualdes, « *Elaboration par PECVD et caractérisation de membranes polysiloxanes plasma pour la perméation gazeuse* » **Thèse de Doctorat 2000**, Université Montpellier 2, IEM.

## Chapitre III : Membranes plasma pour la séparation gazeuse

Jusqu'à présent très peu d'études ont été menées sur des membranes synthétisées par PECVD pour des applications de séparation de gaz surtout sur la séparation d'hydrogène à haute température (au-delà de 100°C). Pour l'élaboration des membranes par PECVD les précurseurs organosiliciés et les composés fluorés sont les plus étudiés [1,2]. Les applications généralement visées sont la séparation O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> [3] et l'élimination des COV [4] (composés organiques volatils).

Un grand nombre de caractéristiques spécifiques aux matériaux plasma, en l'occurrence leur bas coût, leur faible épaisseur, leur uniformité, leur excellente état de surface et leur bonne adhérence sur divers types de substrats, ainsi que la possibilité de synthèse d'une large gamme de matériaux en jouant sur les paramètres du plasma détaillés dans le chapitre II de cette partie font de la PECVD une technique très intéressante pour la synthèse de membranes. En effet les deux propriétés requises pour qu'une membrane soit performante, i.e. une perméabilité et une sélectivité élevées, sont accessibles aux membranes plasma qui présentent à la fois des structures fortement réticulées et des épaisseurs très minces.

Les premières études montrant les performances des membranes plasma datent des années 70 et se sont poursuivies dans différents axes surtout à partir des années 90 [5-7].

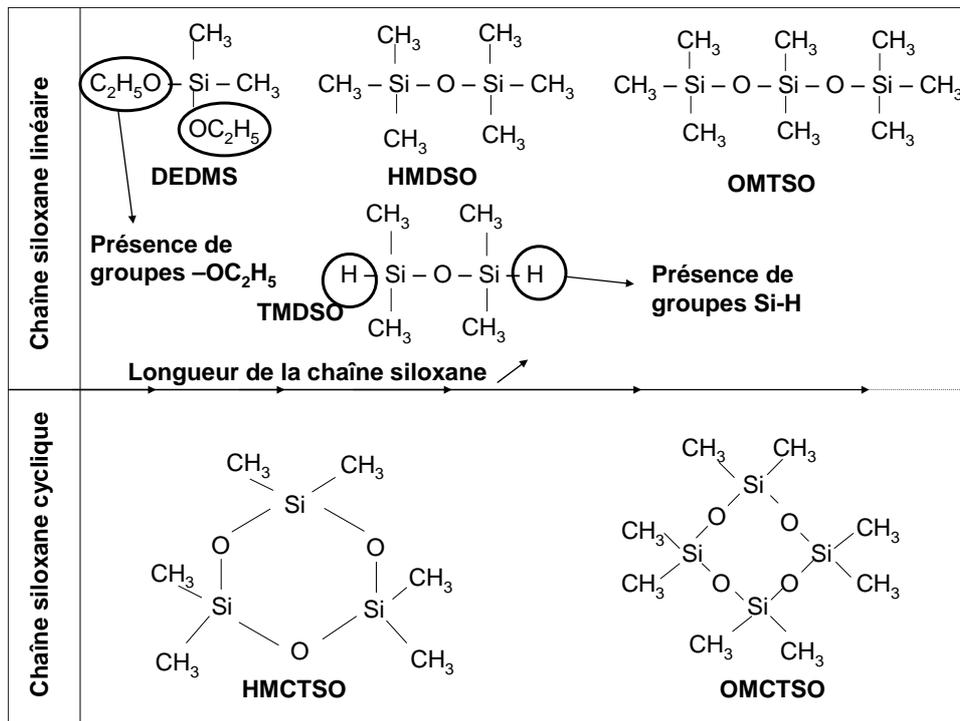
Ce chapitre rassemble quelques exemples de membranes plasma de type siloxane, fluorées ou mixtes.

### III.1. Les membranes siloxanes plasma

La majeure partie des travaux concernant des membranes siloxane plasma pour la perméation gazeuse porte sur la séparation du mélange O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> pour l'enrichissement en oxygène [8-10]. Les polysiloxanes, constitués de liaisons siloxane Si-O très flexibles, présentent l'avantage d'être fortement perméables. Quelle que soit la nature du substrat poreux ou du monomère, les membranes polysiloxane présente une perméabilité assez élevée pour l'oxygène mais une sélectivité faible, de l'ordre de 3 pour le couple O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> [7]. Les matériaux obtenus et leurs propriétés ont notamment fait l'objet de comparaisons avec le PDMS.

Un certain nombre de travaux se sont développés autour du précurseur HMDSO (hexaméthylsiloxane). On citera plus particulièrement ceux de Weichart et al. dont les membranes polysiloxane présentent une perméance à l'oxygène de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-15}$  mol.m<sup>-1</sup>

$2 \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$  et une sélectivité  $O_2/N_2$  de 3,1 [10]. Roualdès et al. [11-14] ont plus particulièrement étudié l'influence de la nature du précurseur en explorant le domaine des organosiloxanes linéaires et cycliques pour la séparation de gaz permanents ( $O_2$ ,  $H_2$ , Ar,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ). Les performances des membranes (perméance, sélectivité) ont été étudiées pour une série de précurseurs de structures variées, linéaires ou cycliques, tel que l'hexaméthyltrisiloxane (HMDSO), l'octaméthyltrisiloxane (OMTSO), l'hexaméthylcyclotrisiloxane (HMCTSO) et l'octaméthyltétrasiloxane (OMCTSO). La figure III.1 compare ces différents précurseurs, en fonction de leur longueur de chaîne et leur structure cyclique ou linéaire.



**Fig.III.1 : Différents types de précurseurs organosiliciés utilisables pour la réalisation des membranes plasma [15]**

Les membranes polysiloxane plasma développées par S. Roualdès [15], ont été déposées sur des supports plans (alumine, polypropylène, ester de cellulose), et étudiées pour la séparation de gaz à 25°C. Les perméances et les sélectivités obtenues dépendent fortement des paramètres plasma ainsi que du type du précurseur et du support utilisés. Les perméabilités sont typiquement dans les gammes suivantes:  $0,2-0,7 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$  pour  $N_2$ ,  $2-3 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$  pour  $H_2$  et de  $2-5,5 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$  pour le  $CO_2$ . Les valeurs des sélectivités maximales sont de l'ordre de 20 pour  $\alpha (H_2/N_2)$  et de 10 pour  $\alpha (CO_2/N_2)$ .

Dans le cas des films issus de monomères linéaires, les perméabilités sont dans l'ordre  $P_e(\text{CO}_2) > P_e(\text{H}_2) > P_e(\text{CH}_4) > P_e(\text{O}_2) > P_e(\text{N}_2)$ . Pour les films dérivés de monomères cycliques les différences de perméabilité sont moins marquées, à cause de la structure plus complexe des films. En effet les films dérivés de monomères linéaires sont plus perméables que ceux dérivés de monomères cycliques, car les cycles génèrent des matériaux à structure beaucoup plus rigide que celles obtenues avec les monomères linéaires. Dans chaque catégorie de polymère, plus la taille de la chaîne siloxane formant le monomère est grande, plus les films sont perméables, car leurs chaînes siloxanes sont nombreuses, longues et liées de façon continue.

D'autres types de polysiloxanes hybrides ( $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ ) ont été déposés par F. Bosc [16] à partir du HMDSO, et étudiés pour la séparation de composés organiques volatils ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , n- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , i- $\text{C}_4\text{H}_{14}$ ). Les propriétés de ces membranes sont fonction des paramètres de synthèse ainsi que de la quantité de carbone incorporée dans le matériau. Les valeurs des perméabilités obtenues sont reportées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1 : Perméabilité des COV dans les membranes polysiloxanes plasma [16].**

Hydrocarbure	Perméabilité ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ )
Méthane	$5,96 \times 10^{-15}$
Ethane	$1,64 \times 10^{-14}$
Propane	$2,05 \times 10^{-14}$
n-Butane	$2,21 \times 10^{-14}$
Isobutane	$5,53 \times 10^{-15}$

Les valeurs reportées dans ce tableau montrent que la perméabilité augmente avec la longueur de la chaîne, à l'exception de l'isobutane, qui présente une valeur de perméabilité proche de celle obtenue pour le méthane.

### **III.2. Les membranes fluorées**

Les composés fluorés ont été utilisés pour préparer des membranes de séparation de gaz. Les principaux précurseurs utilisés sont : le tétrafluorométhane, le perfluorobenzène (PFB), le pentafluorobenzène (PnFB), ditrifluorométhylbenzène (PTFMB), le perfluoro-2-butyltétrahydrofurane (PFBTHF), l'hexafluoropentène (HFP), perfluorotoluène (PFT), perfluorométhyl cyclohexane (PFMCH). Ils sont utilisés purs ou en mélanges avec des gaz

neutres (Ar, He...) ou réactifs (CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>...). La perméabilité à l'oxygène de membranes plasma issues de la polymérisation de ces composés se situe typiquement entre 10<sup>-14</sup> et 10<sup>-16</sup> mol.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup> [17-20].

Pour augmenter la sélectivité O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> les précurseurs sont mélangés à de l'ammoniac du méthane ou du tétrafluorométhane. Particulièrement le mélange du tétrafluorométhane avec du perfluorobenzène (PFB) ou le pentafluorobenzène (PnFB) est intéressant. La sélectivité O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> dépend très fortement de la quantité de CF<sub>4</sub> ajouté. Elle atteint 7,2 avec 50% de CF<sub>4</sub> dans le mélange PFB/CF<sub>4</sub> et seulement 5,5 avec 25% de CF<sub>4</sub> dans le mélange PnFB/CF<sub>4</sub> [20].

### **III.3. Les membranes mixtes (polysiloxanes-fluorés)**

Pour améliorer les performances en perméabilité des membranes siloxanes et en sélectivité des membranes fluorées, des études ont été réalisées en mélangeant les précurseurs organosiliciés et fluorés.

Les principaux précurseurs utilisés sont le éthylnyltriméthylsilane (ETMS), le triméthylvinylsilane (TMVS) ou le tétraméthylsilane (TMS), mélangé au composé fluoré tel que, le tétrafluorométhane (CF<sub>4</sub>) ou l'hexafluoropropène (HFP) [21-23].

Les perméabilités de l'oxygène et de l'azote sont de l'ordre de 10<sup>-14</sup> mol.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>, pour la plupart des membranes dérivées de ces différents mélanges, ce qui est proche des valeurs de perméabilité des membranes siloxanes plasma issus des mêmes monomères.

L'addition de 75% de CF<sub>4</sub> dans le cas du mélange TMVS/CF<sub>4</sub> génère une faible augmentation de la sélectivité des O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> qui atteint 3,9.

### **III.4. Les membranes plasma a-SiC<sub>x</sub>:H**

D'autres types de membranes plasma ont été étudiées par X. Pagès [24] pour la séparation des gaz. Ce sont des membranes de carbure de silicium préparées par PECVD à partir du diéthylsilane et déposées à l'intérieur de substrats tubulaires d'alumine macroporeuse (200 nm de diamètres moyen de pores) ou mésoporeuse avec une couche interne d'alumine gamma (5 nm de diamètre moyen de pores). Les valeurs de perméances mesurées à température ambiante sont de l'ordre de 25.10<sup>-7</sup> mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup> pour H<sub>2</sub> et de 7.10<sup>-7</sup> mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup> pour N<sub>2</sub> avec une sélectivité idéale de 3.

La couche déposée permet de boucher les pores du substrat, qu'il soit macroporeux ou mésoporeux, et le recouvrement n'est efficace qu'à partir d'une certaine épaisseur critique qui dépend du diamètre des pores du substrat.

L'étude de la perméance en fonction de la pression transmembranaire ( $\Delta p$ ), montre une légère augmentation de la perméance qui révèle une contribution du flux visqueux et donc la présence de macro-défauts dans la membrane.

La perméance diminue quand le diamètre cinétique du gaz augmente et un phénomène de tamisage moléculaire a été mis en évidence. De plus, aucune interaction particulier n'a été mise en évidence avec les espèces polaires tel que le  $\text{CO}_2$  comme c'est souvent le cas avec les membranes de silice perméables au  $\text{CO}_2$ . Ceci est attribué à l'inertie des membranes de carbure de silicium. Les tests effectués à haute température révèlent une baisse de la perméance ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) quand la température augmente. Ceci est caractéristique d'un flux visqueux ou de type Knudsen ou encore d'un flux de transition associant les deux mécanismes.

### **III.5. Paramètres influençant les performances des membranes plasma**

#### **III.5.1. Influence de l'épaisseur de la membrane**

Les performances d'une membrane plasma dépendent fortement de son épaisseur. Ainsi quand l'épaisseur de la couche augmente, la perméabilité diminue et la sélectivité augmente. Les propriétés de la membrane (perméabilité et sélectivité) seront stables et caractéristiques du matériau membranaire dès que l'épaisseur sera supérieure à une épaisseur critique dépendant du support et du matériau membranaire considéré [9,17,24].

#### **III.5.2. Influence des conditions d'élaborations**

De nombreux auteurs ont étudié l'influence du paramètre de Yasuda (W/F.M, qui décrit le caractère énergétique du plasma) sur les performances de séparation de gaz des membranes plasma [6,7,15]. Il ressort de ces études qu'une augmentation de ce paramètre induit généralement une baisse des perméabilités et une hausse de sélectivité ; cette évolution est souvent attribuée à une augmentation du degré de réticulation du film. Il faut préciser que

lorsque les conditions plasma sont extrêmement dures, W/F.M est très élevé et la présence de défauts mésoporeux dans la couche est possible [15].

### **III.6. Conclusion**

Comme on vient de le voir dans ce chapitre qui regroupe les principales membranes de séparation de gaz synthétisées par plasma, ce sont les membranes polysiloxanes et les membranes fluorées qui sont les plus étudiées. Il faut aussi souligner que ce type d'application fait l'objet de peu de travaux publiés.

L'objectif principal de ce travail de thèse, est de synthétiser des films supportés non oxydes de types  $a\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  par PECVD pour des applications membranaires à haute température et surtout pour la séparation de petites molécules de gaz comme par exemple He et  $\text{H}_2$ . Comme nous l'avons vu, les membranes PECVD sont peu coûteuses, très minces, homogènes avec un bon état de surface, et une large gamme de matériaux peut être obtenue simplement en changeant les conditions d'élaboration.

A ce jour, il n'existe pas d'étude relatant le comportement des couches  $a\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  élaborées par PECVD vis-à-vis des gaz. Par contre de nombreux travaux sur les films minces de carbonitride de silicium obtenus par PECVD pour d'autres applications révèlent une grande diversité de conditions de dépôt. La pression des gaz, la puissance de la décharge, la fréquence d'excitation, et la configuration du réacteur déterminent tout autant que la nature des précurseurs utilisés, de la température de dépôt, les caractéristiques du matériau obtenu. Il nous a donc paru intéressant d'étudier les performances de ces matériaux membranaires pour la séparation de gaz, en fonction des paramètres de synthèse plasma.

## Références

- <sup>1</sup> N. Inagaki, N. Kobayashi, M. Matsushima, **J. Membr. Sci.** 34 (1987) 297
- <sup>2</sup> N. Inagaki, “Gas separation membrane made by plasma polymerization of 1,3-difluoromethylbenzene/CF<sub>4</sub> mixture” **J. Appl. Polym. Symp.** 40 (1990) 143-153.
- <sup>3</sup> J. Y. Lai, C. Y. Shih, F. C. Lin “Plasma Deposition of Vinyl Monomers onto Poly(4-methyl-1-pentene)/Poly(dimethyl siloxane) Blend Membrane for Enrichment of Oxygen From Air” **Polym. J.** 26 (1994) 665-674
- <sup>4</sup> G. Obuskovic, S. Majumdar, K. K. Sirkar “Highly VOC-selective hollow fiber membranes for separation by vapor permeation” **J. Membr. Sci.** 217 (2003) 99-116.
- <sup>5</sup> A.F. Staancell, A.T. Spencer, “Composite permselective membrane by deposition of an ultrathin coating from plasma”, **J. Appl. Polym. Sci.** 16, (1972) 1505-1514.
- <sup>6</sup> N. Inagaki, S. Tasaka, H. Abe, « Adsorption of carbon dioxide in plasma polymers prepared from silicon compounds and carbon dioxide separation membrane », **Polym. Bulletin** 33 (1994) 709-715.
- <sup>7</sup> K. Li, J. Meichsner, « Gas separation properties of membranes coated by HMDSO plasma polymer » **Surf. Coat. Technol.** 116-119 (1999) 841-847.
- <sup>8</sup> M. Sanchez, H.P. Schreiber, M.R. Werheimer, “Plasma deposition of copolymers and their permeation characteristics”, **J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.** 42 (1988) 305.
- <sup>9</sup> J. Sakata, M. Yamamoto, M. Hirai, “Plasma polymerized membranes and gas permeability” **J. Appl. Polym.** 37 (1989) 2773-2779.
- <sup>10</sup> J. Weichart, J. Muller, “Plasma polymerized of silicon organic membranes for gas separation” **Surf. Coat. Technol.** 59 (1993) 342-344.
- <sup>11</sup> S. Roualdès, A. van der Lee, R. Berjoan, J. Sanchez and J. Durand, “Gas separation properties of organosilicon plasma polymerized membranes”, **AIChE J.** 45 (1999) 1566–1575.
- <sup>12</sup> S. Roualdès, J. Sanchez and J. Durand, “Gas diffusion and sorption properties of polysiloxane membranes prepared by PECVD”, **J. Membr. Sci.** 198 (2002), pp. 299–310.
- <sup>13</sup> S. Roualdès, J. Durand, « Experimental design and modelling in the investigate of PECVD parameters effects on the structural and gas transport properties of plasma polysiloxane membranes » **J. Membr. Sci.** 230 (2004) 39-48.
- <sup>14</sup> S. Roualdès, A. Van der Lee, J. Sanchez, J. Durand, R. Berjoan, « Characteristics of hybride organosilicon PECVD membranes for gas permeation » **Science, Technique et Applications** 294 (1999) 491-502.
- <sup>15</sup> S. Roualdès, « Elaboration par PECVD et caractérisation de membranes polysiloxanes plasma pour la permeation gazeuse » **Thèse de Doctorat (2000)**, Université Montpellier 2, IEM.

- <sup>16</sup> F. Bosc, J. Sanchez, V. Rouessac, J. Durand, « *Sorption and permeation characteristics of hybrid organosilicon thin films deposited by PECVD* » **Sep. Purif. Technol.** 32 (2003) 371-376.
- <sup>17</sup> N. Inagaki, H. Ohkubu, **J. Membr. Sci.** 27 (1986) 63-67.
- <sup>18</sup> N. Inagaki, S. Tasaka, K. Mori « *Hydrophobic polymer films plasma-polymerized from CF<sub>4</sub>/hydrocarbon and hexafluoroacetone/hydrocarbon mixtures* » **J. Appl. Polym. Sci.** 43 (2003) 581-588
- <sup>19</sup> N. Inagaki, H. Kawai, “*Gas separation membranes plasma-polymerized from perfluoromethylcyclohexane/methane mixture*” **J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.** 24 (1986) 3381-3391.
- <sup>20</sup> N. Inagaki, S. Tasaka, M.S. Park, “*Gas separation membrane made by plasma polymerization of 1,3-difluoromethylbenzene/CF<sub>4</sub> mixture*” **J. Appl. Polym. Sci** 40 (1990) 143-153.
- <sup>21</sup> N. Inagaki, S. Tasaka, T. Murata “*Plasma polymerization of perfluoro-2-butyltetrahydrofuran/methane and perfluorobenzene/tetrafluoromethane mixtures and gas permeation properties of the plasma polymers*” **J. Appl. Polym. Sci** 38 (2003) 1869-1877.
- <sup>22</sup> N. Inagaki “*Gas separation membranes plasma polymerized from mixtures from silanes and fluorocarbons*” **Appl. Polym. Symp.**, 42 (1988) 327-334.
- <sup>23</sup> N. Inagaki, « *Gas selective plasma polymerization membrane* » **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, 224 (1993) 123-135.
- <sup>24</sup> X. Pagès, « *Décharge lumineuse transportée pour la synthèse de membranes a-SiC<sub>x</sub>:H a l'intérieur d'un support céramique tubulaire* » **Thèse de Doctorat (2001)**, Université Montpellier 2. (IEM)

<b>Listes des figures et tableaux</b>
---------------------------------------

**Figures**

**Figure I.1 :** Evolution de la sélectivité  $H_2/N_2$  en fonction de la perméabilité pour une série de membranes polymères. (La limite supérieure (upper-bound limit) a été définie par Robeson en 2008) ( $1 \text{ barrer} = 3,348 \times 10^{-16} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ).

**Figure I.2:** Performance des membranes de silice synthétisées par CVD co-courant- a) Evolution de la sélectivité en fonction de la perméance de  $H_2$  [55] ; b) Evolution de la perméance des gaz purs en fonction du temps de dépôt [78].

**Figure I.3:** Vue en coupe d'un support poreux commercial (Inocermic) de structure asymétrique avec une couche de surface en alumine gamma.

**Figure I.4 :** Comparaison des perméances de  $H_2$  et des sélectivités idéales  $H_2/N_2$  à 500-600°C pour des membranes de silice obtenues par CVD et par sol-gel, et pour des membranes à base de palladium.

**Figure I.5 :** Site de solubilité dans la  $\beta$ -cristobalite a) modèle ball-and-stick (Grandes sphères: oxygène; petites sphères: silicium) ; b) représentation polyédrale du même site. Chaque sommet est occupé par un atome d'oxygène.

**Figure I.5 :** Evolution des Perméances de l'hydrogène, l'azote et de l'eau à travers des membranes de silice préparées par CVD, en fonction de la durée du traitement à 600°C en présence de vapeur d'eau.

**Figure II.1 :** Représentation schématique du mécanisme de dépôt plasma proposé par Yasuda

**Figure II.2 :** Schéma représentatif des différentes espèces existant dans un plasma.

**Figure III.1 :** Différents types de précurseurs organosiliciés utilisables pour la réalisation des membranes plasma.

**Tableaux**

**Tableau I.1 :** Interactions de l'hydrogène avec les métaux purs.

**Tableau I.2:** Propriétés séparatrices de certains alliages métalliques reportées dans la littérature.

**Tableau I.3 :** Principaux types de membranes étudiées pour la séparation d'hydrogène.

**Tableau I.4 :** Exemples de membranes de silice fabriquées par CVD et leurs performances de séparation.

**Tableau I.6 :** Comparaison des perméances à l'hydrogène et des sélectivités idéales  $H_2/N_2$  à 500-600°C, pour des membranes de silice obtenues par voies sol-gel et CVD. Comparaison avec les membranes de palladium.

**Tableau I.7 :** Energies d'activation pour le transport d'He et  $H_2$  à travers des membranes de silice obtenues par CVD et par sol-gel.

**Tableau III.1 :** Perméabilité des COV dans les membranes polysiloxanes plasma.

**Partie B : Synthèse par PECVD et caractérisation  
structurale des membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H**

## Introduction

Cette partie est consacrée à la synthèse et à la caractérisation physico-chimique des couches minces de carbonitrides de silicium obtenues par PECVD. Elle a pour principal objectif l'établissement de corrélations entre les paramètres d'élaboration plasma et les propriétés structurales des matériaux synthétisés.

Dans le premier chapitre, nous décrivons le procédé d'élaboration des couches de carbonitride de silicium. Nous avons choisi de travailler avec une puissance et une dilution variables, pour obtenir une large gamme de matériaux de nature et de propriétés diverses.

La détermination des propriétés des matériaux élaborés fait l'objet des chapitres suivants. Le chapitre II présente les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des matériaux. Le chapitre III est consacré à l'étude de la croissance, de la structure chimique, et des propriétés physico-chimiques (densité, indice de réfraction, énergie de surface, ..... ) des films élaborés.

Les corrélations mises en évidence sont basées sur l'influence du paramètre  $1/X$ , qui est proportionnel à la fraction de dilution à l'ammoniac, et de  $P$  la puissance génératrice du plasma, sur l'ensemble des propriétés structurales étudiées.

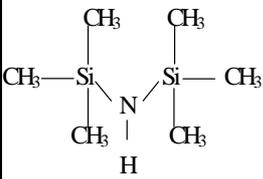
## Chapitre I : Elaboration des films de a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H par PECVD

Ce chapitre décrit le protocole expérimental utilisé pour l'élaboration des membranes de a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H par PECVD. Ces membranes sont constituées d'un film déposé sur un support, aussi il convient dans un premier temps de choisir avec soin les substrats et le précurseur organosilicié utilisé, dont la nature et les propriétés déterminent la structure des membranes synthétisées. La géométrie et le fonctionnement du réacteur plasma sont également des facteurs déterminants dans le protocole de synthèse des matériaux. La configuration du réacteur ainsi que le mode opératoire guidant le processus de dépôt sont également décrits dans ce chapitre.

### I.1. Nature du précurseur organosilicié

Le précurseur que nous avons utilisé dans cette étude est l'hexaméthylidisilazane (HMDSN). Le tableau I.1 rassemble la formule développée et les propriétés physico-chimiques de ce précurseur. Le gaz diluant (et réactif) utilisé est l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) ; l'argon est le gaz vecteur.

**Tableau.I.1 : Propriétés physico-chimiques du précurseur organo-silicié HMDSN**

Précurseur et formule	Indice de réfraction n	Pureté (fournisseur)	Densité à 25°C (g/ml)	Température d'ébullition (°C) 1 atm	Masse molaire (g/mol)	N/Si (at)	C/Si (at)
HMDSN 	1,407	99% (Sigma-Aldrich)	0,77	125	161,39	0,5	3

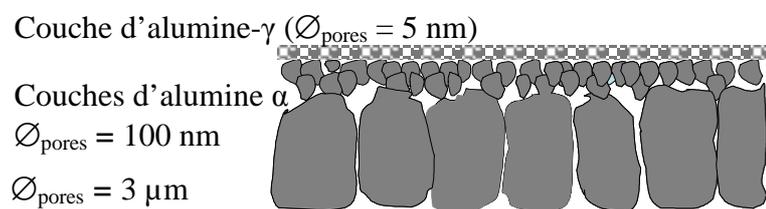
Ce type de précurseur, qui présente des rapports atomiques N/Si = 0,5 et C/Si = 3, nous a paru pertinent pour la synthèse des matériaux cyclés de types a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H.

Le DMSO (diméthylsiloxane) a également été utilisé pour la synthèse, par PECVD, de membranes en silice dont les performances et la stabilité seront comparées à celles des membranes dérivées de HMDSN.

## I.2. Les supports utilisés

Les couches de a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H ont été déposées sur différents types de supports, car certaines méthodes de caractérisation nécessitent l'usage d'un support spécifique.

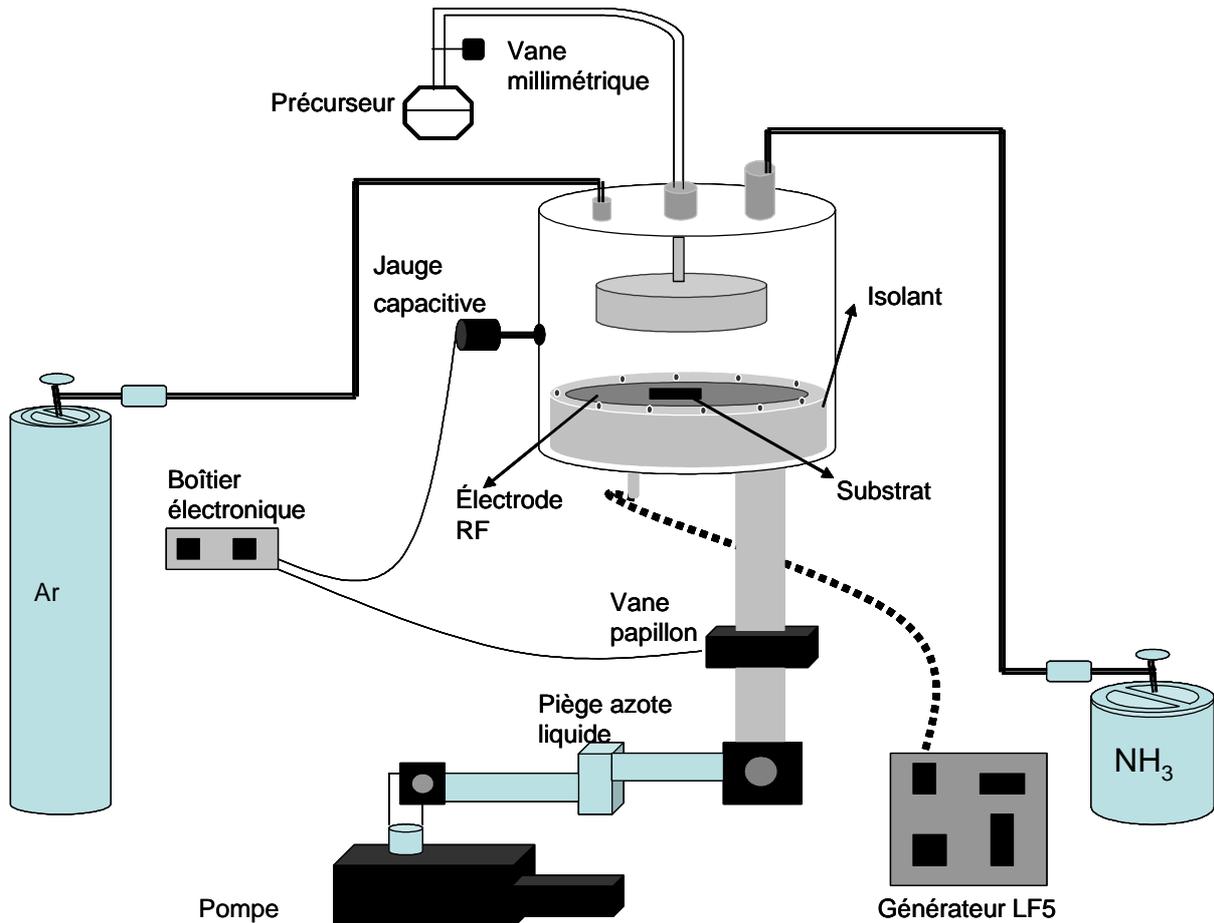
- Pour la caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux par les techniques spectroscopiques, nous avons déposé les couches de SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H sur des supports de silicium monocristallin. Les analyses thermiques nécessitent l'usage de matériaux sous forme de poudres, obtenues par décollement à l'aide d'une spatule et broyage des couches déposées sur silicium.
- Pour les tests réalisés sur microbalance à quartz, les couches sont déposées sur des supports en quartz monocristallin spécialement conçus pour l'utilisation de la balance de sorption.
- Pour les tests de perméation gazeuse, les couches sont déposées sur des supports céramiques poreux qui doivent répondre à un certain nombre de critères. Les supports membranaires doivent supporter la pression transmembranaire appliquée sur la membrane au cours du test de perméation (2-3 bars), et avoir une grande perméabilité afin de ne pas limiter le transport global à travers le système membrane/support et de pouvoir mettre en évidence les propriétés séparatrices du film supporté. Les supports que nous avons utilisés sont des disques commerciaux d'alumine (Inoceramic-Germany), de 27 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur, ayant une porosité entre 30 et 55 %. Ils ont une structure asymétrique multicouche (trois couches) et la couche mince de surface est mésoporeuse, avec des pores de 5 nm de diamètre moyen. La figure I.1 présente un schéma représentatif du support d'alumine utilisé.



**Fig.I.1 : Représentation schématique de la structure asymétrique du support d'alumine commercial utilisé pour les tests de perméation.**

### I.3. Configuration du réacteur plasma

Les membranes de a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H ont été élaborées dans un réacteur à couplage capacitif et électrodes planes, parfaitement adapté au dépôt de couches minces sur supports plans. Le schéma du montage est représenté dans la figure I.2.



*Fig. I.2 : Représentation schématique du réacteur utilisé pour les dépôts de films supportés par PECVD.*

Le système comprend :

- Une chambre cylindrique de diamètre 15 cm et de hauteur 17 cm, en acier inoxydable, dans laquelle se trouvent deux électrodes planes parallèles également en acier inoxydable. L'électrode inférieure de diamètre 12 cm, portée au potentiel RF, sert de porte substrat ; elle est isolée de l'ensemble du réacteur par du PTFE. L'électrode supérieure (diamètre = 8 cm) est reliée à la masse, qui a la forme d'une douche pour une distribution homogène du précurseur. Ces deux électrodes sont distantes de 2 cm. Le générateur plasma est de type LF5

(Advanced Energy) et fournit un signal RF (fréquence variable de 50 à 500 kHz pour une puissance maximale de 500W). Le signal peut également être pulsé.

- Une vanne papillon dont la position est asservie à la mesure de la pression par une jauge capacitive (TYLAN CDL 11 512), permet de contrôler l'efficacité du pompage et de maintenir la pression de consigne imposée par l'utilisateur.
- Une pompe Alcatel 2015 C1 (vitesse de pompage de 15 m<sup>3</sup>/h) munie d'un piège refroidi à l'azote liquide pour éliminer les espèces gazeuses résiduelles.

## **I.4. Mode opératoire**

### **I.4.1. Protocole expérimental**

Une fois le substrat positionné sur l'électrode inférieure (électrode RF), la chambre du réacteur est mise sous vide. Lorsque la pression limite est atteinte, le monomère HMDSN est introduit dans le réacteur sous forme de vapeur. Le flux du précurseur est régulé à l'aide d'une vanne millimétrique. L'ammoniac et l'argon sont également introduits dans le réacteur. Leurs pressions sont régulées grâce à deux vannes millimétriques. Après réglage de la pression totale dans le réacteur, le générateur est mis en marche à une puissance et fréquence choisies.

### **I.4.2. Conditions de dépôt**

Plusieurs paramètres influencent la composition et la microstructure des couches minces obtenues par PECVD. Dans notre étude les paramètres fixes et variables sont les suivants :

#### ***Paramètres fixes :***

- fréquence plasma fixée à 50 kHz.
- $p_{\text{ammoniac}} + p_{\text{précurseur}} = 0,2 \text{ mbar}$
- Pression partielle d'argon maintenue à 0,3 mbar

Donc la pression totale dans le réacteur est fixée à 0,5 mbar.

#### ***Paramètres variables :***

- Le temps du dépôt : sur substrat de silicium les temps de dépôt ont été fixés de façon à obtenir une épaisseur de couche la mieux adaptée à chaque technique de caractérisation utilisée. Sur substrat preux, les temps de dépôts ont été choisis pour avoir des épaisseurs de couches suffisantes pour boucher complètement les pores du support d'alumine  $\gamma$ .

10. - Le rapport des pressions partielles :  $\frac{1}{X} = \frac{P_{\text{précurseur}} + P_{\text{ammoniac}}}{P_{\text{précurseur}}}$  a été modulé entre 1 et 10.
- La puissance P du générateur a été modulée entre 100 et 400 W.

### **I.5. Conclusion**

La synthèse des matériaux a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H à partir des différents précurseurs et sur toute la gamme des paramètres définis précédemment, permet d'élaborer une large gamme de membranes de nature et structures variées. Les propriétés de ces matériaux et membranes sont présentées dans les chapitres suivants, en corrélation avec les paramètres plasma, et plus particulièrement avec 1/X et P.

## Chapitre II : Techniques de caractérisation et protocoles opératoires

Ce chapitre décrit les différentes méthodes de caractérisations statiques et dynamiques des matériaux, films et membranes synthétisés et les protocoles utilisés. Ces méthodes de caractérisation peuvent être regroupées en trois catégories :

### *II.1. Techniques de caractérisation microstructurales*

- La microscopie électronique à balayage (MEB) pour caractériser la morphologie et la cinétique de croissance des dépôts.
- Les spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), de photoélectrons X (XPS) et à dispersion d'énergie de rayon X (EDX), pour analyser la composition et la microstructure des couches.

### *II.2. Techniques de caractérisation des propriétés physico-chimiques et macroscopiques*

- L'ellipsométrie pour déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction des dépôts.
- L'analyse thermogravimétrique (ATG) pour étudier la stabilité des couches en fonction de la température.
- La méthode de l'angle de goutte pour caractériser la de surface des matériaux.

### *II.3. Techniques de caractérisation du transport de gaz et de vapeurs dans les membranes*

- La balance à quartz (QCM) pour étudier l'adsorption de vapeurs dans la matrice membranaire et le relation avec la texture poreuse.
- La perméation gazeuse pour évaluer la perméabilité et la sélectivité des membranes aux gaz en fonction de la pression et de la température.

## **II.1. Techniques de caractérisation microstructurales**

### **II.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB), couplée à l'EDX**

L'analyse d'un matériau par microscopie électronique à balayage (MEB), consiste à balayer sa surface avec un faisceau d'électrons ayant une tension d'accélération de quelques kV. Le matériau cible ainsi bombardé émet des électrons secondaires vrais (électrons de surface d'énergie inférieure à 50 eV) qui, une fois collectés et analysés, permettent d'étudier la morphologie de surface d'un échantillon, d'évaluer sa rugosité, de détecter la présence éventuelle de défauts et de macropores. La visualisation en coupe de dépôts permet d'estimer

de leur épaisseur (avec une précision de  $\sim 10\%$ ). L'appareillage utilisé au laboratoire est un microscope Hitachi S-4500 à effet de champ qui permet un grandissement maximal de  $3.10^5$ . Pour éviter l'accumulation des charges au cours de l'analyse, les échantillons sont préalablement métallisés par pulvérisation cathodique d'une cible en platine (Pt). Le MEB est couplé à un EDX qui permet des analyses élémentaires au sein des échantillons afin de déterminer leurs compositions atomiques sous réserve que l'épaisseur des couches soit supérieure à 1 micromètre.

### II.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse IRTF est une technique de caractérisation non destructive et particulièrement simple d'utilisation qui permet de déterminer la nature des liaisons chimiques d'un matériau directement déposé sur un substrat peu absorbant (dans notre cas le silicium). Sous l'effet d'un rayonnement IR, le matériau absorbe une partie de l'énergie lumineuse qu'il reçoit. Cette absorption se traduit par une vibration ou une rotation forcée de certaines liaisons présentes dans le matériau. La fréquence de vibration moléculaire à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée est fonction de l'environnement chimique, de la nature des liaisons et de la masse des atomes mis en jeu, c'est-à-dire de la structure chimique du matériau. L'intensité des bandes d'absorption dépend essentiellement de l'ampleur du changement du moment dipolaire de la molécule associée à la vibration. Seules les vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule donnent lieu à une adsorption dans l'infrarouge. Selon la loi de Beer-Lambert, la transmittance est définie par la relation :

$$Tr = S/S_0 \quad (1)$$

$S_0$  et  $S$  étant respectivement, les intensités du faisceau incident et transmit. Pour pouvoir procéder à l'analyse quantitative des bandes d'absorption, il est nécessaire d'utiliser la représentation des spectres en absorbance. L'absorbance  $A$  est définie comme étant l'opposé du logarithme de la transmittance.

$$A = -\ln (Tr/100) \quad (2)$$

Elle est proportionnelle au coefficient d'adsorption et à l'épaisseur du matériau. C'est dans cette configuration que sont effectuées les opérations d'élimination de la contribution du substrat et de correction de ligne de base nécessaires à l'obtention du spectre définitif caractéristique du matériau. Pour pouvoir comparer les spectres de deux couches, il est nécessaire de les normaliser en divisant l'absorbance par l'épaisseur.

L'appareil utilisé dans cette étude est un spectromètre Nicolet 400D à transformée de Fourier, de résolution fixée à  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons effectué 64 balayages (1 balayage par seconde) et la plage des fréquences balayées couvre le domaine de l'IR moyen  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ .

### II.1.3. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X permet de caractériser l'état et l'environnement d'un atome à la surface d'un matériau. Elle repose sur l'analyse des électrons de cœur expulsés des couches profondes d'un atome lorsqu'il est bombardé par un faisceau de rayon X de longueur d'onde connue.

Le bombardement d'un échantillon par des photons X d'énergie  $h\nu$  induit l'ionisation des couches électroniques pour lesquelles l'énergie de liaison  $E_x$  des électrons est inférieure à l'énergie du faisceau incident  $h\nu$ . Il s'ensuit l'émission d'un photoélectron d'énergie cinétique  $E_c$  et la réorganisation des cortèges électroniques avec en particulier l'émission d'électrons Auger. L'analyse XPS repose sur la détermination de l'énergie cinétique  $E_c$  des photoélectrons X qui viennent des premières couches atomiques de la surface (car le libre parcours moyen des électrons est de quelques nm).  $E_c$  est donnée en première approximation par la relation

$$E_c = h\nu - E_x \quad (3)$$

$h\nu$  étant connue, la mesure de  $E_c$  permet de déterminer  $E_x$  et donc d'identifier les éléments présents à la surface de l'échantillon. L'énergie de liaison des photoélectrons caractéristiques d'un atome donné varie en fonction de son environnement chimique, c'est-à-dire en fonction de l'électronégativité des différents atomes auxquels il est lié. Dans ces conditions, la simple mesure du déplacement d'un pic photoélectronique par rapport à sa position déterminée dans un matériau de référence permet en principe de savoir à quels autres éléments il est lié. Il est également possible de déterminer les pourcentages atomiques des atomes de la surface d'un échantillon à partir des intensités correspondantes des pics de photoélectrons.

L'appareillage utilisé est celui du laboratoire PROMES, situé à Odéillo qui est un SIA 200 RIBER CAMECA UHV. La source d'excitation est  $\text{AlK}\alpha$  avec une énergie  $h\nu$  de  $1486,6 \text{ eV}$ . L'énergie cinétique des électrons est mesurée par un analyseur RIBER CAMECA MAC 2. Avant l'analyse tous les échantillons sont décapés par un faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  à  $2 \text{ keV}$  pendant  $10 \text{ min}$ , afin de supprimer toute contamination de surface.

## **II.2. Techniques de caractérisation des propriétés physicochimiques des films**

### **II.2.1. Ellipsométrie**

L'ellipsométrie est un outil de caractérisation optique très sensible et non destructif qui permet en particulier de déterminer l'indice de réfraction et l'épaisseur des couches minces sur un substrat dense. La technique repose sur l'étude du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion oblique sur une surface plane. Le faisceau lumineux incident de longueur d'onde  $\lambda$  peut se décomposer en une composante parallèle  $E_p^0$  et une composante perpendiculaire  $E_s^0$  au plan d'incidence. De la même façon l'onde réfléchie est caractérisée par ses composantes  $E_p$  et  $E_s$  reliées aux précédentes par les relations de Fresnel

$$E_p = r_p \cdot E_p^0 \quad (4)$$

$$E_s = r_s \cdot E_s^0 \quad (5)$$

$r_p$  et  $r_s$  sont les coefficients de réflexion complexes des systèmes analysés. Ils dépendent de l'épaisseur et des propriétés structurales et optiques du matériau. La mesure ellipsométrique consiste en la détermination du rapport  $r_0$  défini par la relation suivante

$$r_0 = r_p/r_s = \tan \psi \cdot e^{i\Delta} \quad (6)$$

Dans le cas d'une couche (d'épaisseur  $d$  et d'indice  $n$ ) déposé sur un substrat dense (indice  $n_1$ ), c'est-à-dire dans le cas d'une réflexion par un système à trois constituants (air d'indice  $n_0$ , couche d'indice  $n$  et substrat d'indice  $n_1$ ), l'utilisation de la loi de Descartes permet d'aboutir à une relation du type  $r = f(n_0, n_1, n, d, \Phi_0, \lambda)$ , où  $\Phi_0$  est l'angle d'incidence dont on déduit  $d$  et  $n$ .

L'appareil utilisé dans cette étude est un ellipsomètre mono-longueur d'onde Plasmos SD 2300, équipé d'un laser monochromatique He/Ne de longueur d'onde 632,8 nm.

### **II.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'ATG est une technique qui consiste à mesurer de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Nous avons utilisé cette technique pour étudier la stabilité

thermique des couches après les avoir séparées du substrat et broyées.. L'appareillage utilisé est une ATG 2950 haute résolution (TA Instruments) qui peut travailler de la température ambiante jusqu'à 1000°C dans une atmosphère oxydante ou inerte.

### II.2.3. Angle de goutte

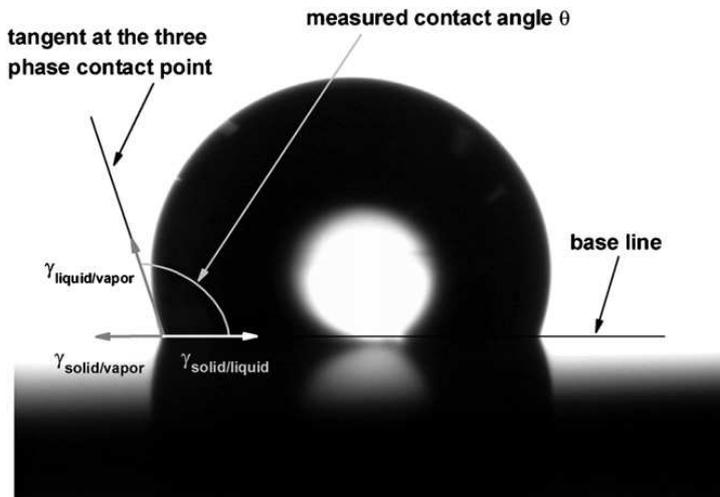
Cette méthode consiste à déposer une goutte de liquide sur la surface du matériau à analyser et à mesurer l'angle de contact  $\theta$  au point triple surface-liquide-air. L'énergie de surface  $\gamma_s$  du matériau et l'angle  $\theta$  sont reliés par l'équation de Young :

$$-\gamma_s + \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta = 0 \quad (7)$$

avec :  $\gamma_{sl}$  : tension interfaciale solide-liquide ( $J/m^2$ )

$\gamma_{lv}$  : tension interfaciale liquide-vapeur ( $J/m^2$ )

La figure II.1 montre une photo avec les différentes composantes des énergies de surface. Nous nous sommes basés sur la théorie de Neumann [1] pour déterminer l'énergie de surface  $\gamma_s$  de nos matériaux, en connaissant l'angle de goutte  $\theta$  à l'eau.



**Fig.II.1. Photo montrant l'angle de contact entre une goutte d'eau et un support hydrophobe.**

L'équation proposée par Neumann s'écrit :

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_{lv} - 2 (\gamma_{lv} \cdot \gamma_s)^{1/2} \cdot \exp(-12,47 \cdot 10^{-5} \cdot (\gamma_{lv} - \gamma_s)^2) \quad (8)$$

En combinant cette relation avec l'équation de Young, on obtient :

$$\cos \theta + 1 = 2 \cdot (\gamma_{lv} \cdot \gamma_s)^{1/2} \cdot \exp(-12,47 \cdot 10^{-5} \cdot (\gamma_{lv} - \gamma_s)^2) \quad (9)$$

avec  $\gamma_{lv}$  de l'eau = 72,8 mJ.m<sup>-2</sup>

## **II.3. Techniques de caractérisation du transport de gaz et de vapeur à travers les membranes**

### **II.3.1. Microbalance à quartz (QCM)**

#### **o Principe**

La méthode la plus directe pour apprécier la quantité de gaz sorbé par un matériau consiste à déterminer la différence de masse entre le matériau « sec » (sous vide) et le même matériau mis au contact d'un gaz ou d'une vapeur à une pression connue. Ce type de mesure est appelé « méthode gravimétrique » au sens large.

La microbalance à quartz (QCM), dont la sensibilité est de l'ordre de  $10^{-9}$  gramme, permet d'étudier des matériaux de très faible masse, conditionnés sous forme de films directement déposés à la surface du quartz de mesure. Principalement utilisée pour mesurer les vitesses de croissance et les épaisseurs de dépôts de couches minces, la QCM est depuis peu exploitée pour les études de sorption. La plupart de ces études concernent les vapeurs organiques [2] et en particulier l'eau [3,4,5]. La mesure de la variation de masse par QCM est basée sur le fait que la fréquence  $f$  d'oscillation d'un cristal piézoélectrique (quartz) est modifiée par une surcharge en masse  $\Delta m_s$  du cristal. La dissolution d'un gaz dans un film polymère déposé sur le cristal induit typiquement une telle surcharge en masse. La variation de fréquence  $\Delta f$  est donnée par l'équation de Stockbridge :

$$\Delta f/f = \Delta m_s / \rho_q \cdot A_q \cdot t_q \quad (10)$$

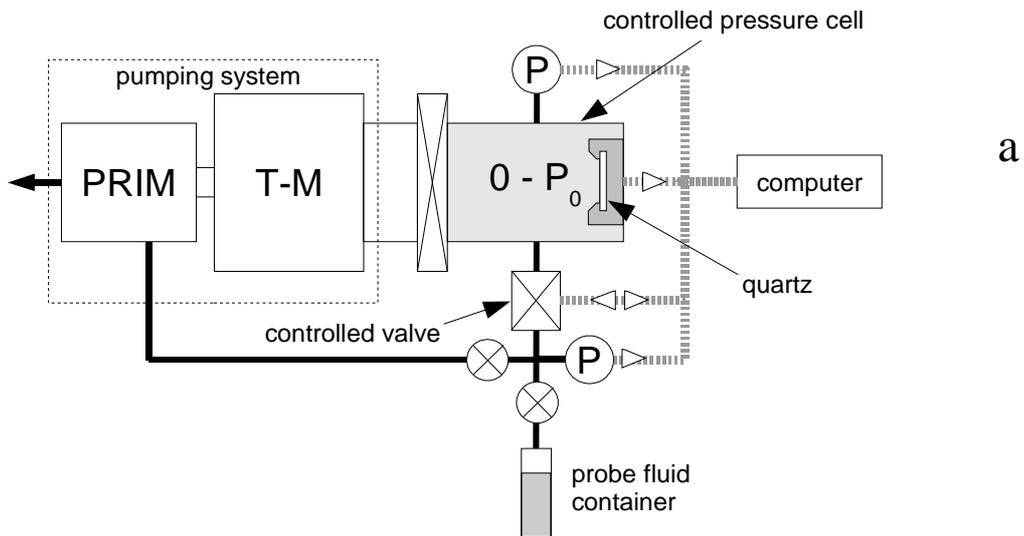
Avec  $\rho_q$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $A_q$  ( $\text{m}^2$ ),  $t_q$  (m) représentant respectivement la densité, l'aire de surface et l'épaisseur du cristal de quartz.

#### **o Description du dispositif expérimental de sorption des vapeurs**

Les mesures de sorption de vapeurs sont effectuées dans une enceinte contenant la tête porte-quartz. L'enceinte est reliée par des canalisations à quatre autres composants : bouteille de gaz, système de pompage, jauge de pression et vanne de remise à l'air. Le schéma du montage est présenté sur la figure II.2.a ; la Figure II.2.b est une photo numérique du système.

L'appareil de mesure intégré au montage est une microbalance à quartz MAXTEK de modèle TM-400. Elle se compose d'une tête porte-quartz, placée dans l'enceinte de sorption, qui joue le rôle de capteur. Cet élément supporte le substrat du quartz qui est muni, sur chacune de ses deux faces, d'une prise de contacts électriques. Les quartz utilisés sont dorés, ils ont un diamètre de 14mm, une épaisseur de 0,3 mm, et une fréquence de résonance de 6 MHz. Pour

diminuer la dépendance de la fréquence d'oscillation des quartz par rapport à la température, les quartz sont découpés selon une orientation particulière. Les supports de quartz coupés selon cette orientation ont une stabilité optimale entre -10 et 60 °C. La tête porte quartz est munie d'un passage tubulaire étanche permettant la circulation d'eau thermostatée à l'extrême proximité du quartz pour un contrôle très précis de la température de sorption.



**Fig. II.2. a) Représentation schématique du montage de la balance à quartz [2]  
b) Photographie du dispositif de balance à quartz couplée à la sorption installé à l'IEM.**

### ○ Protocole opératoire

Avant chaque mesure, l'enceinte dans laquelle a été disposé le quartz supportant la couche étudiée est dégazée, tandis que l'eau de régulation est mise en circulation à la température désirée. Une pompe turbo est utilisée pour obtenir un vide poussé et désorber efficacement le matériau.

A  $t=0$ , l'enceinte est isolée du système de pompage. Tout au long de l'expérience, les deux cadrans du boîtier de contrôle permettent de suivre en temps réel la vitesse de sorption et la masse de gaz sorbée dans la couche.

Comme le montre la Fig.II.3, c'est au début de la manipulation que le phénomène de sorption est le plus rapide, puis la vitesse de sorption diminue ensuite pour finalement s'annuler après un certain temps. On atteint alors le palier de sorption qui correspond à la masse totale de vapeur sorbée  $\Delta m_s$  dont on déduit le coefficient de solubilité  $S$  par la relation :

$$S = \Delta m_s / (M_M \cdot (A \cdot L \cdot p_i)) \quad (11)$$

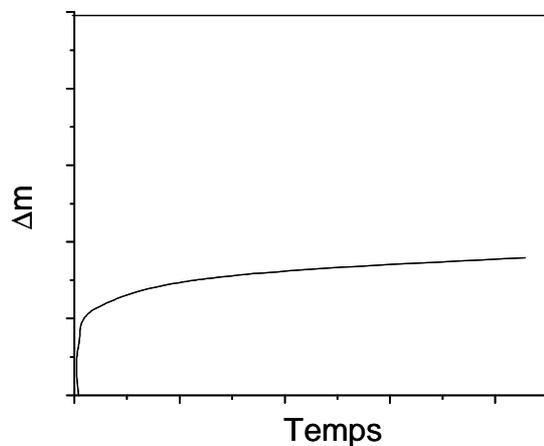
Avec  $M_M$  la masse molaire du gaz sorbé

$A$  l'aire de surface de la couche

$L$  l'épaisseur de la couche

$p_i$  la pression partielle du gaz admis dans l'enceinte.

On peut ainsi mesurer la quantité adsorbée pour différentes valeurs de la pression partielle du fluide dans l'enceinte et donc en fonction de la pression relative. Ce type de mesure, permettant de représenter la masse adsorbée en fonction de la pression relative de l'adsorbat, conduit en fait à une isotherme d'adsorption à une température donnée sur une quantité de matière très faible.

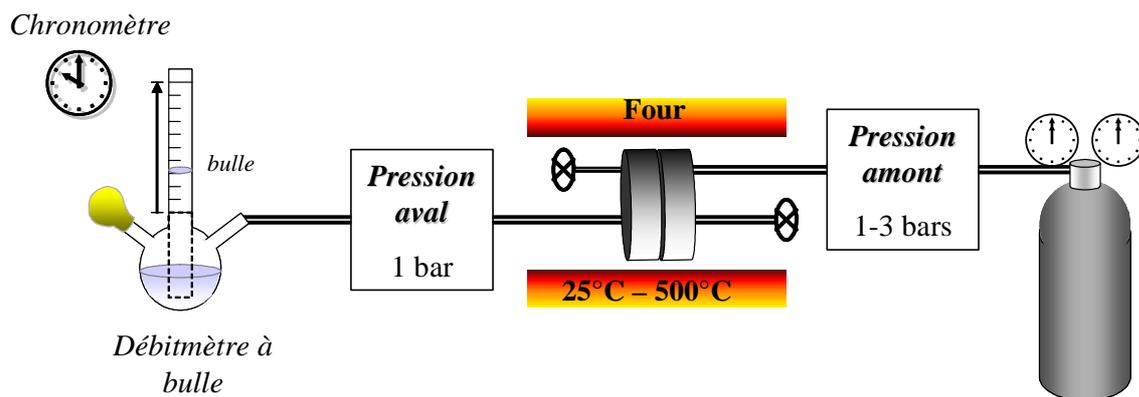


**Fig.II.3 : Evolution de la masse de fluide adsorbé en fonction du temps.**

Avec cette technique on peut accéder à la microporosité et la mésoporosité des couches minces à 25°C, ce qui est un avantage par rapport à d'autres techniques comme l'adsorption d'azote qui nécessite de travailler à la température de l'azote liquide (77K) et sur des quantités de matière suffisantes dans la cellule (quelques m<sup>2</sup> de surface spécifique). Les analyses effectuées par adsorption d'azote (ASAP 2000- Micrométrie) n'ont pas permis d'étudier la texture poreuse car la masse est insuffisante.

### II.3.2. Perméation de gaz

Les tests de perméation de gaz purs en fonction de la pression et de la température ont été réalisés sur le montage simple présenté dans la figure II.4. La cellule de perméation, composée de deux compartiments séparés par la membrane plane à tester, constitue le cœur du système. Elle est positionnée dans un four réglable entre 25° et 500°C. Une photo du four est présentée sur la figure II.5. De part et d'autre de cette cellule se trouvent les parties amont et aval du système.



*Fig. II.4: Représentation schématique du dispositif de perméation de gaz.*



*Fig II.5 : Photographie du four utilisé pour chauffer la cellule.*

La partie amont du système est constitué d'une canalisation métallique permettant l'arrivée du gaz. La pression du gaz est contrôlée par une vanne manuelle. Les deux côtés de la cellule sont reliés à une pompe qui permet le dégazage de la cellule et de la membrane avant chaque test. Au cours du test la partie aval est toujours à la pression atmosphérique et elle est reliée à un débitmètre à bulle qui permet de mesurer le flux du gaz à travers la membrane.

Les tests sont effectués en augmentant la pression amont de 1 bar jusqu'à 3 bars par incréments de 0,2 bar et en mesurant le flux de gaz correspondant à chaque pression, après stabilisation. Les tests de perméation ont été effectués avec les gaz purs He (UN 1046) et N<sub>2</sub> (UN 1066) (Air Liquide).

La perméance  $\Pi_i$  d'un gaz  $i$  à travers la membrane est un flux molaire normalisé par unité de pression. Elle est obtenue à partir de l'expression

$$\Pi_i = F_i/A \cdot \Delta p_i \quad (12)$$

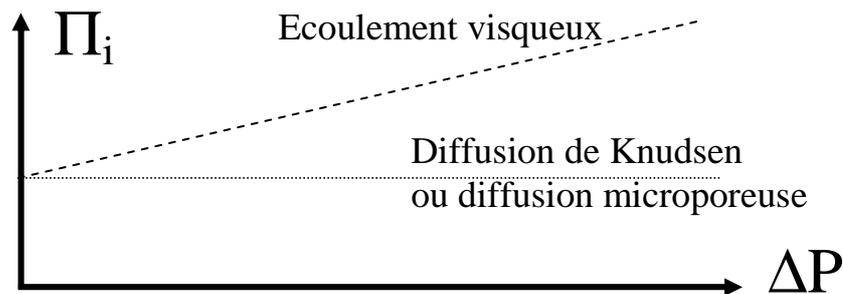
avec :  $\Pi_i$  est la perméance ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ )

$F_i$  débit du gaz à travers la membrane ( $\text{mol.s}^{-1}$ )

$A$  surface active de la membrane ( $\text{m}^2$ )

$\Delta p_i$  la pression transmembranaire du gaz  $i$  entre l'amont et l'aval (Pa)

Une représentation typique des courbes obtenues est présentée sur la figure II.6. Ces courbes donnent des premières informations sur le type de transport et la présence de « défauts » dans la membrane (chapitre I partie A).



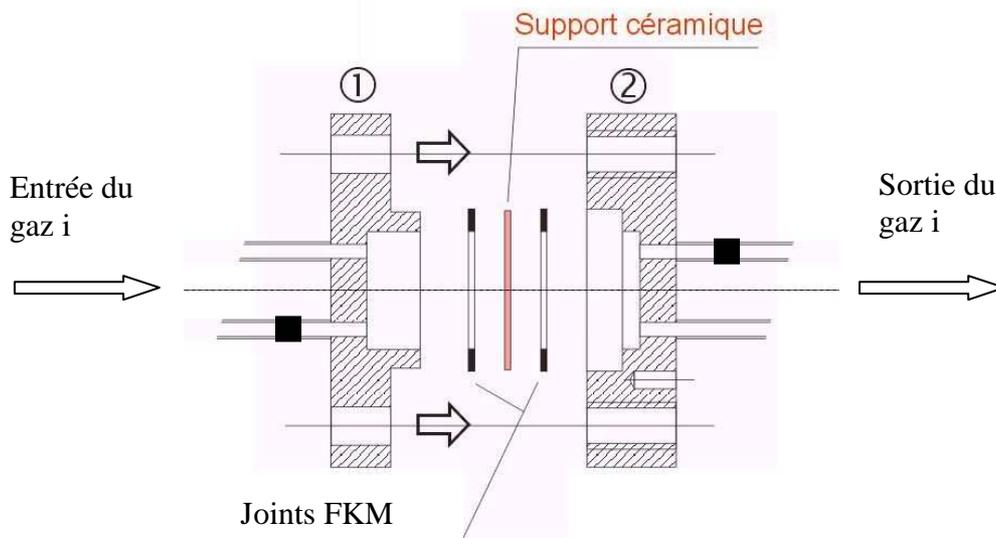
**Fig.II.6. Représentation typique des courbes de perméance et mécanismes associés.**

La perméabilité  $P_e$  de la membrane est donnée par la perméance multipliée par l'épaisseur de la membrane. La sélectivité idéale  $\alpha^*_{ij}$  d'une membrane est donnée par la relation :

$$\alpha^*_{ij} = \Pi_i / \Pi_j$$

où  $\Pi_i$ ,  $\Pi_j$  sont les perméances respectives de deux gaz  $i$  et  $j$ .

Deux types de cellules ont été utilisées selon la gamme de température des tests. Pour les tests réalisés entre 25°C et 150°C une cellule en acier inoxydable (schématisées sur la figure II.7) a été conçue à l'IEM pour tester des disques plans de 27 mm de diamètre. L'étanchéité entre les deux compartiments et vers l'extérieur est assurée par des joints plats FKM. L'étanchéité de la cellule est vérifiée en mettant la cellule sous vide le temps nécessaire à la désorption de tous les contaminants. Ensuite le pompage est coupé, et on vérifie mesure la remonté de pression à l'intérieur de la cellule. Une remonté rapide indique la présence d'une fuite.



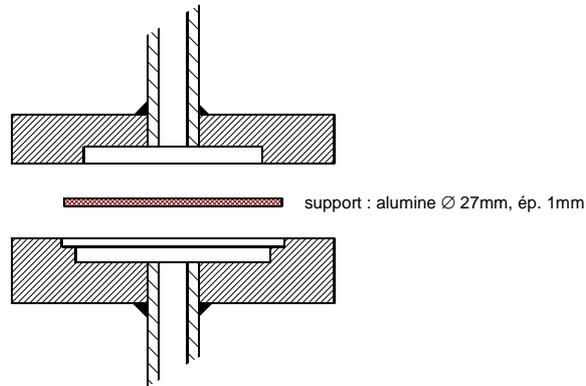
**Fig.II.7: Représentation schématique de la cellule #1 utilisée pour les tests de perméation de gaz entre 25°C et 150°C.**

Pour les tests de perméation de gaz réalisés au-delà de 150°C les joints de FKM ont dû être remplacés par d'autres matériaux résistants à plus haute température. Le tableau II.1 rassemble les différents types de joints testés sur la cellule #1. Toutes nos tentatives se sont révélées infructueuse (cellule non étanche).

**Tableau.II.1 : Différents types de joints testés pour étancher le système**

Type de joints	Température opérationnelle maximale (°C)	Etanchéité	Cellule
Graphite	550	non	1
PTFE	350	non	1
Filaments d'indium	300	non	1
Silicone	280	non	1
Moulage de colle a base de silicone	300°	non	1

Nous avons conçu une nouvelle cellule non démontable (figure II.8) dans lesquelles les deux compartiments sont scellés sur le pourtour de la membrane à l'aide d'une colle composite siliconée. Avec ce système, nous avons pu réaliser des tests jusqu'à 300°C.



**Fig.II.8 : Représentation schématique de la cellule #2 utilisée pour les tests de perméance jusqu'à 300°C.**

## Références

- <sup>1</sup> J.K. Spelt, D. Li, A.W. Neumann, “*The equation of state approach to interfacial tensions,*” in **Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications**, Schrader, M.E., and G.I. Loeb, Eds., 101-142, Plenum Press, Oct 1992.
- <sup>2</sup> V. Rouessac, A. van der Lee, F. Bosc, J. Durand, A. Ayrat, “*Three characterization techniques coupled with adsorption for studying the nanoporosity of supported films and membranes*”, **Microporous and Mesoporous Materials**, 111 (2008) 417-428.
- <sup>3</sup> E. Radeva, K. Bobev, L. Spassov, I. Tzolovski, “*Humidity sensitive plasma-polymerized layers of hexamethyldisiloxane: synthesis and properties*”, **Comptes rendus de l’académie bulgare des sciences** 44 (4) (1991) 39-44.
- <sup>4</sup> J. Janca, L. Sodomka, « *Selective gas sorption of plasma-polymerized organosiloxane thin films* », **Thin Solid Films** 216 (1992) 235-238.
- <sup>5</sup> J. Janca, L. Sodomka, “*Plasma-polymerized organosiloxane thin films as selective gas sensors*”, **Surf. Coat. Technol.** 98 (1992) 851-854.

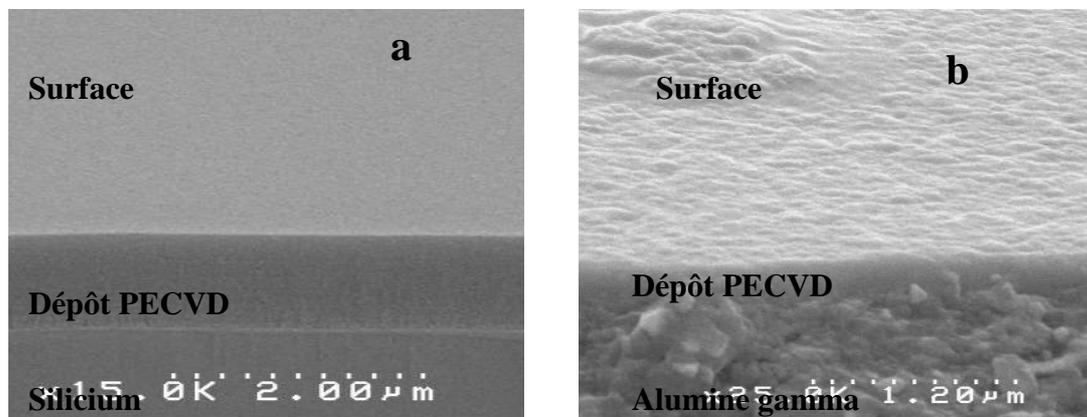
## Chapitre III : Caractérisation des films a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H

Les films minces de carbonitride de silicium déposés sur silicium dense et sur disque poreux d'alumine ont été étudiés au microscope électronique à balayage afin d'en déterminer la morphologie (texture, homogénéité...), de détecter la présence éventuelle de nucléations ou de défauts, et de mesurer leur épaisseur. L'estimation des épaisseurs des couches, également réalisée par ellipsométrie pour les films déposés sur silicium, permet de déterminer les cinétiques de croissance des couches déposées. L'ensemble des observations effectuées porte sur une large gamme de matériaux obtenus en faisant varier les conditions de dépôt, c'est-à-dire la fraction  $1/X = (p_{\text{HMDSN}} + p_{\text{NH}_3}) / p_{\text{HMDSN}}$  et la puissance P du générateur. Trois techniques analytiques complémentaires ont été utilisées (spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), spectroscopies de photoélectron X (XPS) et EDX) pour étudier de façon très précise la structure chimique des couches en fonction des paramètres de synthèse  $1/X$  et P.

### III.1. Caractérisations microstructurales et chimiques des couches a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H

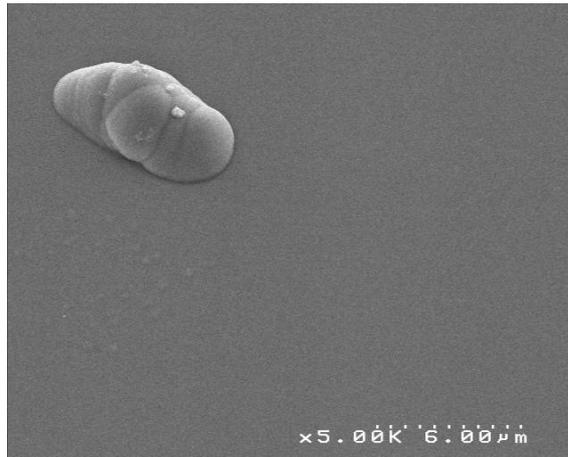
#### III.1.1. Morphologie des dépôts

Les figures III.1.a et III.1.b présentent des photos MEB en coupe et de surface des couches déposées respectivement sur silicium et sur alumine gamma, dans les conditions où  $1/X = 6$  et  $P = 400 \text{ W}$  (temps de dépôt : 5 min et 30 s respectivement). Sur les deux types de supports, on observe des couches continues, compactes, uniformes, sans défaut apparent et présentant une bonne adhérence sur les substrats.



**Fig. III.1 :** Image MEB représentant la tranche d'un film a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H sur un support de silicium (a) et sur un support d'alumine  $\gamma$  (b)- ( $1/X = 6$  et  $P = 400 \text{ W}$ ).

La figure III.2 montre la présence d'une nucléation pour une couche élaborée avec  $1/X = 1$  (HMDSN seul) après 10 min de dépôt. D'après la littérature [1], ces nucléations sont vraisemblablement formées par agglomération d'espèces réactives dans la phase gazeuse. Ceci génère des particules sphériques macroscopiques qui se déposent à la surface des films. Ce mécanisme suppose que la vitesse de polymérisation est plus grande que la vitesse de diffusion des espèces vers le substrat. Ceci est d'autant plus vrai que la probabilité de collision et d'adhérence des particules entre elles dans la phase gazeuse est importante, c'est-à-dire que la densité d'espèces réactives dans le plasma est élevée.



**Fig.III.2. : Photo MEB montrant la formation de nucléations ponctuellement observées pour  $X=1$**

Ces nucléations ne sont observées que pour les films déposés sans dilution à l'ammoniac donc avec un fort débit de HMDSN. Elles disparaissent dès que l'on diminue la quantité de HMDSN introduite dans le réacteur ou lorsque la dilution avec l'ammoniac augmente (i.e lorsque  $1/X > 1$ ).

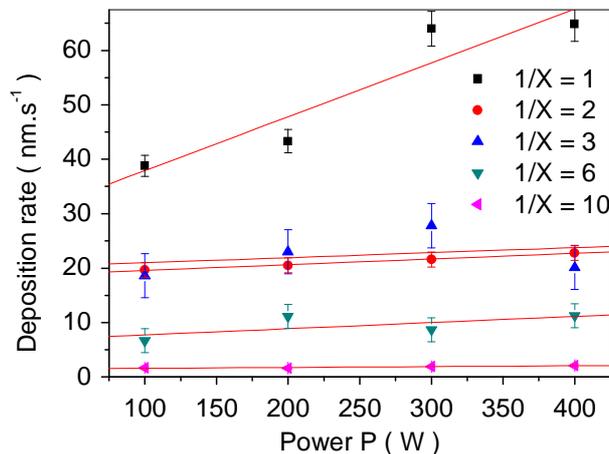
### III.1.2. Cinétique de croissance des dépôts

Nous avons étudié l'influence des paramètres de dépôt (paramètre  $1/X$ , puissance P, temps de dépôt, et nature du substrat) sur les vitesses de croissance des couches de carbonitride de silicium.

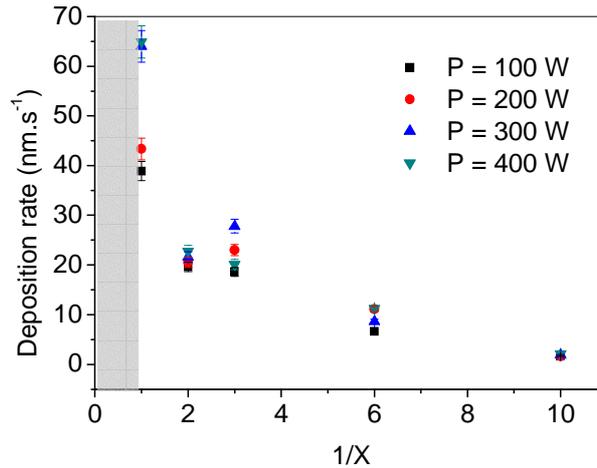
### III.1.2.a. Influence de la puissance P et la fraction 1/X sur la vitesse de dépôt

Sur les figures III.3 et III.4 sont représentées les évolutions de la vitesse de dépôt des couches de carbonitruure de silicium en fonction de la puissance P du générateur et de la fraction 1/X, respectivement.

Lorsque la puissance augmente, la gravure du film en croissance par les espèces chargées du plasma devient importante et entre en concurrence avec le processus de polymérisation. L'équilibre entre ablation et polymérisation se manifeste par une vitesse de croissance constante (fig. III.3), sauf pour les couches déposées avec  $1/X = 1$  (HMDSN seul) pour lesquelles on observe une forte augmentation de la vitesse du dépôt avec la puissance. Cette augmentation est probablement due au taux de production d'espèces réactives initiant le dépôt. Comme on a une grande quantité de HMDSN introduite dans le réacteur, une quantité assez considérable d'espèces réactives est produite grâce à une puissance élevée. La stabilité de la vitesse de dépôt en fonction de P pour des valeurs de  $1/X > 1$  peut aussi s'expliquer par le fait qu'en augmentant P on s'approche de la région déficitaire en précurseur définie par Yasuda. Ceci est bien visible sur la figure III.4, qui montre plus nettement que la vitesse du dépôt diminue quand 1/X augmente, donc quand la quantité de HMDSN introduite diminue ( $p_{\text{HMDSN}} + p_{\text{NH}_3} = 0,2$  est constant).



**Fig. III.3 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance P (100-400W) pour différentes valeurs de 1/X (1-10)**

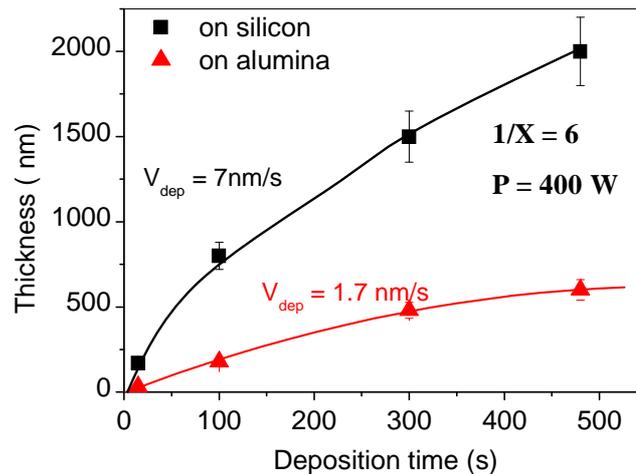


**Fig. III.4 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de  $1/X$  (1-10) pour différentes valeurs de la puissance  $P$  (100-400W)**

Des évolutions comparables ont été mises en évidence dans la littérature pour des matériaux de type Si(C, N) [2] et SiC(N,O) [3] déposés par PECVD.

### III.1.2.b. Influence du temps de dépôt et de la nature du substrat

La figure III.5 montre l'évolution de l'épaisseur du film en fonction du temps de dépôt pour les deux types de substrats : silicium dense et alumine mésoporeuse  $\gamma$  et avec les conditions de dépôt suivantes :  $1/X = 6$  et  $P = 400$  W.



**Fig. III.5 : Evolution de l'épaisseur des couches de SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H ( $P = 400$  W ;  $1/X = 6$ ) en fonction du temps de dépôt et du type de support utilisé**

Le même type de comportement est observé pour la totalité des films déposés, quelles que soient les valeurs de  $1/X$  et de  $P$ . Quelque soit le substrat utilisé, l'épaisseur des films augmente avec le temps et cette augmentation n'est pas linéaire. On remarque en effet que la vitesse de dépôt diminue au fur et à mesure que le temps de dépôt augmente. Ceci peut s'expliquer par le fait que, durant le dépôt, une couche de nitrure se forme sur les deux électrodes, et cette couche devient de plus en plus épaisse, donc de plus en plus isolante, ce qui limite les échanges d'énergie et d'électrons. Il en résulte une diminution des espèces réactives au sein du plasma et donc une diminution des vitesses de dépôt.

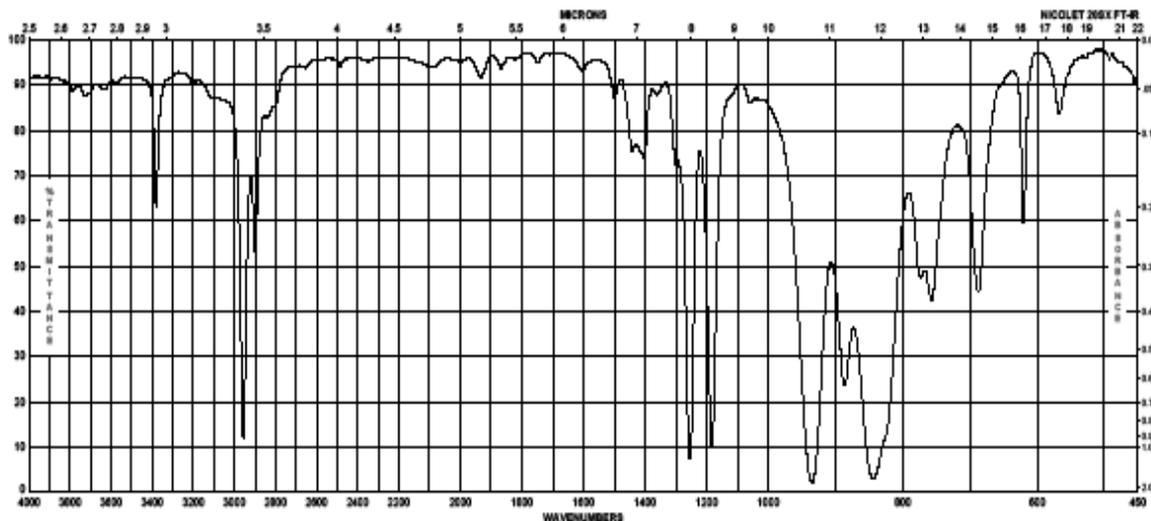
La nature du substrat influence aussi l'épaisseur de la couche déposée. Pour un temps de dépôt donné, la vitesse de dépôt sur silicium est beaucoup plus grande que sur alumine. En fait, la vitesse de croissance d'un film sur un support dépend de l'état de surface de ce support, c'est-à-dire de sa rugosité, de sa porosité, mais aussi de sa conductivité électrique.

### III.1.3. Structure des précurseurs et microstructure des dépôts dérivés

#### III.1.3. a. Spectre IRTF du précurseur HMDSN (hexamethyldisilazane)

Afin de mieux comprendre l'effet de chaque paramètre plasma, notamment  $1/X$  et  $P$  sur les propriétés structurales des matériaux a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H et sur leurs spectres infrarouge, il est indispensable d'analyser le spectre du précurseur HMDSN utilisé pour synthétiser ces matériaux.

La figure III.6 présente le spectre IRTF du précurseur HMDSN, qui sera ensuite comparé avec les spectres des films dérivés déposés par PECVD.



**Fig. III.6 : Spectre IRTF du précurseur HMDSN (hexamethyldisilazane)(Aldrich réf :H2066)**

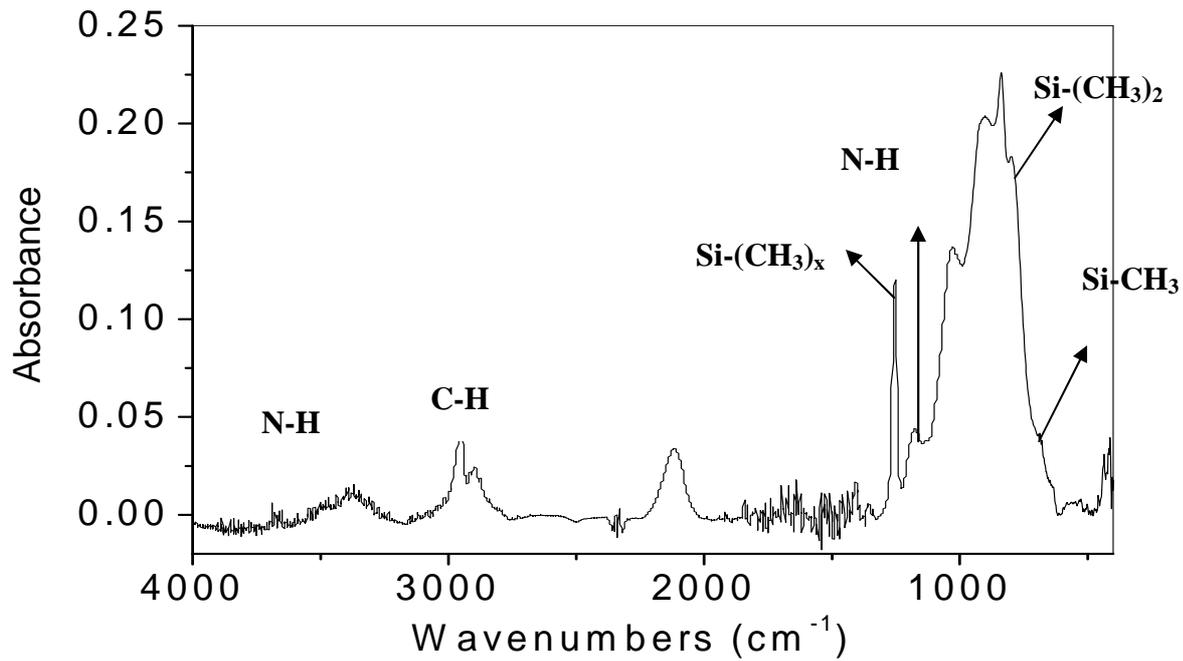
Le tableau III.1 résume les principales bandes apparaissant dans le spectre du HMDSN. Les attributions des bandes sont faites sur la base des références [4-9].

**Tableau III.1 : Positions et attribution des bandes d'adsorption observées dans le spectre IRTF du HMDSN**

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Vibration associée
3400	N-H
2900	C-H dans CH <sub>x</sub>
1410, 1440 et 1250	CH <sub>3</sub> dans Si-CH <sub>3</sub>
1180	SiN-H
885	Si-N
770, 690 et 610	Si-C

### III.1.3.b. Etude des dépôts PECVD de HMDSN seul et effet de la puissance sur les spectres IRTF.

Le spectre IRTF du matériau élaboré à une puissance P minimum de 100 W et pour 1/X = 1 est présenté dans la figure III.7. Nous remarquons que ce matériau présente un caractère polymère au sens de Yasuda. Il existe en effet plusieurs bandes en commun entre le spectre du précurseur et celui de son polymère plasma synthétisé dans les conditions douces : c'est le cas des bandes à 3400 cm<sup>-1</sup>, 2900 cm<sup>-1</sup>, 1250 cm<sup>-1</sup>, 1180 cm<sup>-1</sup>, 770 et 690 cm<sup>-1</sup> qui correspondent respectivement à N-H, C-H, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, SiN-H, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Si-CH<sub>3</sub> notés sur la figure III.7. Le caractère « polymère » de ces matériaux est illustré par l'intensité de la bande d'absorption Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> à 1250 cm<sup>-1</sup>.



**Fig. III.7:** Spectre IRTF du dépôt élaboré à partir de HMDSN seul, dans des conditions douces du plasma ( $P = 100$  W et  $1/X = 1$ )

Dans le tableau III.2 [4-9] sont présentées les bandes IRTF caractéristiques des matériaux obtenus dans les conditions les plus douces, pour  $1/X = 1$  et  $P = 100$  W.

**Tableau III.2 :** Positions des bandes présentes dans la structure du matériau synthétisé avec  $1/X = 1$  et  $P = 100$  W

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) (±20cm <sup>-1</sup> )	Vibration associée	Intensité relative
3350	N-H stretching	Faible
2900	C-H <sub>x</sub>	
2160	Si-H stretching	Faible
1570	N-H <sub>2</sub> bending	Faible
1250	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> bending	
1180	N-H bending and Si-N stretching	Faible
1035	Si-CH <sub>2</sub> -Si bending and Si-O-Si stretching	Forte
915	Si-N stretching	Très forte
865	Si-H bending	Forte
838	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> rocking	Très forte
790	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> stretching	Faible
700	Si-CH <sub>3</sub> stretching	Très faible
640	Si-H wagging	

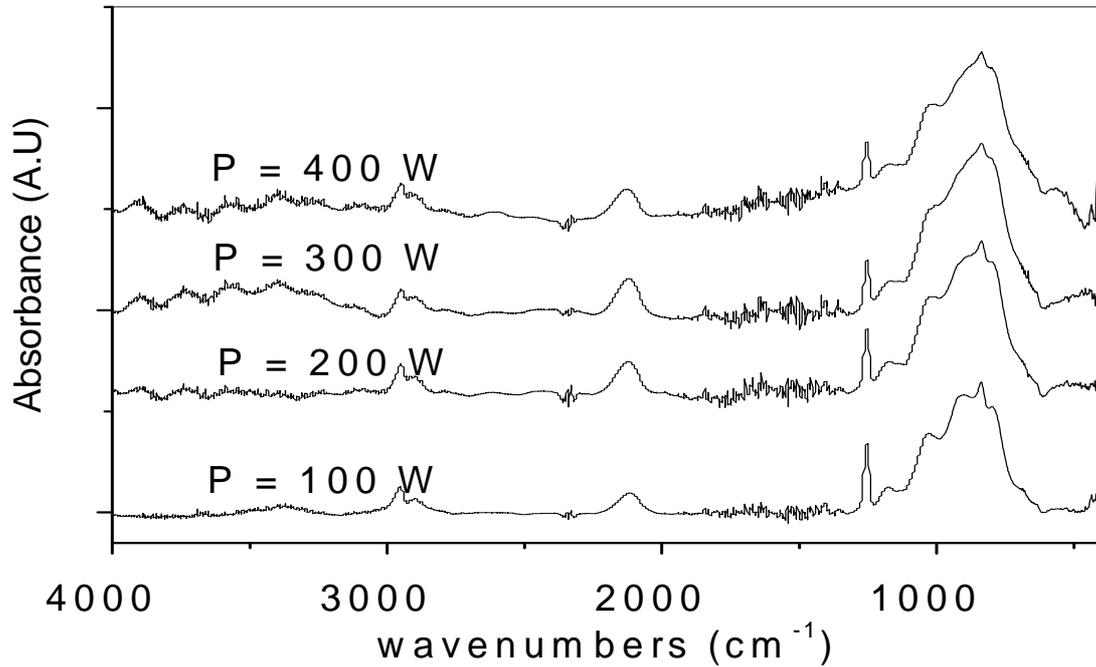
Les polymères plasma sont principalement formés de liaisons déjà présentes dans la structure initiale du précurseur. Lorsqu'ils sont élaborés dans les conditions douces du plasma, leurs spectres sont d'ailleurs très similaires à ceux des précurseurs correspondants [10].

Cependant de nouvelles liaisons sont généralement formées sous l'effet de la décharge plasma. Ainsi, on observe la bande à 2155 cm<sup>-1</sup> caractéristique des liaisons Si-H ainsi que la bande Si-O à 1029 cm<sup>-1</sup> liaisons non présentes initialement.

La formation de toutes ces liaisons résulte de la fragmentation du monomère dans la décharge du plasma. Les liaisons sont formées par déshydrogénation et éliminations des groupements méthyles à partir des groupements Si-CH<sub>3</sub> du précurseur [11-13].

Bien que nous n'introduisons pas d'oxygène dans le réacteur (pas d'oxygène dans le précurseur ni dans le gaz diluant) nous observons une bande vers 1030 cm<sup>-1</sup> qui correspond à des liaisons Si-O. Cet oxygène peut avoir deux origines : la désorption de l'oxygène des parois du réacteur durant le dépôt, ou bien l'adsorption de l'oxygène de l'air sur le dépôt à la sortie du réacteur. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que la première hypothèse semble la plus plausible.

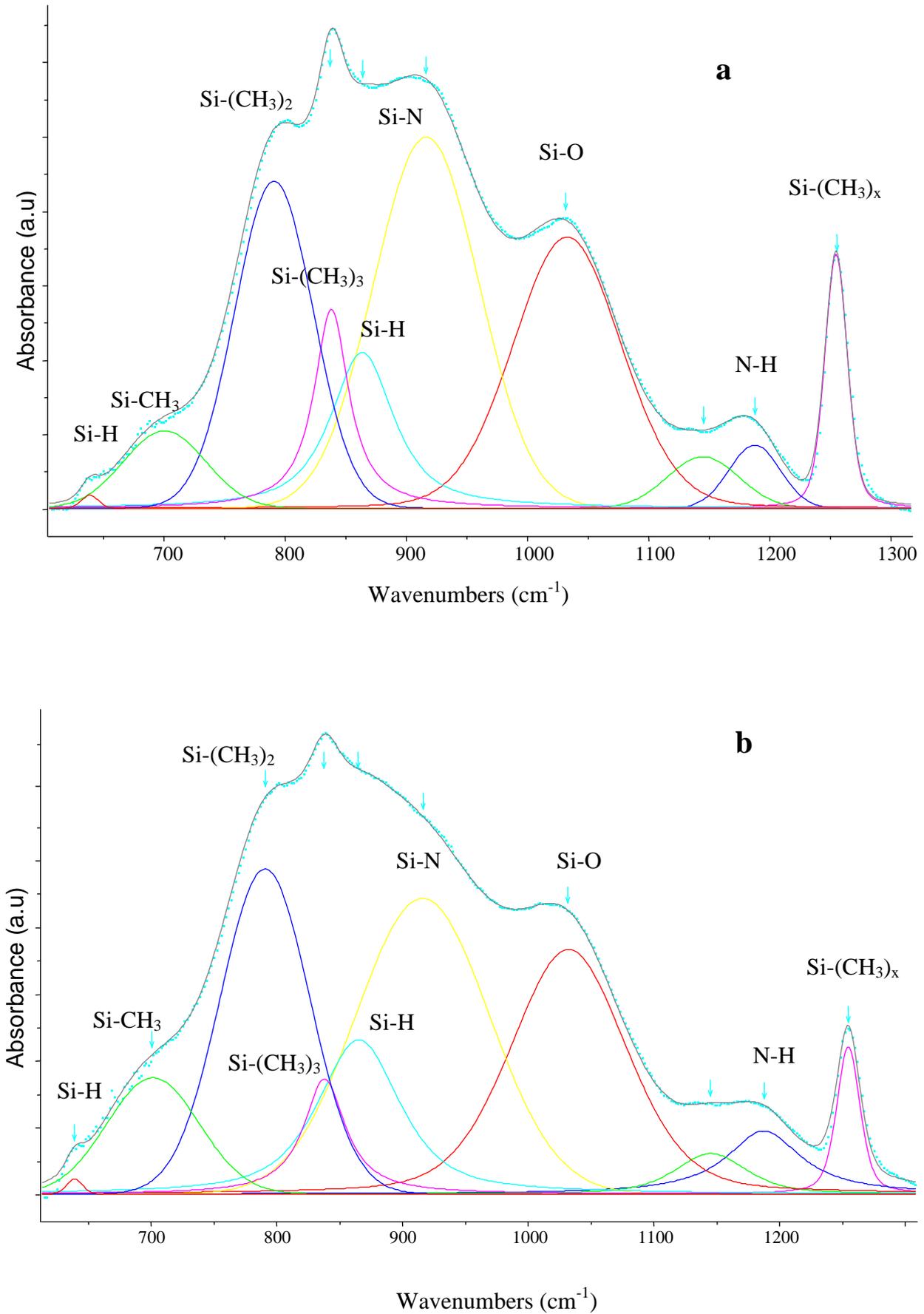
La figure III.8 montre l'évolution des spectres IRTF pour une série de matériaux déposés avec X = 1, donc sans dilution à l'ammoniac, en fonction de la puissance P (100-400 W). On remarque une évolution des bandes qui constituent le large massif entre 600 et 1300 cm<sup>-1</sup>.



**Fig. III.8 : Evolution des spectres IRTF des dépôts dérivés du HMDSN seul ( $X = 1$ ) en fonction de  $P$  (100-400W)**

Pour mieux mettre en évidence cette évolution nous avons utilisé le logiciel de décomposition Labspec et nous avons pris comme référence, le matériau déposé avec  $X = 1$  et  $P = 100\text{W}$ , i.e. le matériau le plus « polymère », déposé dans les conditions les plus douces.

Les résultats des décompositions sont présentés sur les figures III.9 (a) (pour  $X = 1$  et  $P = 100\text{W}$ ) et III.9 (b) (pour  $X = 1$  et  $P = 400\text{W}$ ). Nous notons la présence d'un ensemble de composantes rassemblées dans le tableau III.3. Ce tableau met en évidence les positions des différentes composantes identifiées lors de la décomposition, ainsi que l'évolution de leurs aires en fonction de la puissance plasma utilisée pour les dépôts.



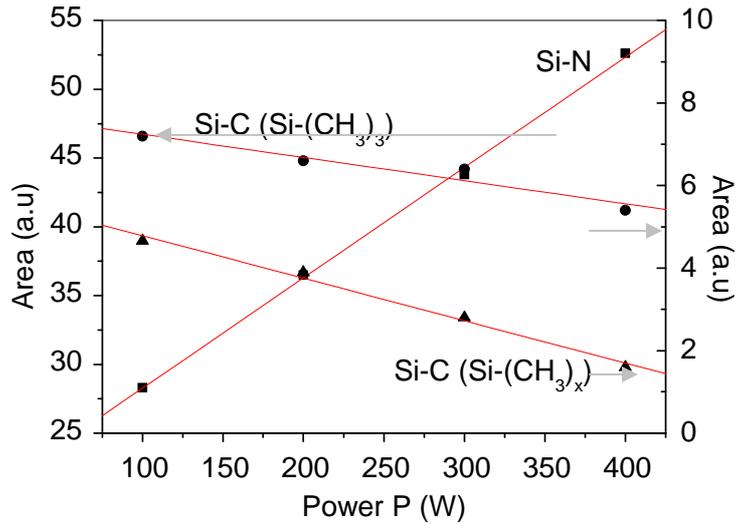
**Fig. III.9 :** Décomposition de la bande 600-1300 cm<sup>-1</sup> du spectre IRTF du matériau déposé à partir de HMDSN avec X=1. a) P = 100 w et b) P = 400W.

**Tableau III.3. : Positions des différentes composantes trouvées lors de la décomposition des spectres IRTF pour 1/X = 1 Evolution des aires en fonction de la puissance du plasma**

1/X = 1	Aire des bandes (a.u)			
Puissance du plasma	100 W	200 W	300 W	400 W
Position des bandes (cm <sup>-1</sup> )				
Si-H à 638	0,16	0,24	0,25	0,26
Si-C dans Si-CH <sub>3</sub> à 700	4,6	7,4	10,5	18,3
Si-C dans Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> à 790	18,5	24,8	28,4	30,5
Si-C dans Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> à 840	7,2	6,6	6,4	5,4
Si-H à 865	9,35	10,8	10,67	12,3
Si-N à 915	28,3	36,5	43,8	52,6
Si-O à 1030	22	25	24	24
Si-O à 1140	2,7	2,6	2,8	2,7
N-H à 1187	4,9	3,4	2,8	2,4
Si-C dans Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> à 1254	4,66	3,9	2,8	1,6

L'intensité de la bande N-H (1187 cm<sup>-1</sup>) diminue quand la puissance augmente. Ce comportement est dû à la rupture des liaisons N-H du précurseur, conséquence des collisions inélastiques avec des électrons de plus en plus nombreux ce qui fait augmenter l'énergie globale du plasma. La diminution de l'intensité de la bande Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> à 840 cm<sup>-1</sup> associée à l'augmentation des bandes Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et Si-CH<sub>3</sub> situées vers 790 et 700 cm<sup>-1</sup> respectivement, confirme l'élimination progressive des bouts de chaîne ainsi que l'augmentation de la réticulation du réseau.

La figure III.10 montre l'évolution de l'aire des bandes Si-N vers 915 cm<sup>-1</sup> et Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> organique vers 1254 cm<sup>-1</sup>. On remarque que l'intensité de la bande Si-N augmente tandis que celle de la bande Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> diminue lorsque la puissance du plasma augmente. La décomposition des liaisons organiques s'amorce quand la puissance augmente ce qui conduit à la formation des molécules volatiles de petites tailles comme H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. On obtient alors des matériaux plus inorganiques et avec un réseau plus réticulé.

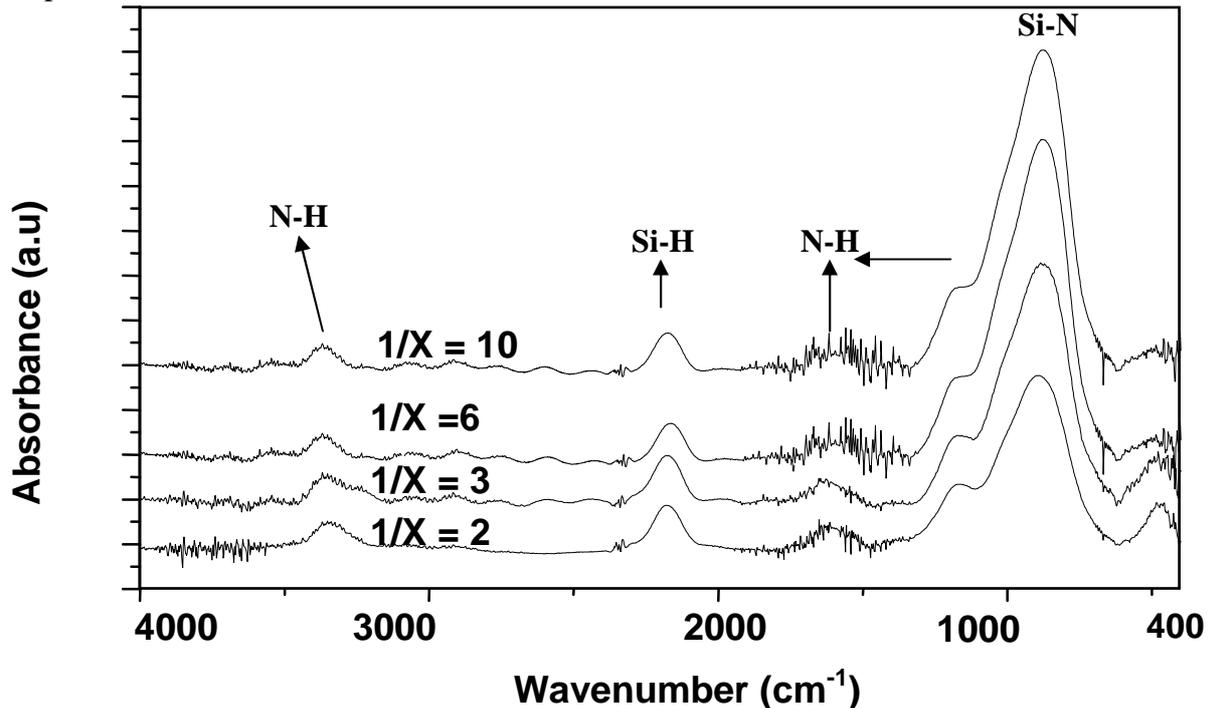


**Fig. III.10 :** Evolution de l'aire des bandes Si-N et Si-C en fonction de la puissance P (100-400W) pour X = 1

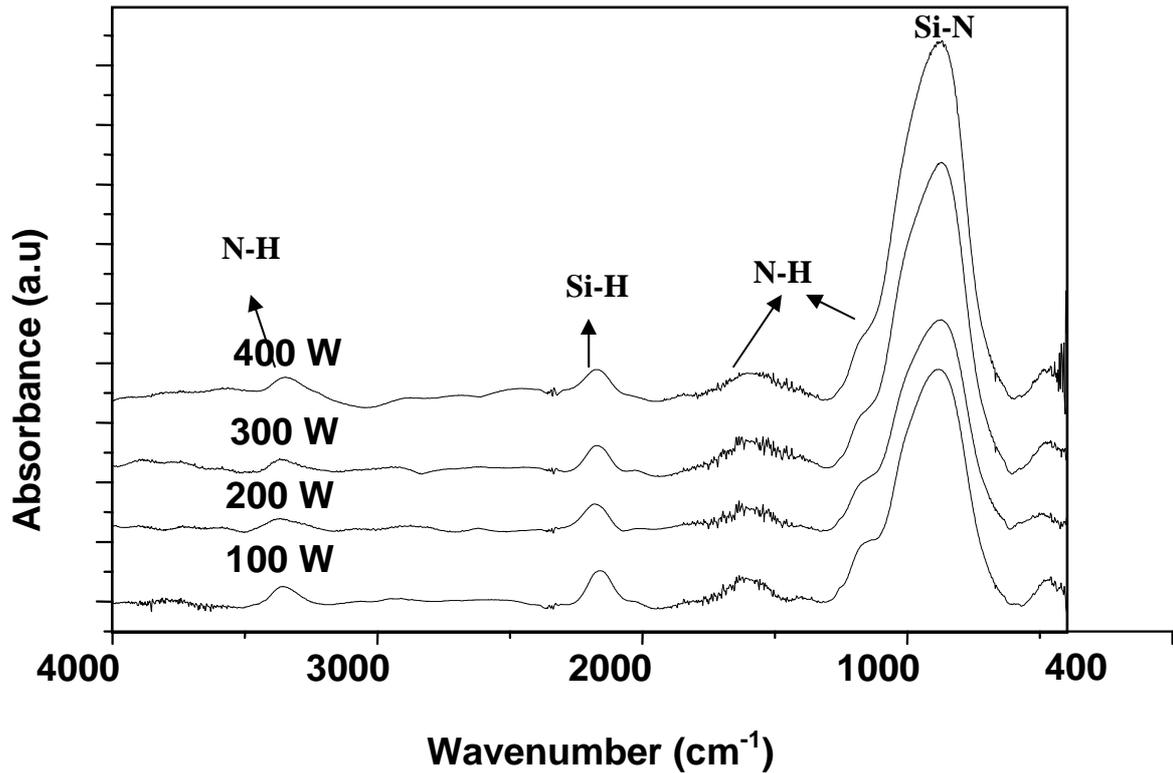
### III.1.3.c. Etude des dépôts PECVD de HMDSN dilué dans NH<sub>3</sub>. Effet de la puissance et de 1/X

Afin d'étudier l'influence de la fraction 1/X (1-10) et de la puissance P (100-400 W) sur la structure des matériaux plasma préparés à partir du HMDSN dilué dans l'ammoniac, nous avons étudié les spectres IRTF des matériaux obtenus sous différentes conditions.

Les figures III.11 et III.12 montrent les spectres IRTF obtenus, en fonction de 1/X pour une puissance constante de 400 W et en fonction de P pour une valeur constante de 1/X, respectivement.

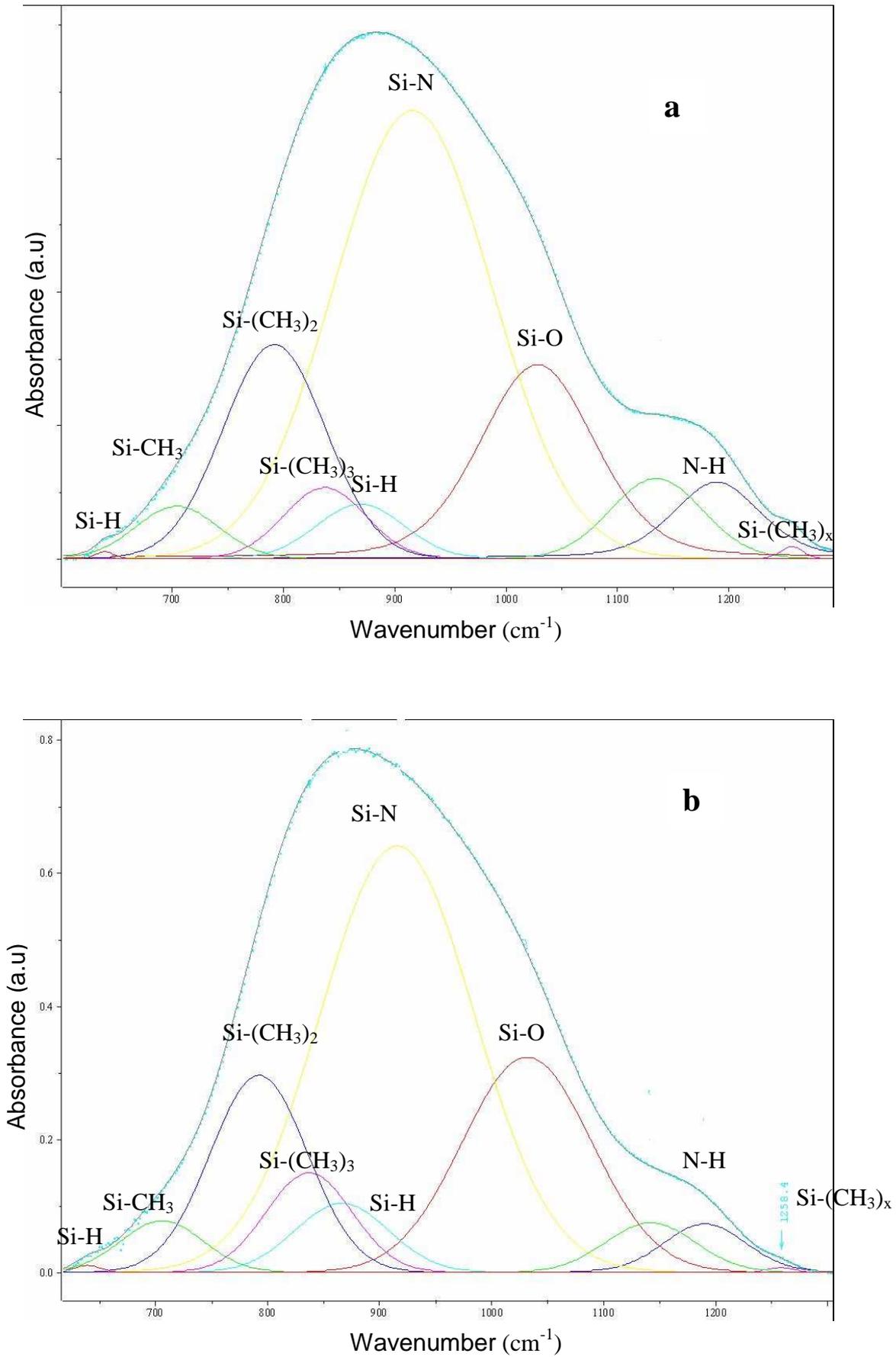


**Fig. III.11:** Evolution des spectres IRTF des matériaux a-SiC<sub>x</sub>Ny:H en fonction de 1/X (2-10) pour P = 400 W

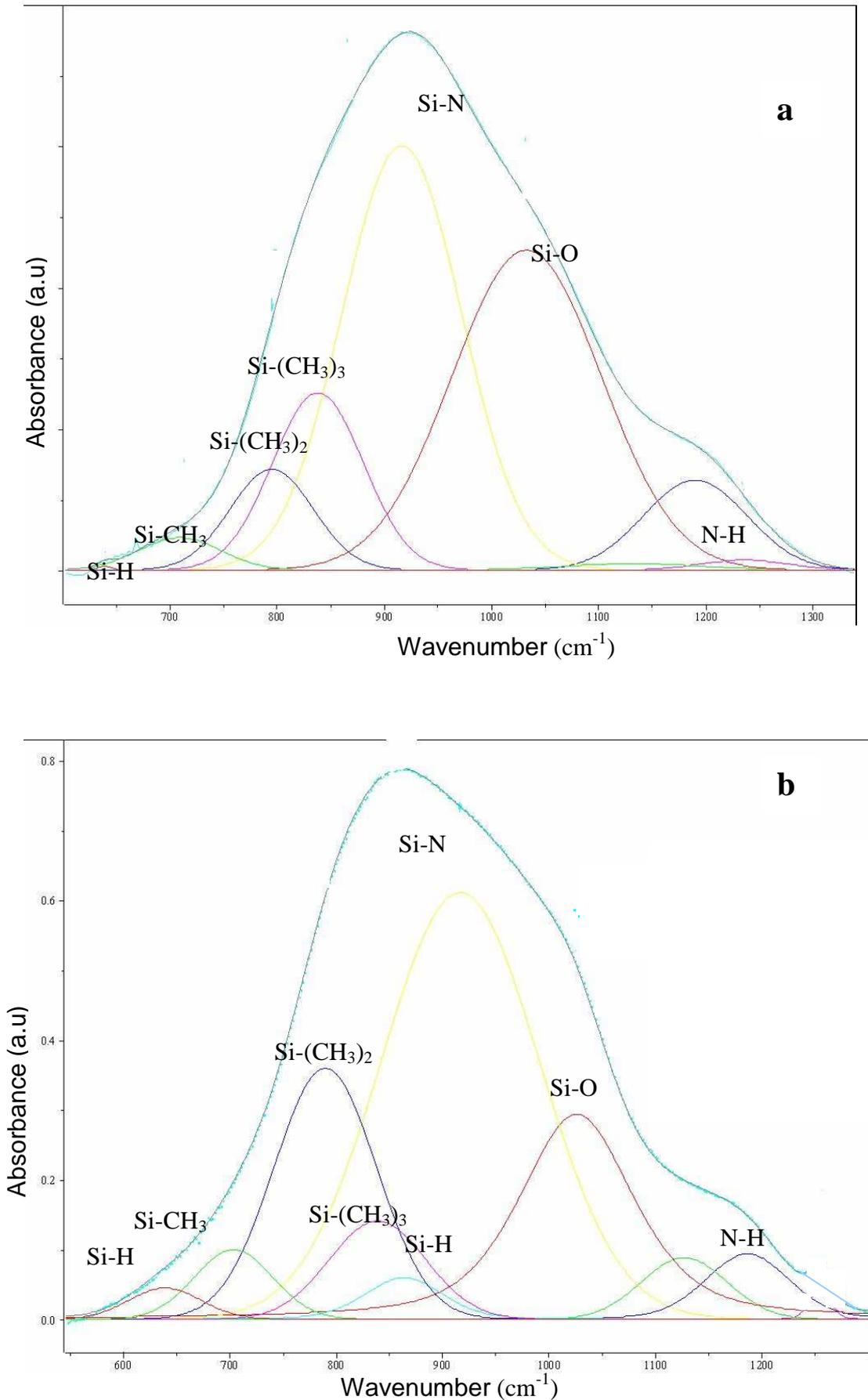


*Fig.III.12 : Evolution des spectres IRTF des matériaux  $a\text{-SiC}_x\text{Ny:H}$  en fonction de  $P$  (100-400 W) pour  $1/X = 6$*

On remarque qu'il y a très peu de différences entre les spectres obtenus avec différents paramètres plasma. On trouve notamment les bandes N-H stretching mode vers  $3350\text{ cm}^{-1}$ , Si-H stretching mode vers  $2150\text{ cm}^{-1}$ , N-H vers  $1555\text{ cm}^{-1}$  et  $1180\text{ cm}^{-1}$  et un large massif intense entre  $600$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$ . C'est principalement cette bande qui change d'allure en fonction des paramètres du plasma. Afin d'étudier l'effet de  $P$  et  $1/X$  sur la composition chimique des matériaux, une étude plus détaillée de cette bande s'impose. Comme précédemment, cette étude implique la décomposition mathématique de ce large massif. Les figures III.13 (a) et III.13 (b) montrent respectivement les décompositions des spectres des matériaux déposés avec une fraction constante  $1/X = 6$  et pour les puissances plasma de 100 et 400 W. Les figures III.14 (a) et III.14 (b) montrent les spectres des matériaux déposés avec une puissance constante  $P = 400\text{ W}$  pour des fractions  $1/X$  de 2 et 10.



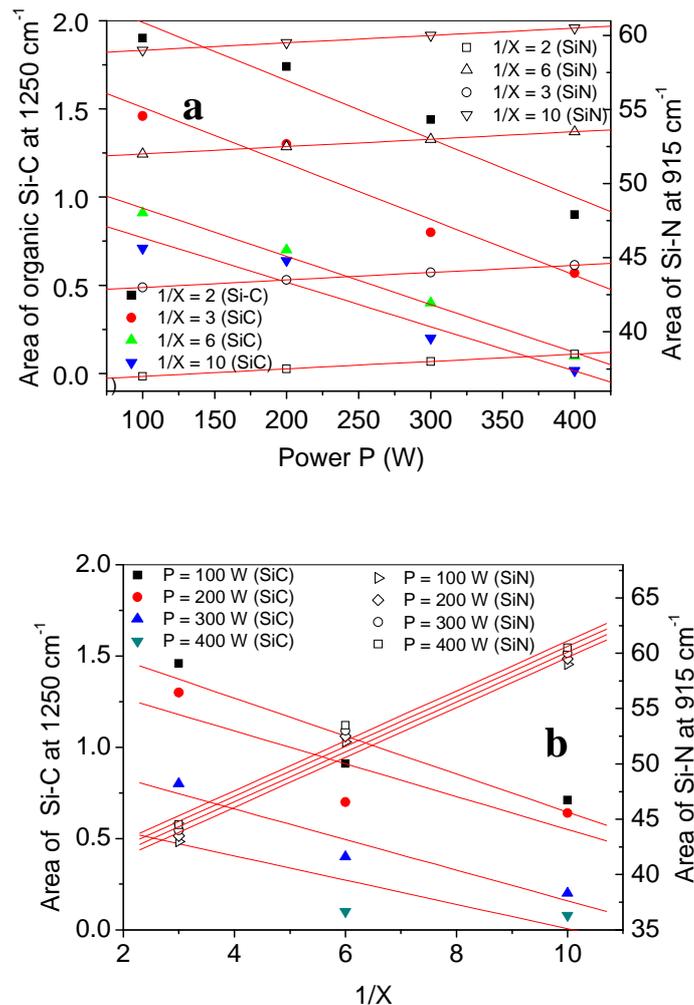
**Fig.III.13 : Décomposition de la bande 600-1300 cm<sup>-1</sup> du spectre IRTF du matériau déposé pour 1/X = 6 et a) P = 100 W ; b) P = 400 W**



**Fig.III.14** : Décomposition de la bande 600-1300 cm<sup>-1</sup> du spectre IRTF du matériau déposé avec  $P = 400$  W et a)  $1/X = 2$  ; b)  $1/X = 10$

En comparant les figures III.13 (a) et 13 (b), on remarque qu'en augmentant la puissance du plasma de 100 W à 400W, l'intensité de la bande Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> à 1250 cm<sup>-1</sup> indicatif du caractère polymère, diminue. Par ailleurs, les figures III.14 (a) et 14 (b) montrent une augmentation des bandes Si-N et une diminution des bandes Si-C quand on passe de 1/X = 2 à 1/X = 10. De plus, on remarque une diminution notable de la bande Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> à 840 cm<sup>-1</sup> et la disparition complète de la bande vers 1250 cm<sup>-1</sup> ce qui traduit une augmentation du taux de réticulation du réseau et une diminution de la quantité de carbone organique. L'augmentation de la puissance du plasma favorise la fragmentation du précurseur et donc la réticulation des chaînes du réseau, tandis que l'augmentation de la dilution en ammoniac apporte de l'azote au matériau en se rapprochant progressivement de la composition du nitrure de silicium.

Les figures III.15 (a) et (b) qui montrent les évolutions des bandes Si-C organiques (1250 cm<sup>-1</sup>) et Si-N (915 cm<sup>-1</sup>) en fonction de P et de 1/X respectivement, mettent clairement en évidence l'effet de ces deux paramètres sur la microstructure des matériaux.



**Fig. III.15 : Evolution de l'aire des bandes Si-C (1250 cm<sup>-1</sup>) et Si-N (915 cm<sup>-1</sup>) en fonction de la puissance pour différentes valeurs de 1/X. a) en fonction de 1/X pour différentes puissances P ;**

Lorsque la dilution à l'ammoniac et la puissance du plasma augmente, c'est-à-dire lorsque les conditions du plasma se durcissent on observe une diminution des aires des bandes relatives aux groupes organiques. Parallèlement, la contribution de la bande inorganique Si-N à 915 cm<sup>-1</sup> augmente nettement. La structure du précurseur est de moins en moins préservée et les dépôts ont un caractère polymère de moins en moins marqué.

De nombreuses études dans la littérature rapportent une influence similaire des paramètres plasma sur la structure des matériaux déposés [14-17]. Le processus d'activation plasma se faisant essentiellement par rupture des liaisons Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> et Si-H, il est logique qu'une augmentation du caractère énergétique du plasma facilite l'extraction des atomes d'hydrogène et des groupes hydrocarbonés, et donc induise une augmentation du caractère inorganique des dépôts.

L'augmentation de la dilution en ammoniac apporte de l'azote dans le réacteur. Ceci a pour effet, d'augmenter la possibilité de formation de liaisons Si-N au détriment des liaisons Si-C car l'azote se lie plus facilement au silicium à cause de son électronégativité. Parallèlement, le caractère réticulé des dépôts s'en trouve renforcé, comme en témoigne l'augmentation du rapport des aires des bandes Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à 790 cm<sup>-1</sup> et Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> à 840 cm<sup>-1</sup>.

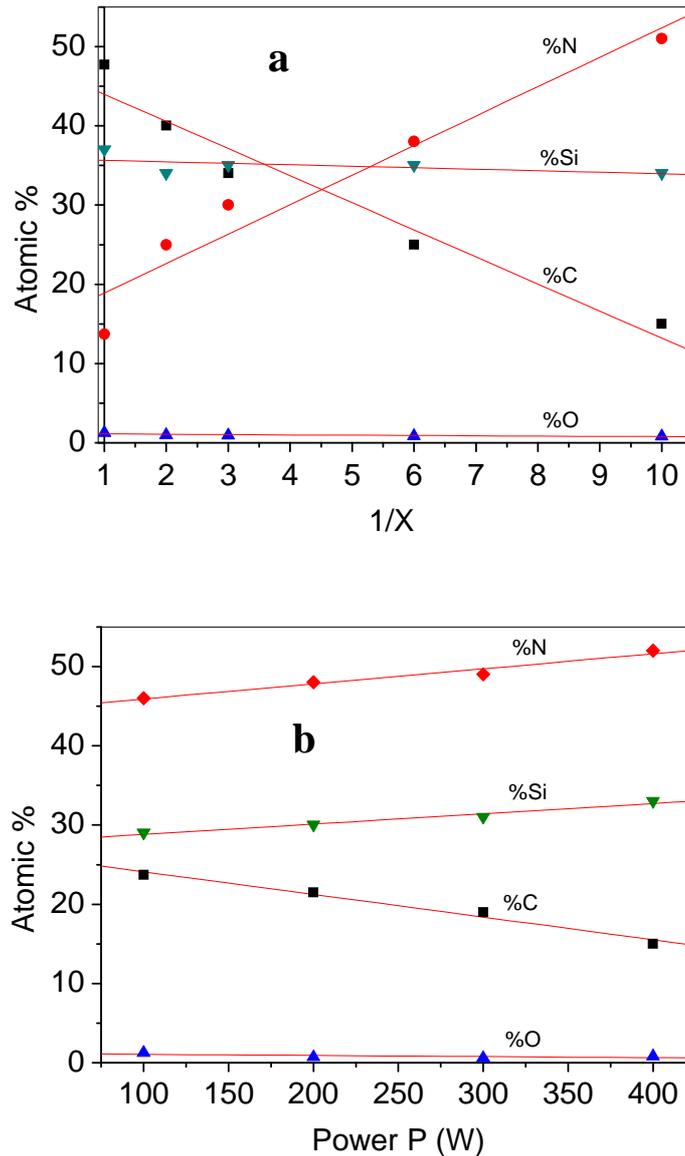
Ainsi, en augmentant la puissance du plasma et la dilution à l'ammoniac on passe d'un matériau de type polymère plasma riche en carbone à un matériau inorganique plus réticulé et riche en azote.

#### III.1.4. Composition chimique des dépôts

L'effet de la puissance plasma et de la dilution en ammoniac sur la composition élémentaire des films a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H déposés a été étudié par analyse EDX. Contrairement à la technique XPS qui est une analyse de surface, l'analyse EDX permet de déterminer la composition chimique d'un échantillon dans la masse. Pour ces études le temps de dépôt est choisi pour obtenir des échantillons assez épais (~ 1 micromètre) afin que le support n'influence pas l'analyse.

L'EDX permet d'étudier les concentrations atomiques de Si, C, N, O dans les dépôts. On notera que l'hydrogène n'est pas détectable par EDX.

Les figures III.16 (a) et (b) mettent en évidence l'évolution des pourcentages atomiques de N, Si, C et O en fonction de 1/X et de P respectivement.



**Fig.III.16 : Evolution des concentrations atomiques de N, Si, C et O dans les dépôts plasma, a) en fonction de  $1/X$  pour  $P = 400$  W, b) en fonction de  $P$  pour  $1/X = 6$ .**

La figure III.16 (a) montre qu'en augmentant la dilution à l'ammoniac ( $1/X$ ) on augmente le pourcentage d'azote incorporé dans le matériau. Ceci est logique car la quantité d'azote injectée dans le réacteur est plus élevée. En augmentant la puissance on augmente la fragmentation du précurseur, donc le nombre de ruptures des liaisons Si-C. Ceci augmente donc la proportion relative des liaisons Si-N et explique la légère augmentation de la teneur en azote dans le matériau. Parallèlement le carbone est éjecté à travers le pompage sous forme de molécules volatiles comme le méthane par exemple. Les pourcentages atomiques de silicium et d'oxygène restent stables comme le montre la figure III.16 (b). Ces résultats sont

rassemblés dans le tableau III.4 au travers de l'évolution des rapports atomiques N/Si, C/Si et C/N en fonction de 1/X pour une puissance de 400 W.

**Tableau III.4 : Evolution des rapports atomiques C/N, N/Si et C/Si en fonction de 1/X pour P = 400 W. Les valeurs des rapports dans le précurseur HMDSN sont reportées pour comparaison.**

1/X	1	2	3	6	10	Précurseur HMDSN
C/N	1,3	1,17	0,97	0,7	0,45	6
N/Si	0,4	0,7	0,85	1,08	1,5	0,5
C/Si	3,5	1,6	1,13	0,65	0,29	3

On remarque que pour  $1/X = 1$ , les rapports atomiques  $C/Si = 1,3$ ,  $N/Si = 0,4$  et  $C/N = 3,5$ , sont les plus proches de ceux du précurseur HMDSN. L'augmentation de la dilution à l'ammoniac provoque une diminution des rapports C/Si et C/N et une augmentation du rapport N/Si qui se rapproche de celui du nitrure de silicium  $Si_3N_4$  qui est de 1,33. Les analyses EDX confirment donc les analyses IRTF en montrant qu'une augmentation de la puissance plasma et de la dilution à l'ammoniac permet de passer d'un matériau polymère (organique) riche en carbone à des matériaux plus inorganiques riches en azote.

### III.1.5. Analyse XPS

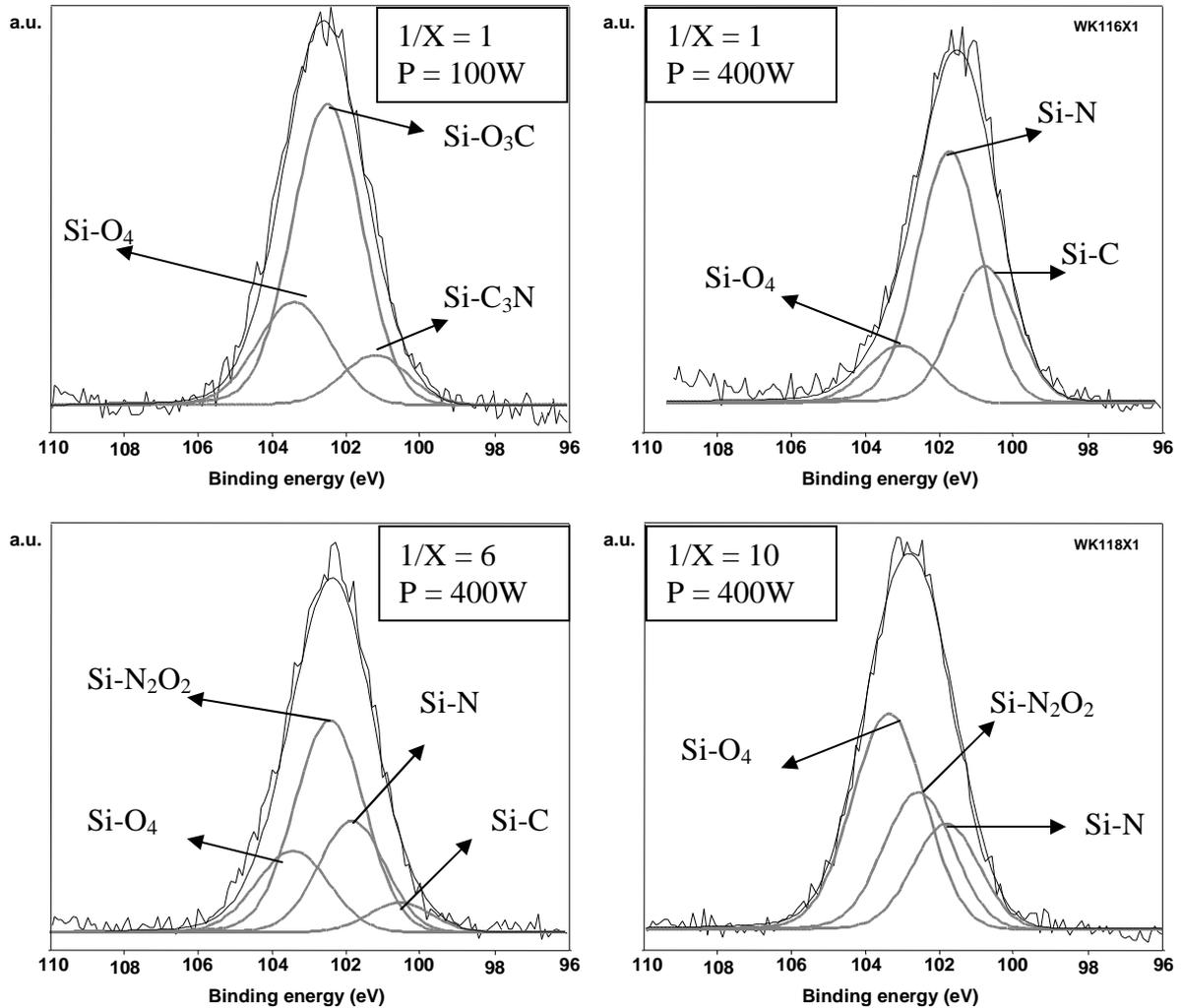
L'analyse XPS, après bombardement d'argon révèle une forte intensité des pics associés à l'oxygène, ce qui n'est pas cohérent avec les analyses EDX qui montre de très faibles quantités d'oxygène incorporées. L'analyse EDX est réalisée en profondeur (500 nm à 1micromètre) tandis que les analyses XPS sont limitées à quelques dizaines de nm en surface. Ceci semble donc démontrer que le décapage des échantillons n'est pas suffisant pour éliminer toutes les contaminations de surface, ou que l'oxygène est présent dans toute l'épaisseur de la couche.

La figure III.17 représente les convolutions des pics de photoélectrons des échantillons synthétisés avec  $1/X = 1, 6$  ou  $10$  et  $P = 100$  W ou  $400$  W.

L'échantillon synthétisé avec  $1/X = 1$  et  $P = 100$  W, présente le caractère le plus polymère. Le pic de photoélectron Si2p présente 3 composantes gaussiennes :

- La composante localisée à 103,3 eV caractérise des liaisons Si-O dans des environnements Si-O<sub>4</sub>.

- La composante à 102,5 eV caractérise un environnement Si-O<sub>3</sub>C (ou de environnements Si-O<sub>3</sub>).
- La composante à 101,2 eV caractérise des liaisons Si-C,N dans des environnements proches de la structure du monomère Si-C<sub>3</sub>N.



**Fig.III.17 : Pics de photoélectrons Si2p pour les matériaux préparés avec des différents paramètres plasma ( $1/X$  et  $P$ )**

Ce matériau est donc riche en carbone et oxygène et conserve la structure du monomère. En augmentant la puissance de 100 à 400 W, on remarque la disparition des pics 102,5 eV (SiO<sub>3</sub>C) et 101,2 eV (Si-C,N), et l'apparition du pic à 101,9 eV caractéristique des liaisons Si-N dans un environnement Si-N<sub>4</sub> et du pic à 100,5eV caractéristique des liaisons Si-C dans un environnement Si-C<sub>4</sub>. L'augmentation de la puissance augmente la fragmentation du précurseur. De ce fait la structure du précurseur est moins conservée et la réticulation du réseau augmente.

Si on passe au matériau synthétisé avec  $1/X = 6$  et  $P = 400W$ , on remarque une diminution de l'intensité de la composante à 100,5 eV représentative des liaisons Si-C au détriment des liaisons Si-N localisées vers 102,5 eV (pic représentatif de Si-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et 101,9 eV (pic représentatif de Si-N<sub>4</sub>). La composante à 100,5 eV disparaît complètement pour  $1/X = 10$  et  $P = 400 W$  à cause de la forte dilution à l'ammoniac.

Dans le tableau III.5 sont présentées les énergies de liaisons obtenues à partir des pics de photoélectrons C1s, Si2p, N1s et O1s, pour chacun des matériaux étudiés. On remarque que les liaisons intégrant un atome de carbone sont majoritaires pour les matériaux déposés avec  $X= 1$  et  $P = 100 W$  c'est-à-dire dans les conditions les plus douces. Le nombre de ces liaisons diminue au fur et à mesure que les paramètres du plasma se durcissent, jusqu'à leur disparition complète avec le matériau déposé avec  $1/X = 10$  et  $P = 400 W$ , c'est-à-dire dans les conditions les plus dures.

**Tableau III.5 : Energies de liaisons obtenues par décomposition des pics de photoélectrons C1s, Si2p, N1s et O1s**

paramètres plasma	Existence des liaisons										
	C-C ou/et C-H (284.9 eV)	C-Si (283 eV)	C-O (286.6 eV)	Si-O (103.3 eV)	Si-O,N (102.5 eV)	SiO <sub>3</sub> C (102.5 eV)	Si-C,N (101.2 eV)	Si-C (100.5 eV)	N-Si (398.3 eV)	N-H <sub>x</sub> (399.9 eV)	O-Si (532.8 eV)
1/X = 1; P = 100W	oui	oui	oui	oui	non	oui	oui	oui	oui	non	oui
1/X = 1; P = 400W	oui	oui	oui	oui	non	non	non	oui	oui	non	oui
1/X = 6; P = 400W	oui	oui	oui	oui	oui	non	non	oui	oui	oui	oui
1/X = 10; P = 400W	non	non	non	oui	oui	non	non	non	oui	oui	oui

Le tableau III.6 compare les compositions atomiques calculées à partir des pics de photoélectrons principaux (C 1s, O 1s, N 1s, Si 2p<sub>1/2,3/2</sub>) collectés sur les échantillons.

**Tableau III.6 : Compositions atomiques des dépôts plasma**

Echantillon	%at C	%at O	%at N	%at Si
1/X = 1; P = 100 W	33,4	29,8	3,6	33,2
1/X = 1; P = 400 W	35,8	11,4	12,9	39,9
1/X = 6; P = 400 W	18,1	17,3	28	36,6
1/X = 10; P = 400 W	7,7	36,3	17,4	38,6

D'après ce tableau le pourcentage d'oxygène est très élevé dans les matériaux ce qui est contraire aux analyses EDX comme expliqué au début de ce paragraphe. L'exaltation des pics associés à l'oxygène est dû à la valeur très élevée de la section efficace de l'auto-ionisation du pic O1s (2,93) par rapport aux valeurs de Scofield des autres éléments (~1). Des analyses in-situ des dépôts formés (ou au moins sans remise à l'air) permettraient d'obtenir des résultats plus cohérents.

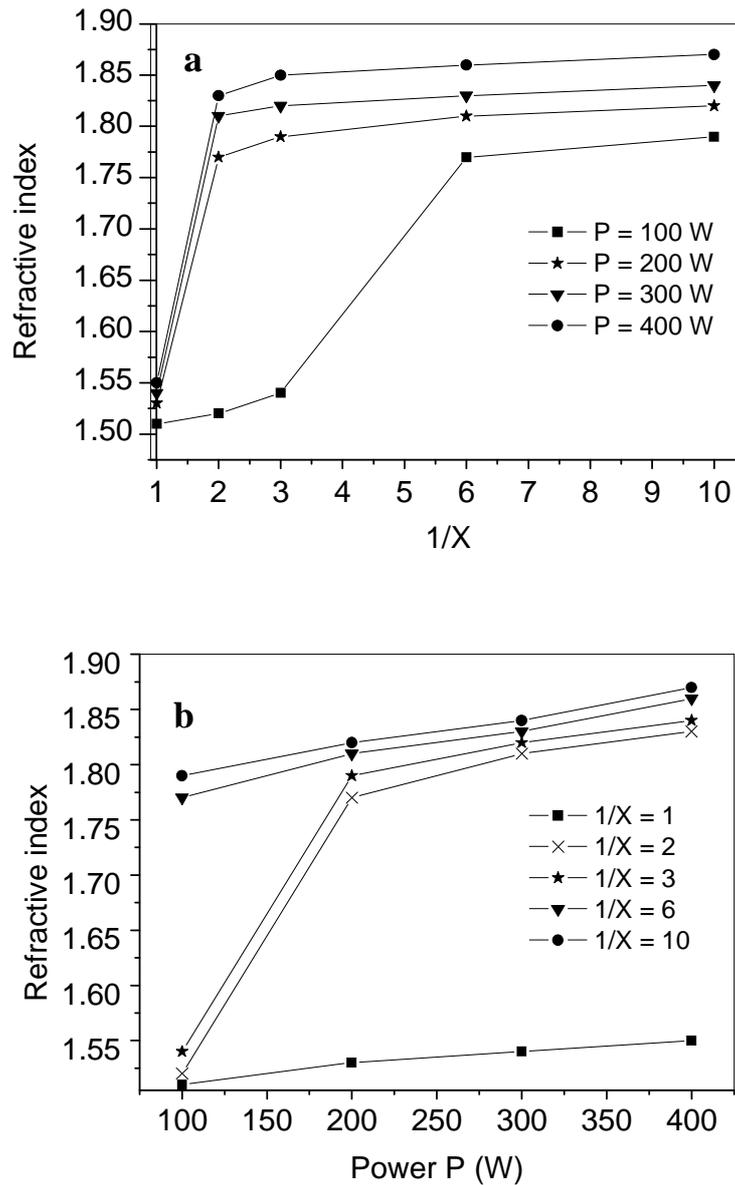
## **III.2. Caractérisation des propriétés des films a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H**

### **III.2.1. Evolution de l'indice de réfraction en fonction de 1/X et de P**

Des mesures d'indice de réfraction ont été effectuées sur une grande variété des films a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H élaborés. Les temps de dépôt des couches destinées à l'analyse ellipsométrique ont été définis de façon à obtenir des épaisseurs idéales de l'ordre de quelques centaines de nanomètres (pour minimiser les erreurs).

L'indice de réfraction  $n$  varie de 1,51 pour le matériau préparé avec  $1/X = 1$  et  $P = 100$  W (conditions douces) à 1,87 avec  $1/X = 10$  et  $P = 400$  W (conditions dures) (figure III.17.a). La faible valeur de l'indice de réfraction mesuré pour les conditions douces est attribuée à la présence d'une grande quantité de composés hydrocarbonés dans le réseau du matériau [18]. Ceci est cohérent avec le spectre IRTF qui montre qu'on est encore dans un domaine qui tend vers les matériaux à caractère polymère. Pour le matériau déposé dans les conditions les plus dures, l'indice atteint 1,87 ; ce résultat est relié à l'augmentation de la quantité d'azote dans la structure du matériau.

Les figures III.18.a et 18.b présentent les évolutions de l'indice de réfraction des films en fonction de  $1/X$  et de  $P$ , respectivement. De façon générale, l'indice de réfraction augmente avec la dilution en ammoniac ( $1/X$ ) et avec la puissance. Des valeurs entre 1,5 et 2 pour des carbonitride de silicium obtenus par PECVD avec HMDS et N<sub>2</sub> sont reportées dans la littérature [19]. Lorsque la puissance du plasma augmente, le carbone des matériaux déposés dans des conditions douces est peu à peu éliminé et remplacé par de l'azote lorsque  $1/X$  augmente. Ceci génère des matériaux de plus en plus riches en azote et qui se rapprochent des matériaux (PECVD) SiN<sub>x</sub>:H dont les indices de réfraction sont dans la gamme 1,8-2,2 en fonction des conditions de dépôt [20-23].



**Fig.III.18 : Evolution de l'indice de réfraction des films en fonction de  $1/X$  (a) et de  $P$  (b).**

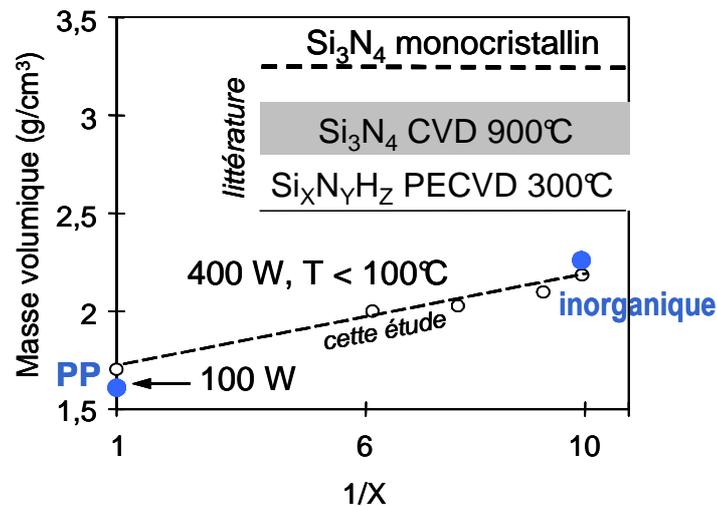
Sur la figure III.18.a, on distingue deux types d'évolution de l'indice. La première est observée uniquement pour  $P = 100$  W : les valeurs de l'indice de réfraction sont faibles pour  $1/X \leq 3$  et augmentent considérablement au-delà de cette valeur. Ce phénomène traduit le fait qu'aux faibles puissances, il faut une dilution assez élevée pour bien réticuler le matériau. Pour les puissances supérieures à 100W, l'indice de réfraction augmente très rapidement avec  $1/X$ .

Sur la figure II.18.b, on distingue trois comportements différents : pour  $1/X = 1$ ,  $1/X = 2$  et 3 et  $1/X = 6$  et 10. Le faible indice mesuré pour les matériaux synthétisés avec  $1/X = 1$  est lié à l'absence d'azote dans le matériau. Pour  $1/X = 2$  et 3, on peut traiter  $n$  en deux partie, selon la

puissance :  $P < 200$  W et  $P > 200$ W. Quand  $P < 200$  W la fragmentation et la dilution ne sont pas suffisantes pour avoir une fragmentation importante et obtenir un indice de réfraction élevé. Quand la puissance augmente au-delà de 200W la fragmentation du précurseur augmente ainsi que l'incorporation d'azote dans le matériau. Pour des valeurs de  $1/X > 3$ , la fragmentation suffit à enrichir le matériau en azote. Les matériaux présentant les indices de réfraction les plus élevés, sont donc obtenus pour les puissances plasma et les dilutions à l'ammoniac élevées.

### III.2.2. Evaluation de la densité des films a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H en fonction de la puissance P et de 1/X.

La figure III.19, présente l'évolution de la masse volumique, mesurée par réflectométrie des rayons X, en fonction du taux de dilution 1/X, pour une puissance de 400W, sauf pour le point noté PP qui correspond à la densité du matériau polymère plasma synthétisé avec  $P = 100$  W. Les valeurs des masses volumiques du nitrure de silicium préparé par PECVD à 300°C et ou par CVD thermique à 900°C, issues de la littérature [4-9], y sont également reportées pour comparaison.



**Fig. III.19 :** Evolution de la masse volumique des films, mesurée par réflectométrie des rayons X, en fonction de 1/X. Comparaison avec les résultats de la littérature pour la densité du nitrure de silicium par PECVD à 300°C et par CVD à 900°C

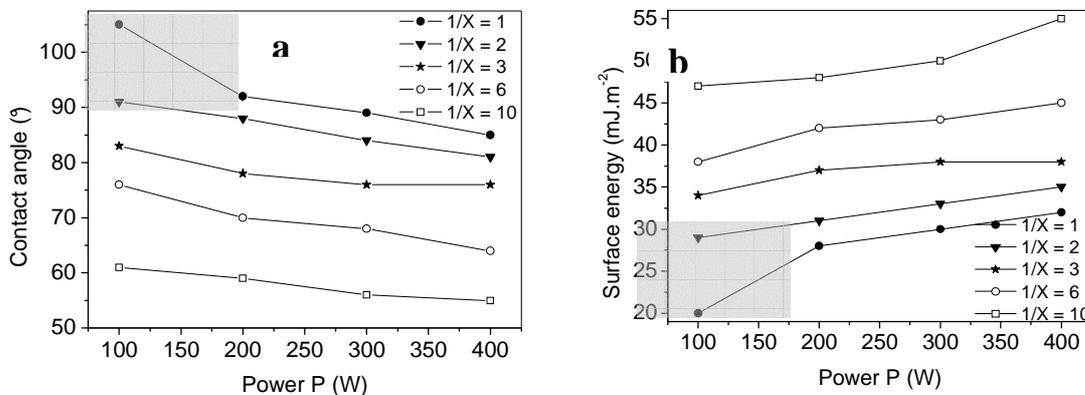
On constate que la masse volumique des couches augmente de  $1,51 \text{ g.cm}^{-3}$  pour le matériau déposé à partir de HMDSN seul ( $1/X = 1$ ) dans des conditions douces ( $P = 100$  W), jusqu'à  $2,1 \text{ g.cm}^{-3}$  pour le matériau déposé dans les conditions dures ( $P = 400$  W) avec  $1/X = 10$ . Des valeurs similaires sont référencées dans la littérature pour des carbonitrides de silicium synthétisés en PECVD à partir de HMDSN avec de l'argon comme gaz vecteur, pour des puissances entre 100 et 300 W [24].

Cette augmentation est expliquée par le fait qu'en augmentant la puissance de 100 à 400 W pour  $1/X = 1$ , on augmente la fragmentation du précurseur ; ceci augmente la réticulation et donc la masse volumique du matériau. En augmentant  $1/X$  pour une puissance de 400W on augmente l'incorporation d'azote dans la structure du matériau et on se rapproche de la densité du nitrure de silicium obtenu par PECVD. La densification du film peut donc être contrôlée en jouant sur la puissance plasma et sur la dilution en NH<sub>3</sub> qui gère la quantité d'azote incorporée dans le film.

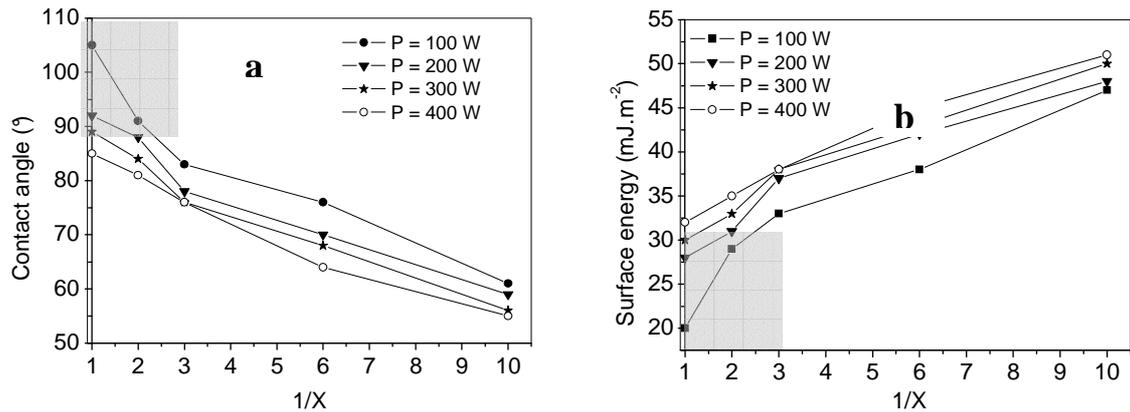
### III.2.3. Evaluation du caractère hydrophile/hydrophobe des films minces de a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H en fonction de la puissance P et de 1/X.

Les comportements et propriétés de surface d'un matériau peuvent être caractérisés par la détermination de l'énergie de surface  $\gamma_s$ . La méthode de mesure de l'angle de contact est à la fois efficace et facile à mettre en œuvre.

Des mesures d'angle de goutte à l'eau ont été effectuées sur toute la série de matériaux déposés avec différentes valeurs de  $1/X$  et de P. Les figures III.20 et 21 montrent l'évolution de l'angle de contact et de l'énergie de surface des films en fonction de ces deux paramètres.



**Fig. III.20 : Evolution de l'angle de contact (a) et de l'énergie de surface (b) en fonction de P pour différentes valeurs de 1/X.**



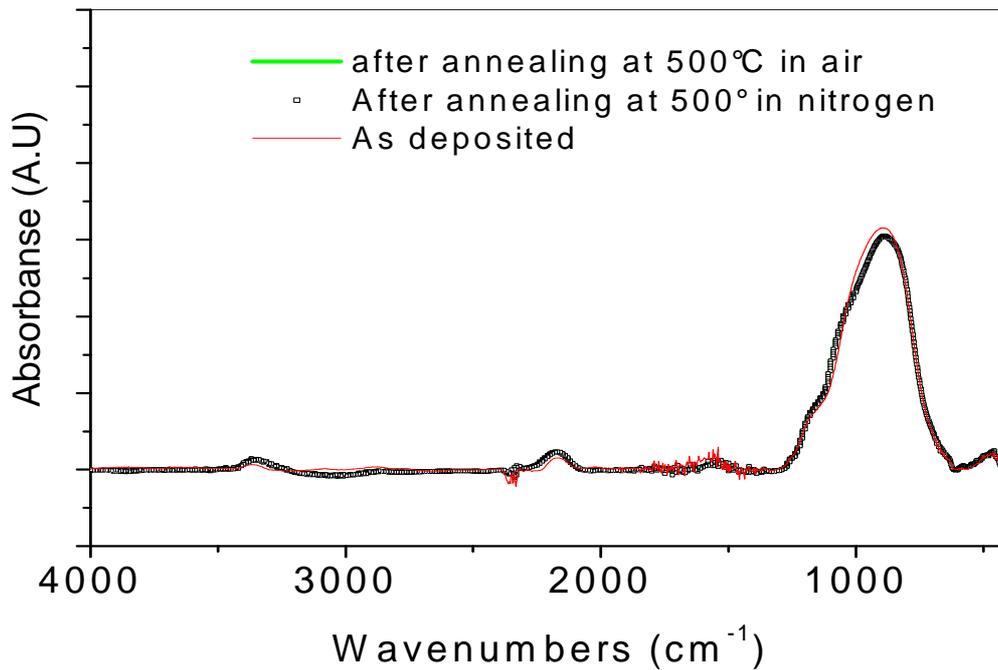
**Fig. III.21: Evolution de l'angle de contact (a) et de l'énergie de surface (b) en fonction de  $1/X$  pour différentes valeurs de  $P$ .**

Les films élaborés dans le domaine où  $1 < 1/X < 2$  et  $P \leq 200W$  ont un caractère hydrophobe. Les angles de goutte sont de l'ordre de  $91^\circ$  ( $P=100W$  ;  $1/X=2$ ) et de  $105^\circ$  ( $P=100W$  ;  $1/X=1$ ), ce qui correspond à des énergies de surface de  $30 \text{ mJ.m}^{-2}$  et  $20 \text{ mJ.m}^{-2}$  respectivement. C'est donc dans ces conditions douces que les films présentent les propriétés les plus proches de celles du PDMZ ( $\theta = 105\text{-}111^\circ$ ) ; Zones grises correspondant aux angles de contact  $\geq 90^\circ$ . Les propriétés de surface évoluent nettement avec les conditions de dépôt. Plus précisément, on constate que le caractère hydrophobe des matériaux décroît quand  $P$  et  $1/X$  augmentent. L'énergie de surface d'un matériau est directement liée à la nature chimique de sa surface. Ainsi il est connu que les faibles énergies de surface caractéristiques des films déposés dans des conditions plasma douces sont directement liées au fort caractère organique des couches dans lesquelles le rapport C/Si est important. On notera qu'une silice PECVD réalisée dans les mêmes conditions, mais en remplaçant HMDSN et  $\text{NH}_3$  par HMDSO et  $\text{O}_2$  respectivement, présente un angle de contact inférieur à  $50^\circ$ , ce qui traduit une plus grande hydrophilie de ces couches d'oxyde par rapport aux couches de a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H.

#### III.2.4. Stabilité thermique

Des analyses IRTF effectuées à des intervalles de temps différents (immédiatement après le dépôt, et après quelques mois de stockage à l'air) sur des dépôts de carbonitride de silicium déposés dans des conditions plasma différentes, ne révèlent aucune évolution de la structure chimique dans le temps. Des recuits à  $500^\circ\text{C}$  suivis d'analyses IRTF et des analyses thermogravimétriques sous air ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) ont été réalisés pour évaluer la stabilité thermique des matériaux. Les résultats sont présentés dans ce paragraphe.

Les films minces déposés sur silicium ont été traités thermiquement jusqu'à 500°C sous air ou sous flux d'azote dans un four pendant 2 heures avec une montée en température de 5°C/min. La figure III.22 montre les spectres IRFT du matériau a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H (1/X = 6 et P = 400 W) avant et après recuit. Les spectres avant et après recuit sous air ou sous azote sont presque identiques et ce quelques soientt les conditions de dépôt plasma avec 1/X>1 et P >100W. Ceci met en évidence une bonne stabilité thermique de la microstructure des matériaux jusqu'à 500°C sous air.



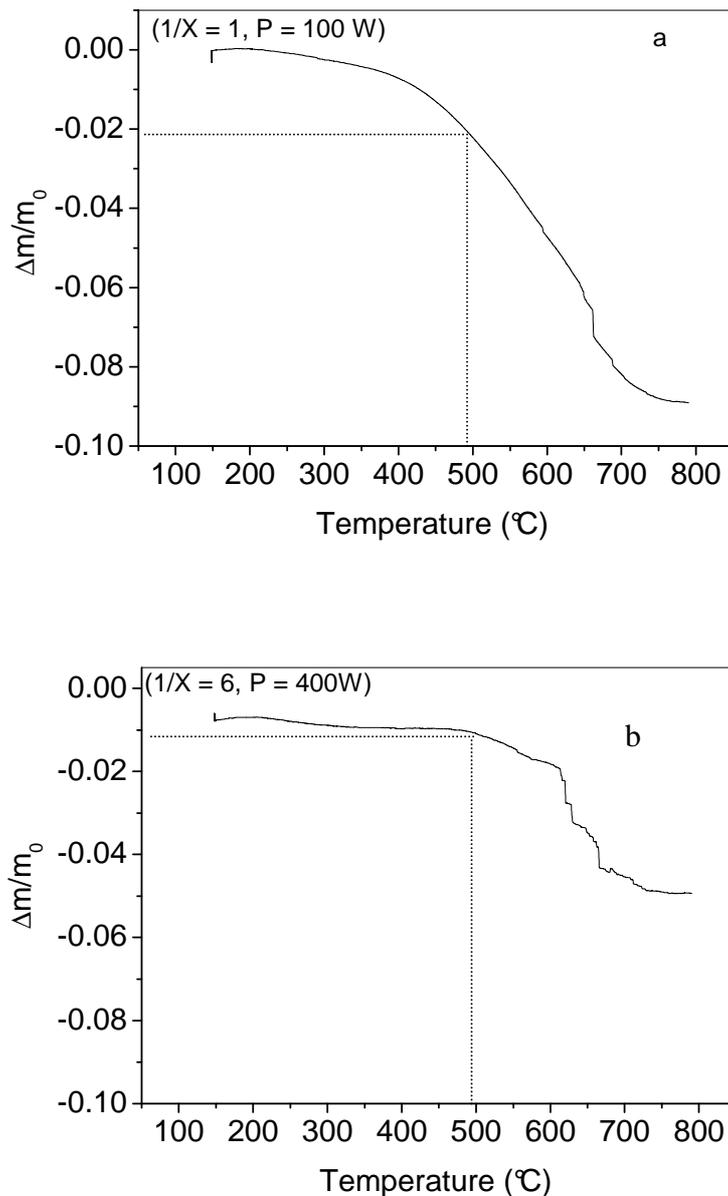
**Fig. III.22 : Spectre IRTF du matériau 1/X = 6 et P = 400 W avant et après recuit à 500°C sous air ou sous azote**

Pour confirmer les analyses IRTF, des analyses thermogravimétriques (ATG) sous air ont été effectuées sur des poudres de carbonitride de silicium élaborées dans différentes conditions plasma.

La figure III.23 permet de comparer les courbes ATG sous air des matériaux a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H déposés dans des conditions douces (1/X = 1 et P = 100W) et celles des matériaux déposés dans des conditions dures (1/X = 6 et P = 400W). A 500°C les premiers perdent à environ 2 % de leur masse initiale alors que ceux élaborés dans des conditions dures ne perdent que 1%, comme attendu, la perte de masse est d'autant plus faible que le matériau plus inorganique. En effet, les groupements organiques qui sont sensibles à l'effet couplé de la chaleur et de

l'oxygène de l'air. Comme les matériaux élaborés dans des conditions douces sont les plus riches en carbone, leur perte de masse sera plus importante. Quelques soient les paramètres du plasma, la perte de masse la plus importante, observée entre 500 et 800°C, est due à l'oxydation des matériaux. Mais dans tous les cas, les pertes de masse restent faibles (<10% à 800°C), et confirment la bonne stabilité thermique des matériaux préparés.

Les polymères plasma ont clairement une résistance thermique plus grande que les polymères conventionnels car ils sont plus fortement réticulés et formés de chaînes latérales plus courtes.



**Fig. III.23 : Courbes ATG sous air des matériaux a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H synthétisés dans différentes conditions : a)  $1/X = 1$  et  $P = 100$  W et b)  $1/X = 6$  et  $P = 400$  W.**

Des analyses EDX ont également été réalisées avant et après recuit sous air afin de compléter les résultats précédents. Le tableau III.7 présente les pourcentages atomiques de O, N, Si, et C sur l'échantillon synthétisé avec  $1/X = 6$  et  $P = 400$  W avant et après recuit à 500°C sous air (erreur de l'ordre de 4%).

**Tableau III.7 : Pourcentages atomiques de O, N, Si, et C obtenus sur l'échantillon synthétisé avec  $1/X = 6$  et  $P = 400$  W avant et après recuit sous air à 500°C- 2h.**

	%at C	%at N	%at O	%at Si
Avant recuit	25,4	38,5	0,83	35,2
Après recuit à 500°C sous air	22,3	39,6	1,54	36,6
Evolution %	-12%	2,8%	85%	4%

On remarque que l'évolution du pourcentage atomique de l'oxygène augmente de 85% ce qui indique une oxydation du matériau, mais cette oxydation reste limitée car ce pourcentage est très faible. Le pourcentage atomique du carbone diminue de 12%, ceci s'explique par le départ possible des traces du carbone qui pouvait encore exister dans le matériau. Par rapport au pourcentage atomique de Si et de N, l'évolution est dans la limite de la marge d'erreur de l'appareillage.

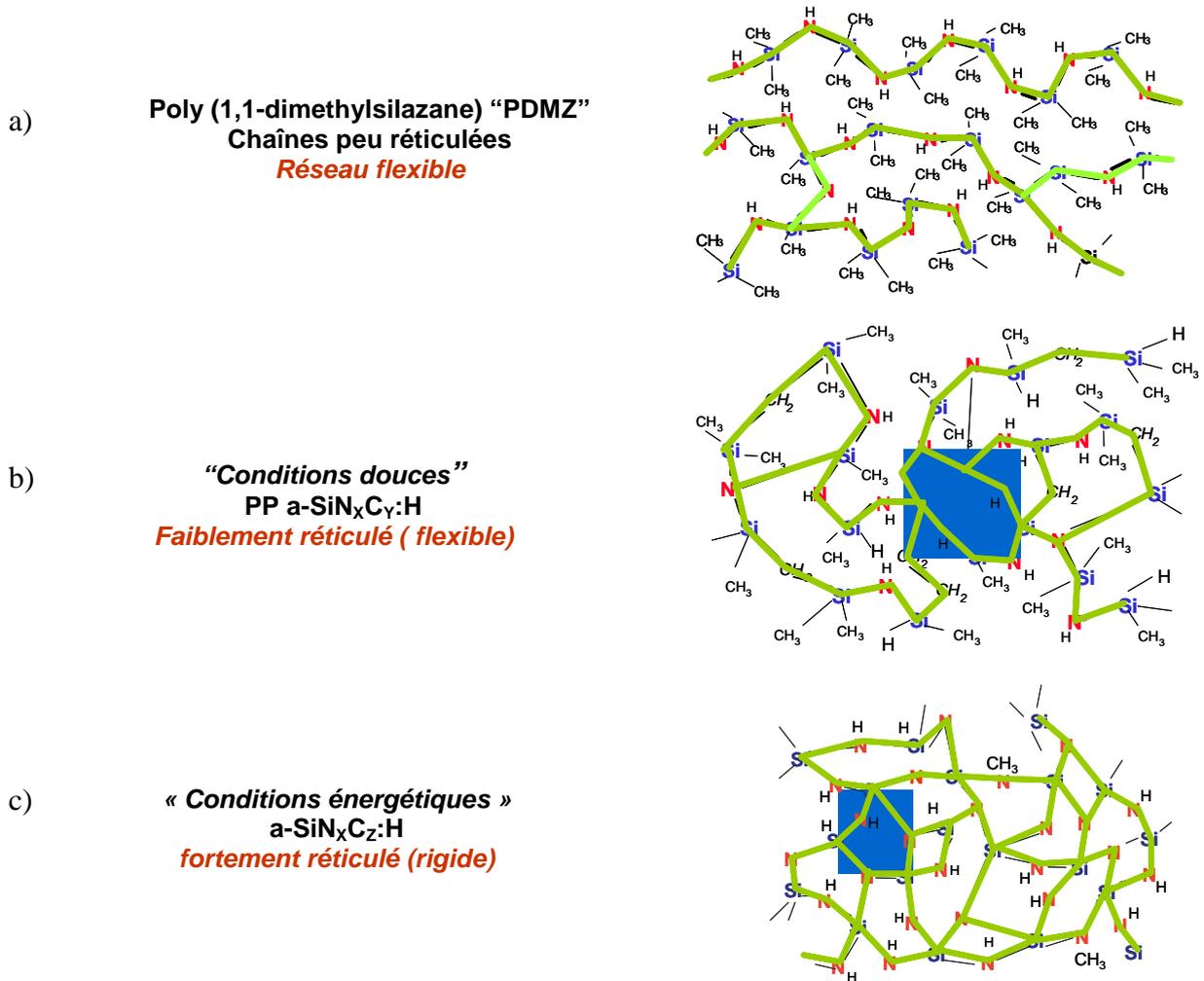
### **III.3. Conclusion**

Les couches minces de a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H déposées par PECVD sont amorphes, uniformes, sans défauts et présentent une bonne adhérence sur les supports denses (Si) et poreux ( $\gamma$ -alumine). Les études de la cinétique de croissance mettent en évidence une vitesse de dépôt non constante avec le temps et une influence marquée du type de support. L'étude de l'influence des paramètres du plasma, dilution à NH<sub>3</sub> ( $1/X$ ) et puissance ( $P$ ), montrent qu'une vitesse de dépôt élevée ne peut être obtenue que pour des quantités suffisantes de précurseur et une puissance assez élevée.

La caractérisation des films de carbonitride de silicium par IRTF, XPS et EDX permet de mettre en évidence l'évolution des différents environnements chimiques dans la structure des matériaux en fonction des paramètres  $1/X$  et  $P$  du plasma. Lorsque les conditions d'élaboration plasma sont douces ( $P = 100$ W et  $1/X = 1$ ) la structure du monomère est préservée. C'est dans ces conditions de dépôt que les films de SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H ont le caractère

« polymère » le plus marqué. Au fur et à mesure que les conditions plasma se durcissent, i.e.  $P$  et  $1/X$  augmentent, le caractère « inorganique » des matériaux se renforce. On observe une diminution du pourcentage de carbone au profit du pourcentage d'azote.

Sur la figure III.24 est proposée une représentation schématique de la structure d'un film plasma en passant de l'état polymère vers l'état moins polymère (fonction des paramètres du plasma). A titre de comparaison, le modèle d'arrangement atomique du poly (1,1-diméthylsilazane) PDMZ est également représenté.



**Fig.III.24. représentation schématique de la structure du réseau :**

- a) Polymère poly (1,1-diméthylsilazane) "PDMZ"  
 b) Polymère plasma  $a\text{-SiN}_x\text{C}_y\text{:H}$  faiblement réticulé  
 c) Matériau avec réseau fortement réticulé

## Références

- <sup>1</sup> M.R. Alexander, R.D. Short, F.R. Jones, M. Stollenwerk, G. Mathar, J. Zabold, W. Michaeli, "The heterogeneous nature of deposits from hexamethyldisiloxane/oxygen plasmas", In: W.E. Lee, Editor, **British Ceramic Proceedings No. 54: Ceramic Films and Coatings**, Institute of Materials, London (1995), pp. 87–99.
- <sup>2</sup> Dong-Hau Kuo, Dong-Gi Yong, « *Plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon carbonitride using hexamethyldisilazane and nitrogen* », **Thin solid films** 374 (2000) 92-97.
- <sup>3</sup> R.Heyner, G.Marx, « *High power deposition and analytics of amorphous silicon carbide films* », **Thin solid films** 258 (1995) 14-20.
- <sup>4</sup> T. Kanako, D.Nemato, A. Horigushi, N.M.Kaya, « *FTIR analysis of a-SiC:H films grown by plasma enhanced CVD* », **J. Crystal Growth** 275 (2005) 1097-1101.
- <sup>5</sup> C.S. Yang, C.K. Choi, "The characteristics of carbon-doped silicon oxide films with nanopore structure deposited using UV-assisted PECVD", **Thin Solid Films** 506-507 (2006) 8-12.
- <sup>6</sup> S. Zhang, L. Ramiero, E. Fortunato, L. Pereira, N. Martins, P. Cnhola, I. Ferreira, N. Nedev, H. Aguas, R. Martins, "Characterization of silicon carbide thin films prepared by VHF-PECVD Technology", **J. Non-Cryst. Solid** 338-340 (2004) 530-533.
- <sup>7</sup> R. Oliveira, M. Kibeiro, I. Pereira, M.I. Alayo, "Silicon clusters in PECVD silicon-rich SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>", **Mater. Charact.** 50 (2003) 161-166.
- <sup>8</sup> L.S. Patil, R.K. Pandey, J.P. Bangué, S.A. Gaikwad, D.K. Gautam, "Effect of deposition temperature on the chemical properties of thermally deposited silicon nitride films", **Opt. Mater.** 27 (2005) 663-670.
- <sup>9</sup> M.I. Alayo, I. Pereira, W.L. Scopel, M.C.A. Fantini, "On the nitrogen and oxygen incorporation in plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films", **Thin Solid Films** 402 (2002) 154-161.
- <sup>10</sup> T.R.Gengenbach, H.J. Griesser, « *Post-deposition ageing reactions differ markedly between plasma polymers deposited from siloxane and silazane monomers* », **Polymer** 40 (1999) 5079-5094.
- <sup>11</sup> S. Sahli, y. Segui, S. Hadj-Moussa, M.A. Djouadi, « *Growth, composition and structure of plasma-deposited siloxane and silazane* », **Thin Solid Films** 217 (1992) 106-112
- <sup>12</sup> H. Matsuyama, T. Shiraishi, M.Teramoto, « *Plasma polymerized membranes from organosilicon compounds for separation of oxygen over nitrogen* » **J. Appl. Polym.** 54 (1994) 1665-1671
- <sup>13</sup> V. Rouessac, P. Tuluc, J. Durand, "Composite plasma-polymerized organosiloxane-based material for hydrocarbon vapor selectivity" **J. Membr. Sci.** 230 (2004) 49–59
- <sup>14</sup> Kira Izumi, Koshi Oda, « *Deposition of SiCN films using organic liquid materials by HWCVD method* », **Thin Solid Films** 501 (2006) 195-197.

- <sup>15</sup> G.Santana, J. Fondino, A.Ortiz, J.C. Alonso, “*Low temperature- Low hydrogen content silicon nitrides thin films deposited by PECVD using dichlorosilane and ammonia mixture*” **J. Non-cryst. Solids** 351 (2005) 922-928.
- <sup>16</sup> J. Yoo, S.K. Dhungel, J. Yi, “*Properties of plasma enhanced chemical vapour deposited silicon nitride for the application in multicrystalline silicon solar cells*” **Thin Solids Films** 515 (2007) 5000-5003.
- <sup>17</sup> E. Vassallo, A. Cremona, F. Ghezzi, F. Delleria, L. Laguardia, G. Ambrosone, U. Coscia, « *Structural and optical properties of amorphous hydrogenated silicon carbonitride films produced by PECVD* », **Appl. Surf. Sci.** 252 (2006) 7993-8000.
- <sup>18</sup> T. Aoki, T. Ogishima, A.M. Wrobel, Y. Nakanishi, Y. Hatokana, “*Silicon nitride film growth by remote plasma CVD using Tris(dimethylamino)silane*”, **Vacuum** 51 (1998) 747-750.
- <sup>19</sup> N. Fainer, Y. Rumyantsev, M. Kosinova, E. Maximovski, V. Kesler, V. Kirienko, F. Kuznetsov, “*Low-k dielectrics on base of silicon carbon nitride films*” **Surf. Coat. Technol.** 201 (2007) 9269-9274.
- <sup>20</sup> E.A. Taft, “*Characterization of silicon nitride films*” **J. Electrochem. Soc.** 118 (1971) 1341-1346.
- <sup>21</sup> M.J. Hernandez, J. Carrido, J. Martinez Piqueras, “*Kinetics and compositional dependence on the microwave power and SiH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> flow ratio of silicon nitride deposited by electron cyclotron resonance plasmas*” **J. Electrochem. Soc.** 141 (1994) 3234-3237.
- <sup>22</sup> L. Da Silva Zambom, R.D. Mansano, R. Furlan, “*Silicon nitride deposited by inductively coupled plasma using silane and nitrogen*” **Vacuum** 65 (2002) 213-220.
- <sup>23</sup> S. Han, B. Jun, K. No, B. Bae, “*Preparation of a-SiN<sub>x</sub> thin film with low hydrogen content by inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition*”, **J. Electrochem. Soc.** 145 (1998) 652-658.
- <sup>24</sup> E. Vassallo, A. Cremona, F. Ghezzi, F. Delbra, L. Luguardia, G. Ambrosone, « *Structural and optical properties of amorphous hydrogenated silicon carbonitride films produced by PECVD* », **Appl. Surf. Sci.** 252 (2006) 7993-8000.

<b>Listes des figures et tableaux</b>
---------------------------------------

**Figures**

- Figure I.1 :** Représentation schématique de la structure asymétrique du support d'alumine utilisé pour les tests de perméation.
- Figure I.2 :** Représentation schématique du réacteur utilisé pour les dépôts de films supportés par PECVD.
- Figure II.1 :** Photo montrant l'angle de contact entre une goutte d'eau et la surface.
- Figure II.2 :** a) Représentation schématique du montage de la balance à quartz, b) Photographie du dispositif de balance à quartz couplée à la sorption installé à l'IEM.
- Figure II.3 :** Evolution de la masse de fluide adsorbé en fonction du temps.
- Figure II.4 :** Représentation schématique du dispositif de perméation de gaz.
- Figure II.5 :** Photographie du four utilisé.
- Figure II.6 :** Représentation typique des courbes de perméances.
- Figure II.7 :** Représentation schématique de la cellule 1 utilisée pour les tests de perméation de gaz entre 25°C et 150°C.
- Figure II.8 :** Représentation schématique de la cellule 2 utilisée pour les tests de perméance jusqu'à 300°C.
- Figure III.1 :** Image MEB représentant la tranche d'un film a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H sur un support de silicium (a) et sur un support d'alumine  $\gamma$  (b). (1/X = 6 et P = 400W).
- Figure III.2. :** Photo MEB montrant la formation de nucléations observées pour X=1.
- Figure III.3 :** Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance P (100-400W) pour différentes valeurs de 1/X (1-10).
- Figure III.4 :** Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de 1/X (1-10) pour différent valeurs de la puissance P (100-400W).
- Figure III.5 :** Evolution de l'épaisseur des couches de SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H (P = 400 W ; 1/X = 6) en fonction du temps de dépôt et du type de support utilisé.
- Figure III.6 :** Spectre IRTF du précurseur HMDSN (hexamethyldisilazane)(Aldrich réf :H2066).
- Figure III.7:** Spectre IRTF du dépôt élaboré à partir de HMDSN seul, dans des conditions douces du plasma (P = 100 W et 1/X = 1).
- Figure III.8 :** Evolution des spectres IRTF des dépôts dérivés du HMDSN seul (X = 1) en fonction de P (100-400W).
- Figure III.9 :** Décomposition de la bande 600-1300 cm<sup>-1</sup> du spectre IRTF du matériau déposé à partir de HMDSN avec X=1. a) P = 100 w et b) P = 400W.
- Figure III.10 :** Evolution de l'aire des bandes Si-N et Si-C en fonction de la puissance P (100-400W) pour X = 1.
- Figure III.11:** Evolution des spectres IRTF des matériaux a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H en fonction de 1/X (2-10) pour P = 400 W.
- Figure III.12 :** Evolution des spectres IRTF des matériaux a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H en fonction de P (100-400 W) pour 1/X = 6.
- Figure III.13 :** Décomposition de la bande 600-1300 cm<sup>-1</sup> du spectre IRTF du matériau déposé pour 1/X = 6 et a) P = 100 W ; b) P = 400W.
- Figure III.14 :** Décomposition de la bande 600-1300 cm<sup>-1</sup> du spectre IRTF du matériau déposé avec P = 400 W et a) 1/X = 2 ; b) 1/X = 10.
- Figure III.15 :** Evolution de l'aire des bandes Si-C (1250 cm<sup>-1</sup>) et Si-N (915 cm<sup>-1</sup>) a) en fonction de 1/X pour différentes P ; b) en fonction de la puissance pour

différentes valeurs de  $1/X$ .

- Figure III.16** : Evolution de la concentration atomique de N, Si, C et O dans les dépôts plasma, a) en fonction de  $1/X$  pour  $P = 400$  w. b) en fonction de  $P$  pour  $1/X = 6$ .
- Figure III.17** : Pics de photoélectrons Si2p pour les matériaux préparés avec des différents paramètres plasma ( $1/X$  et  $P$ ).
- Figure III.18** : Evolution de l'indice de réfraction des films en fonction de  $1/X$  (a) et de  $P$  (b).
- Figure III.19** : Evolution de la masse volumique des films mesurée par réflectométrie des rayons X en fonction de  $1/X$ . Comparaison avec les résultats de la littérature pour la densité du nitrure de silicium par PECVD à  $300^{\circ}\text{C}$  et CVD à  $900^{\circ}\text{C}$ .
- Figure III.20** : Evolution de l'angle de contact (a) et de l'énergie de surface (b) en fonction de  $P$  pour différent  $1/X$ .
- Figure III.21**: Evolution de l'angle de contact (a) et de l'énergie de surface (b) en fonction de  $1/X$  pour différent  $P$ .
- Figure III.22** : Spectre IRTF du matériau  $1/X = 6$  et  $P = 400$  W avant et après recuit à  $500^{\circ}\text{C}$  sous air et azote.
- Figure III.23** : Courbes ATG sous air des matériaux a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H synthétisés dans différentes conditions : a)  $1/X = 1$  et  $P = 100$ W et b)  $1/X = 6$  et  $P = 400$  W.
- Figure III.24** : Représentation schématique de la structure du réseau : a) Polymère poly (1,1-diméthylsilazane) "PDMZ" b) Polymère plasma a-SiN<sub>x</sub>C<sub>y</sub>:H c) Matériau avec réseau fortement réticulé

## Tableaux

**Tableau.I.1** : Propriétés physico-chimiques des précurseurs organosiliciés

**Tableau.II.1** : Différents types de joints testés pour étancher le système

**Tableau III.1** : Positions et attribution des bandes d'adsorption observées dans le spectre IR du HMDSN

**Tableau III.2** : Les positions des bandes présentes dans la structure du matériau synthétisé avec  $1/X = 1$  et  $P = 100$ W

**Tableau III.3** : Positions des différentes bandes trouvées lors de la décomposition des spectres IRTF pour  $X = 1$ . Evolution des aires en fonction de la puissance du plasma

**Tableau III.4** : Evolution des rapports atomiques C/N, N/Si et C/Si en fonction de  $1/X$  pour  $P = 400$  W. Les valeurs des rapports dans le précurseur HMDSN sont reportées pour comparaison.

**Tableau III.5** : Energies de liaisons obtenues par décomposition des pics de photoélectrons C1s, Si2p, N1s et O1s

**Tableau III.6** : Compositions atomiques des dépôts plasma

**Tableau III.7** : Pourcentages atomiques de O, N, Si, et C obtenus sur l'échantillon synthétisé avec  $1/X = 6$  et  $P = 400$  W avant et après recuit sous air à  $500^{\circ}\text{C}$ -2h.

**Partie C : Propriétés de transport des gaz dans les  
membranes plasma a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H**

Cette troisième partie est consacrée à l'étude des propriétés de perméation de gaz à travers les membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H. L'objectif est l'établissement des corrélations entre les paramètres du plasma (taux de dilution 1/X et puissance P), et les propriétés de sorption et de perméation des matériaux membranaires étudiés. Nous essayerons également de relier les propriétés de transport mesurées aux caractéristiques structurales des matériaux mises en évidence dans la partie précédente.

Le premier chapitre de cette partie est consacré à la caractérisation des propriétés de sorption et de diffusion des membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H.

Le deuxième chapitre concerne la détermination des propriétés de transport globale, c'est-à-dire des perméabilités et sélectivités idéales des matériaux. Ce chapitre permet d'évaluer les performances séparatrices des matériaux et donc d'estimer leur potentiel en tant que membranes de séparation gazeuse.

## Chapitre I : Propriétés de sorption dans les matériaux plasma a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H

Avant de caractériser le transport de gaz dans les membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H en terme de performances globales (perméabilité et sélectivité), il est préférable de s'intéresser d'abord aux propriétés de sorption de ces matériaux. Notre principal objectif est d'établir des relations entre les propriétés de transport, la structure des matériaux et leurs conditions d'élaborations. Pour étudier les propriétés de sorption, nous avons utilisé un appareillage, composé d'une microbalance à quartz couplée à une chambre à vapeur et pressions contrôlées (chapitre II de la partie B).

### I.1. Propriétés de sorption dans les matériaux a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H

Pour définir le mode de dissolution caractéristique d'un gaz dans un matériau, il faut connaître la forme de l'isotherme reliant la concentration en gaz dissous dans le matériau et la pression de gaz environnant à l'équilibre. La balance à quartz permet typiquement de tracer ces isothermes. Cette étude a été réalisée sur des films a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H élaborés dans les conditions 1/X = 6 et 10 avec une puissance plasma de 400 W.

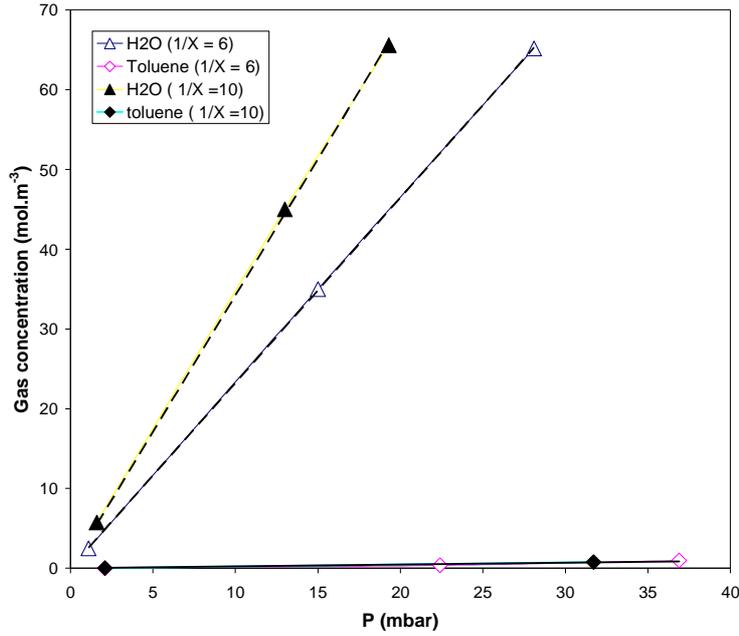
L'eau et l'ammoniac ont été choisis à cause de leurs diamètres cinétiques (0,265 nm pour l'eau et 0,26 nm pour l'ammoniac) qui sont très proches de ceux de l'hélium et de l'hydrogène (0,26 et 0,289 nm respectivement). Le toluène ( $\varnothing = 0,61$  nm) et l'azote ( $\varnothing = 0,364$  nm) ont été également étudiés.

L'évolution de la concentration du gaz ou de la vapeur dissous dans le matériau (calculée à partir de la masse adsorbée par unité de volume) en fonction de la pression introduite dans l'enceinte de sorption est présentée sur les figures I.1 et I.2 pour les vapeurs (eau et toluène) et pour les gaz (N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>).

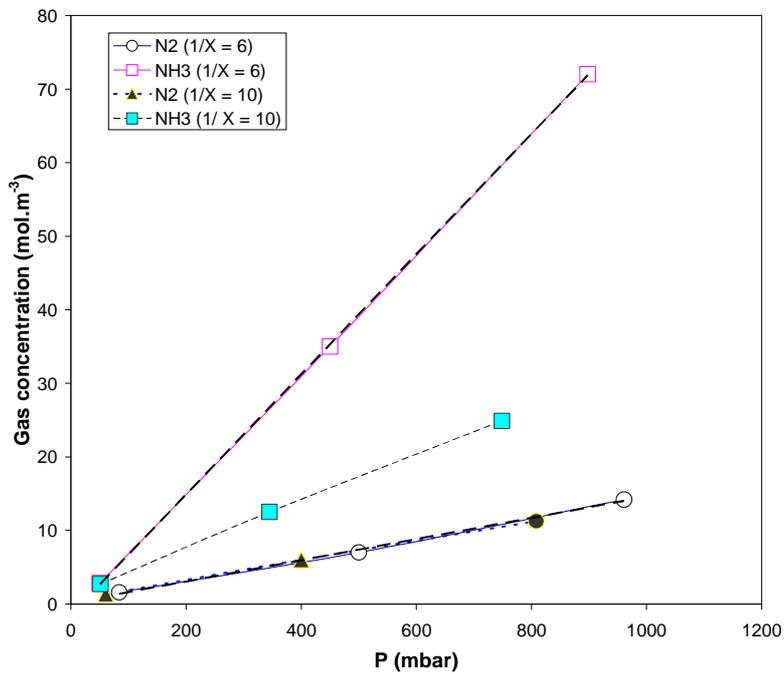
Quelle que soit la nature du gaz *i* introduit dans l'enceinte et le type de matériau, l'évolution de la concentration *C* en gaz dissous augmente de façon linéaire avec la pression partielle *p<sub>i</sub>*. L'extrapolation des isothermes linéaires passe par l'origine du graphe, ce qui traduit une dissolution de type Henry :

$$C_i = S_i \times p_i$$

Ou *S<sub>i</sub>* est le coefficient de solubilité du fluide *i* dans le matériau. Ce type de comportement est généralement significatif de l'absence d'interaction chimique entre le gaz et le matériau.



**Fig1.1 : Evolution de la concentration des vapeurs (eau et toluène) dissoutes dans le matériau à 25°C en fonction de la pression partielle dans l'enceinte de sorption (Matériaux synthétisés avec P = 400 W et 1/X = 6 ou 10)**



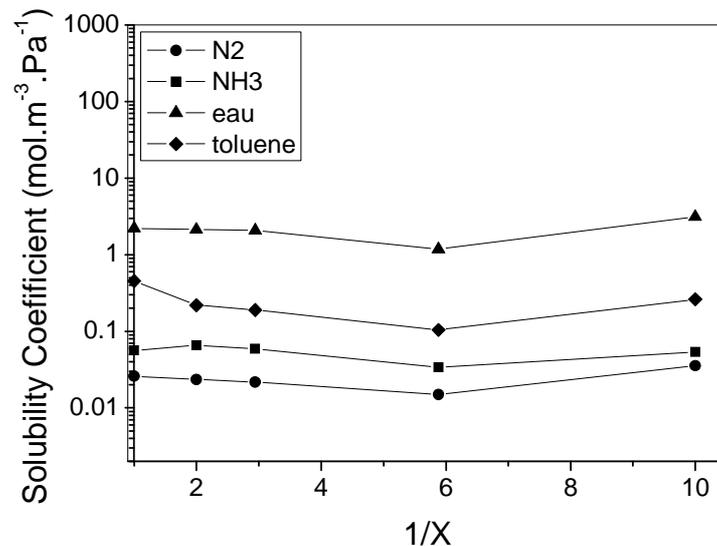
**Fig1.2 : Evolution de la concentration des gaz (azote et ammoniac) dissouts dans le matériau à 25°C en fonction de la pression partielle dans l'enceinte de sorption (Matériaux synthétisés avec P = 400 W et pour 1/X = 6 ou 10)**

## I.2. Coefficient de solubilité

La figure I.3 montre, pour les différents types de fluides utilisés, l'évolution en fonction de  $1/X$  des coefficients de solubilité  $S_i$  à 25°C, calculés à partir de l'équation (11) du chapitre II de la partie B :

$$S = \Delta m_s / M_M / (A.d.p_i)$$

Pour l'eau et le toluène les valeurs du coefficient de solubilité sont calculées pour la quantité de fluide adsorbée à la pression de vapeur saturante (31,67 mbar pour l'eau et de 37,05 mbar pour le toluène à 25°C). Pour l'azote et l'ammoniac le coefficient de solubilité est calculé pour la quantité de fluide adsorbé à la pression de 1 bar pour des raisons de sécurité. Notons que nous avons la même évolution des coefficients de solubilité pour les différents fluides utilisés en fonction de  $1/X$ , ce qui confirme que nous avons un phénomène de physisorption et aucune d'interaction chimique entre les fluides et les matériaux a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H étudiés. On remarque une légère diminution des coefficients de solubilité quand  $1/X$  augmente jusqu'à 6. On a ensuite une augmentation des coefficients au delà de  $1/X = 6$ .



**Fig.I.3 : Evolution des coefficients de solubilité en fonction de  $1/X$  pour quatre types de fluides à 25°C (azote, ammoniac, eau et toluène) (Matériaux synthétisés avec  $P=400W$ ).**

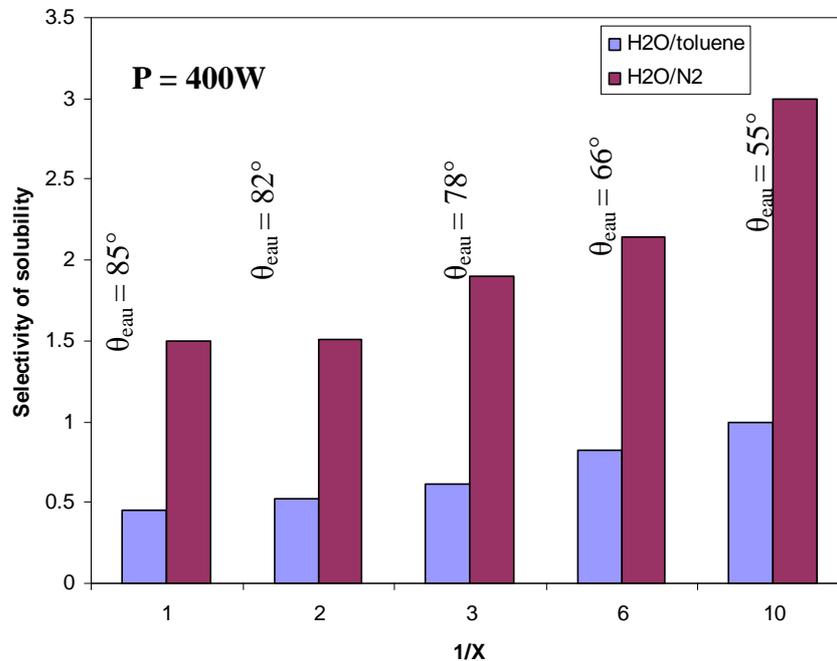
A température ambiante, les coefficients de solubilité du toluène et de l'eau sont plus importants que ceux de l'azote et l'ammoniac car ce sont des vapeurs condensables tandis que l'azote et l'ammoniac sont des gaz. La différence de solubilité entre l'eau et le toluène ainsi qu'entre l'ammoniac et l'azote est justifiée par la différence de diamètre cinétique ( $\varnothing$ ) des molécules considérées :

$\varnothing_{\text{eau}} (0,265 \text{ nm}) < \varnothing_{\text{toluène}} (\text{toluène} = 0,61 \text{ nm}) ; \varnothing_{\text{ammoniac}} (0,26 \text{ nm}) < \varnothing_{\text{azote}} (0,364 \text{ nm})$ .

Quand on augmente  $1/X$ , les coefficients de solubilité des fluides dans le matériau diminuent car les matériaux sont de plus en plus réticulés et leur microstructure plus compacte limite l'accès des fluides au volume libre du réseau [6]. Ce phénomène est observé ici jusqu'à une valeur de  $1/X \approx 6$ . Une fois cette valeur dépassée, on observe le phénomène contraire car les coefficients de solubilité augmentent sensiblement avec  $1/X$ . Ce résultat est attribué à la création de défauts mésoporeux pour des valeurs de  $1/X$  trop élevées. Je précise que ces défauts sont dus à l'arrangement atomique lors du dépôt et ne sont pas de type cracks ou fissures.

### I.3. Sélectivité de solubilité

La figure I.4 permet de comparer à 25°C les sélectivités de solubilité (rapport des coefficients de solubilité) de l'eau par rapport à l'azote et au toluène en fonction de  $1/X$  pour une série de matériaux préparés avec  $P = 400 \text{ W}$ . L'angle de contact à l'eau sur chaque matériau testé est mentionné sur cette figure. On remarque que les sélectivités de solubilité de l'eau par rapport à l'azote et au toluène augmentent progressivement avec  $1/X$ . ce résultat est attribué à la diminution de l'angle de contact, qui facilite l'adsorption de l'eau dans les matériaux.

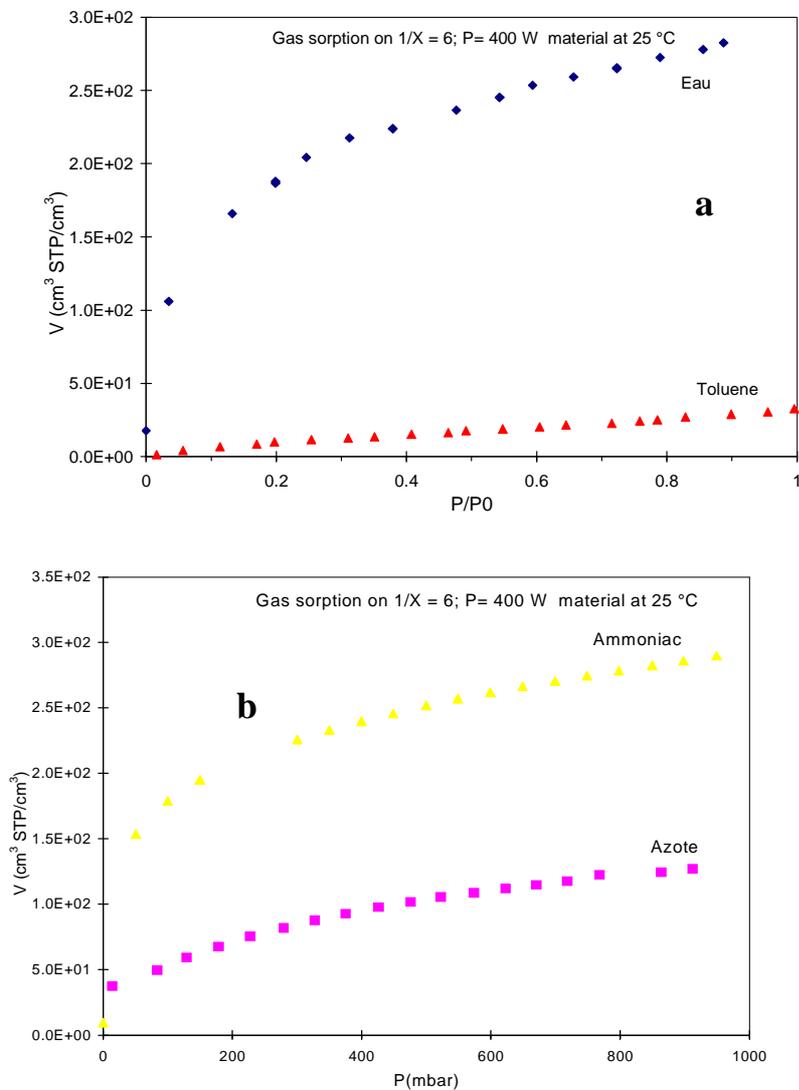


**Fig.I.4 : Evolution des sélectivités de solubilité de l'eau par rapport à l'azote et au toluène à 25°C, en fonction de  $1/X$ , pour une série de matériaux préparés avec  $P = 400 \text{ W}$ .**

On notera que parmi tous les matériaux étudiés, le matériau synthétisé avec  $1/X = 1$  et  $P = 100$  W possède la structure la plus « polymère » et la plus riche en carbone, avec un angle de contact le plus élevé de l'ordre de  $105^\circ$ . Ce matériau hydrophobe présente une sélectivité de solubilité H<sub>2</sub>O/toluène très faible ( $< 0,08$ ).

#### **I.4. Effet de la nature de fluides sur les propriétés de sorption.**

Les isothermes de sorption à 25°C ont été enregistrées pour une série de dépôts plasma. La figure I.5.a montre les isothermes de sorption de l'eau et du toluène en fonction de  $p/p_0$ . La figure I.5.b présente ceux de l'azote et de l'ammoniac en fonction de la pression partielle pour un dépôt a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H synthétisé avec  $1/X = 6$  et  $P = 400$  W.



**Fig. I.5 : Isothermes de sorption à 25°C: a) de l'eau, et du toluène en fonction de la pression relative  $p/p_0$  ; b) de l'azote et de l'ammoniac en fonction de la pression  $p$  pour un dépôt a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H synthétisé avec  $1/X = 6$  et  $P = 400$  W.**

Les isothermes de sorption des fluides suivent l'ordre des diamètres cinétiques des fluides correspondants ils sont proches du Type I d'après IUPAC donc ils sont microporeux. Ainsi l'isotherme d'adsorption de l'eau est au-dessus de celui du toluène, et l'isotherme d'adsorption de l'ammoniac est au-dessus de celui de l'azote.

Si on compare les isothermes d'adsorption de tous les fluides testés, on conserve l'ordre des diamètres cinétiques, donc l'isotherme de NH<sub>3</sub> est au dessus de celui de H<sub>2</sub>O qui est lui même au-dessus de celui de N<sub>2</sub> et l'isotherme du toluène est en bas de l'échelle. Cette évolution a été observée pour tous les matériaux testés avec le taux de dilution 1/X allant de 1 à 10 et une puissance plasma P allant de 100W à 400W.

### **I.5. Effet de la température sur les propriétés de sorption.**

Dans le but de déterminer les énergies d'activation de solubilité, des tests de sorption ont été effectués à 25° C et 50° C sur le matériau synthétisé avec 1/X = 6 et P = 400W. Le tableau I.1 présente la quantité adsorbée par unité de volume en fonction de la température pour l'azote et l'ammoniac pour ce matériau. On remarque une baisse significative du volume adsorbé pour les deux gaz quand la température augmente.

**Tableau I.1 : Effet de la température sur la quantité d'azote et d'ammoniac adsorbée dans un matériau synthétisé avec 1/X = 6 et P = 400W.**

	Volume adsorbé (STP cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	
	25°C	50°C
NH <sub>3</sub>	300	125
N <sub>2</sub>	25	10

La solubilité des gaz suit typiquement une loi d'Arrhenius :

$$S_i = S_{0,i} e^{(-\Delta H_i/RT)}$$

où T est la température, R la constante des gaz parfaits (8.3143 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et S<sub>0,i</sub> un facteur pré-exponentiel. Les chaleurs de sorption, ΔH<sub>i</sub>, sont de l'ordre de -12,7 kJ.mol<sup>-1</sup> pour l'azote et de -10,6 kJ.mol<sup>-1</sup> pour l'ammoniac. Le processus de sorption dans ces matériaux plasma est fortement exothermique, à cause du très fort degré de réticulation. Ceci est en accord avec le comportement classique des dépôts plasmas reportés dans la littérature. [1-2].

## Chapitre II : Perméabilité et sélectivité des membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H obtenues par PECVD

L'efficacité d'une membrane de perméation gazeuse s'évalue par son aptitude à transporter un flux important de perméat, et par sa capacité à séparer les composants d'un mélange gazeux. Une membrane de séparation gazeuse est d'autant plus performante qu'elle présente le meilleur compromis entre ces deux caractéristiques généralement antagonistes. Ces caractéristiques sont respectivement quantifiées par le coefficient de perméabilité et par la sélectivité de la membrane.

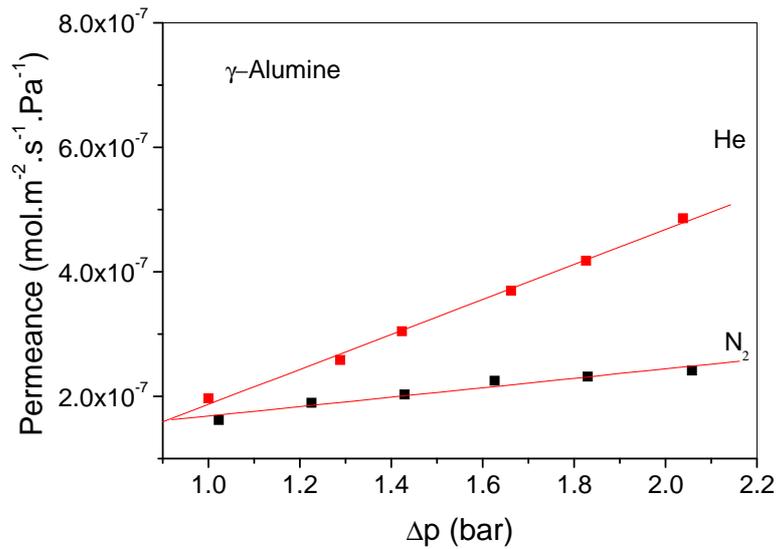
Dans ce chapitre, nous souhaitons établir des corrélations entre les paramètres du transport gazeux (perméabilité/sélectivité), la microstructure des matériaux et leurs conditions d'élaborations plasma définies par  $1/X$  et par  $P$ .

Nous évaluerons notamment les potentialités des membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H obtenues par plasma pour la séparation des gaz de petites tailles tels que He. Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 1 de la partie A, les membranes de silice sont performantes pour la séparation d'hydrogène jusqu'à 450°C mais leur stabilité est très réduite en présence de vapeur d'eau [3]. Des films de nitrure de silicium obtenus par PECVD ont déjà été utilisés comme barrières de protection à la vapeur d'eau et à l'oxygène [4]. Les performances des membranes PECVD élaborées dans ce travail devraient donc être intéressantes pour la séparation de l'hélium, y compris après vieillissement en présence de vapeur d'eau.

### II.1. Transport gazeux à travers le support d'alumine $\gamma$

L'ensemble des propriétés de transport d'un gaz au travers d'un support multicouche d'alumine sont régies principalement par les propriétés de transport de la couche finale, en l'occurrence ici la couche d'alumine  $\gamma$  de diamètre moyen de pores de 5 nm. En effet, la grande résistance à la diffusion du gaz imposée par les petits mésopores et la grande tortuosité de cette couche dictent les limites de perméance de l'ensemble.

Comme l'indique la figure II.1, la perméance d'un gaz simple à travers ce support à 25°C est une fonction linéaire de la pression transmembranaire ( $\Delta P$ ) typique d'un mécanisme de transport de type flux visqueux. Les perméances de l'hélium et de l'azote sont typiquement dans la gamme  $1-5 * 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ .



**Fig.II.1 : Evolution de la perméance de He et N<sub>2</sub> à travers le support d'alumine  $\gamma$  vierge à 25°C, en fonction de la pression transmembranaire.**

## **II.2. Perméance de He et N<sub>2</sub> à travers les membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H**

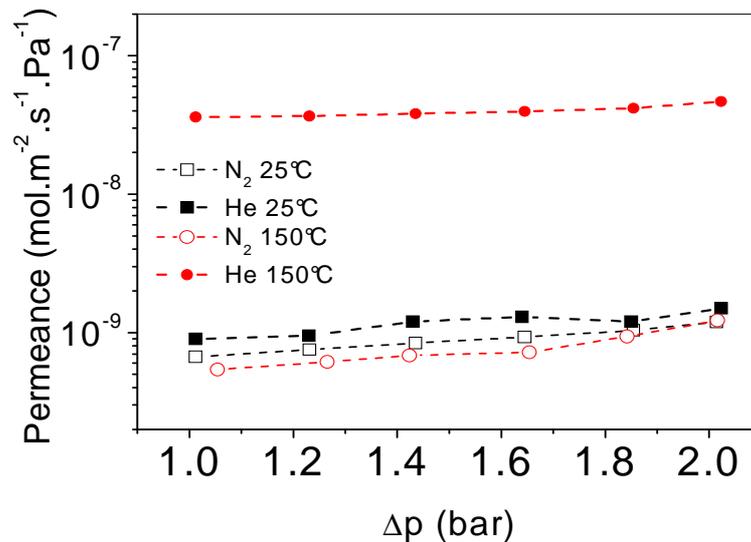
Les performances des membranes PECVD pour la perméation de He et N<sub>2</sub> ont été étudiées jusqu'à une température de 150°C pour une série de matériaux préparés avec différentes conditions de synthèse (paramètres plasma). Seul le matériau présentant les meilleures performances sera ensuite étudié jusqu'à 300°C, température à laquelle les problèmes d'étanchéité sont plus difficiles à résoudre.

Les perméances de N<sub>2</sub> et He mesurées à 25°C et 150°C synthétisées pour différentes conditions du plasma (1/X = 1-10 et P = 400W) sont présentées dans le tableau II.1, ainsi que les sélectivités idéales  $\alpha(\text{He}/\text{N}_2)$  correspondantes.

**Tableau II.1 : Perméances de He et N<sub>2</sub> et sélectivités idéales des membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H préparées avec différentes conditions plasma.**

Conditions de synthèse		Epaisseur (nm)	Perméance (10 <sup>-9</sup> mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> ) ( $\Delta p = 2$ bar)					
P(W)	1/X		25°C			150°C		
			He	N <sub>2</sub>	sélectivité idéale $\alpha(\text{He}/\text{N}_2)$	He	N <sub>2</sub>	sélectivité idéale $\alpha(\text{He}/\text{N}_2)$
100	1	120	12,8	6,54	1,9	324	65	5
400	1	140	8,13	4,52	1,8	274	42,9	6,4
400	2	20	12	1,88	6,4	66	44,4	15
400	3	35	7,3	2,98	2,5	194	10,5	19,5
400	6	30	3	1,6	1,9	66	2,6	26
400	7	50	5	2,78	1,8	65	4,1	16
400	10	60	13	7,14	1,85	17,7	6,6	2,7

La sélectivité théorique de Knudsen  $\alpha_k(\text{He}/\text{N}_2)$  est de 2,6, i.e. du même ordre de grandeur que la sélectivité idéale mesurée à 25°C pour toutes la série de membranes PECVD en carbonitruure de silicium, qui semble peu dépendre des conditions de synthèse. A 150°C, la sélectivité idéale augmente notablement quelques soient les paramètres plasma et atteint une valeur maximale de 26 pour  $1/X = 6$  et  $P = 400\text{W}$ . La figure II.2 montre l'évolution de la perméance de He et de N<sub>2</sub> en fonction de la pression transmembranaire appliquée, sur la membrane synthétisée avec  $1/X = 6$  et  $P = 400\text{W}$  et dont l'épaisseur est de l'ordre de 30nm. Comme prévu la perméance de l'hélium ( $\Pi_{\text{He}}$ ) est toujours plus élevée que celle de l'azote ( $\Pi_{\text{N}_2}$ ), ce qui est en accord avec les diamètres cinétiques de He (0,26 nm) et de N<sub>2</sub> (0,36 nm). La température à peu d'effet sur  $\Pi_{\text{N}_2}$ , par contre l'accroissement de température entraîne une augmentation de  $\Pi_{\text{He}}$  d'environ 2 décades quand T passe de 25°C à 150°C. Nous avons donc alors un phénomène de tamisage moléculaire.



**Fig.II.2 : Evolution des perméances de l'hélium et de l'azote à 25°C et 150°C en fonction de la pression transmembranaire appliquée. (Membrane PECVD préparée avec  $1/X=6$  et  $P = 400\text{W}$ ).**

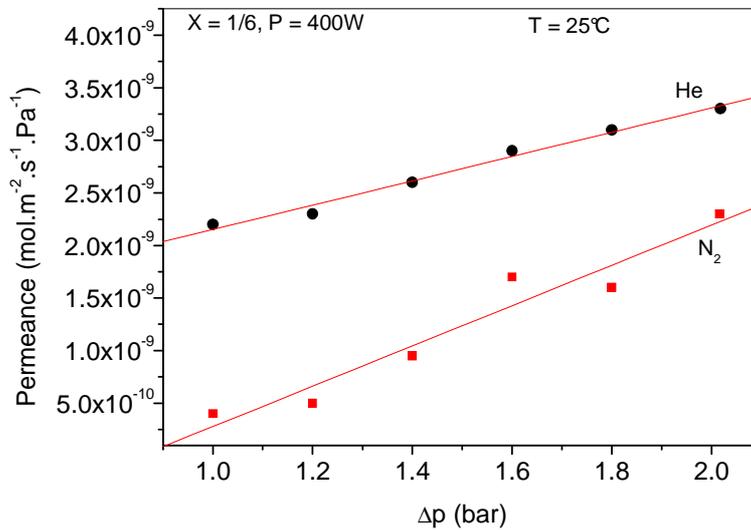
Le faible influence de la pression transmembranaire sur les perméances de He et de N<sub>2</sub>, confirme la qualité des membranes avec une très faible quantité de « défauts » générant une faible contribution de flux visqueux, et ce malgré la très faible épaisseur (50-140 nm) des dépôts. On notera ici que le terme « défauts » n'est pas forcément associé à des fissures dans la couches mais plutôt à un maillage non uniforme (plus lâche) du matériau.

La qualité de la couche support influe directement sur la qualité des membranes PECVD et les défauts locaux de la couche d'alumine gamma sont suspectés de contribuer au flux visqueux. Ceci est mieux observé sur la figure II.3 qui présente sur une échelle plus lisible, l'évolution

des perméances de He et de N<sub>2</sub> à 25°C en fonction de la pression transmembranaire  $\Delta P$ , pour une membrane déposée dans des conditions identiques à celle de la figure II.2. Les perméances de He et de N<sub>2</sub> suivent un comportement de type :

$$\Pi_i = a_i \Delta P_i + b_i$$

En fait, la perméance de He et de N<sub>2</sub> à travers les membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H peut s'écrire comme la somme des perméances générées par deux régimes de transport : le transfert de type Knudsen et celui de Poiseuille. Comme expliqué dans le chapitre I de la partie A (paragraphe I.2.2.c « équation (9) »), il semble donc que le transport de He et de N<sub>2</sub> puisse être décrit par un mécanisme de « transition ». Par identification à l'équation  $\Pi_i = a_i \Delta P_i + b_i$ ,  $b_i$  représente le transfert de type Knudsen et  $a_i \Delta p_i$  représente le flux visqueux.



**Fig. II.3 : Evolution des perméances de He et de N<sub>2</sub> à 25°C en fonction de la pression transmembranaire pour une membrane PECVD préparée avec 1/X=6 et P=400W.**

Les coefficients directeurs  $a_i$  et les ordonnées à l'origine  $b_i$  ont été déterminés par régression linéaire pour chacun des gaz  $i$  et sont reportés dans le tableau II.2.

**Tableau II.2 : Résultats du calcul de la régression linéaire  $\Pi_i = a_i \Delta p_i + b_i$ ,  $b_i$  décrivant la perméance  $\Pi_i$  en fonction de la pression transmembranaire  $\Delta p$  à 25°C.**

Gaz $i$	$a_i$ (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> .Pa <sup>-2</sup> )	Erreur absolue $\Delta a_i$	$b_i$ (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )	Erreur absolue $\Delta b_i$
He	0,45.10 <sup>-9</sup>	0,08.10 <sup>-9</sup>	1,53.10 <sup>-9</sup>	0,013.10 <sup>-9</sup>
N <sub>2</sub>	0,38.10 <sup>-9</sup>	0,02.10 <sup>-9</sup>	0,02.10 <sup>-9</sup>	0,006.10 <sup>-9</sup>

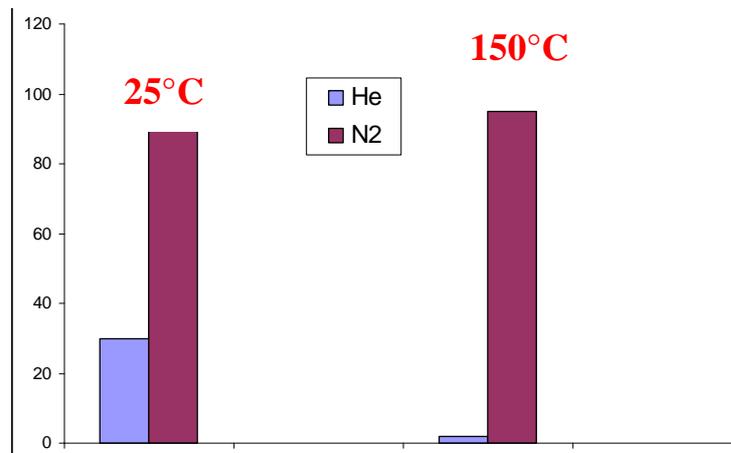
Dans le cas de l'hélium à 25° C, la contribution du flux visqueux est de 22% pour  $\Delta p=1$  bar et atteint 54% du flux total pour  $\Delta p= 2$  bar. La contribution des « défauts » de maillage sur la perméance de He n'est pas majoritaire à basse pression mais augmente avec la pression transmembranaire. Dans la cas de l'azote, la contribution du flux visqueux est majoritaire (>90%) quelque soit la pression transmembranaire. Ceci signifie que l'azote traverse la membrane uniquement par l'intermédiaire des « défauts » de la couche, dont la dimension est donc  $> 0,36$  nm.

Le tableau II-3 rassemble les coefficients  $a_i$  et  $b_i$  issus de la régression linéaire des droites de perméance en fonction de la pression obtenues à 150°C pour la même membrane.

**Tableau II.3 : Résultats du calcul de la régression linéaire  $\Pi_i = a_i \Delta P_i + b_i$ ,  $b_i$  décrivant la perméance  $\Pi_i$  en fonction de la pression transmembranaire  $\Delta p$  à 150°C.**

Gaz i	$a_i$ (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> .Pa <sup>-2</sup> )	Erreur absolue $\Delta a_i$	$b_i$ (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )	Erreur absolue $\Delta b_i$
He	0,50.10 <sup>-9</sup>	0,06.10 <sup>-9</sup>	52,00 10 <sup>-9</sup>	3,30.10 <sup>-9</sup>
N <sub>2</sub>	0,62.10 <sup>-9</sup>	0,02.10 <sup>-9</sup>	0,05.10 <sup>-9</sup>	0,09.10 <sup>-9</sup>

On note qu'à 150°C, la contribution du flux visqueux reste toujours majoritaire pour l'azote (90%), alors qu'elle devient très minoritaire pour l'hélium ( $\leq 10\%$ ). Ce phénomène est associé au mécanisme de transport thermiquement activé de l'hélium dans les micropores. La figure II-4 permet de comparer les contributions du flux visqueux pour le transport de He et de N<sub>2</sub> dans les membranes à 25°C et à 150°C.

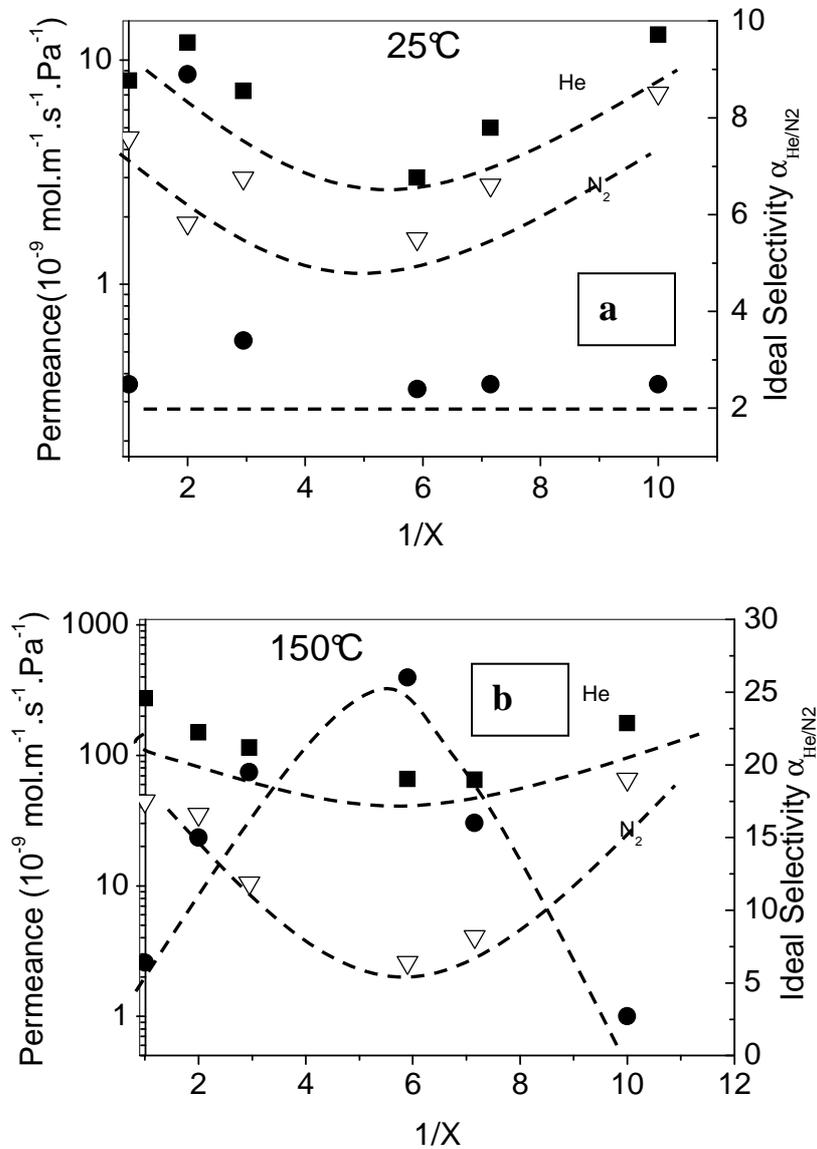


**Figure .II.4 : Comparaison des contributions du flux visqueux pour le transport de He et de N<sub>2</sub> dans les membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H à 25°C et à 150°C.**

### II.3. Influence des paramètres plasma sur la perméance des gaz

Les figures II.5.a et II.5.b montrent l'influence du paramètre  $1/X$  sur les perméances de He et de N<sub>2</sub> à travers les membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H mesurées à 25°C et 150°C respectivement.

A 25°C, les perméances de l'hélium et de l'azote diminuent quand  $1/X$  augmente jusqu'à une valeur de 6 et puis augmentent pour  $6 \leq 1/X \leq 10$ . La sélectivité idéale  $\alpha_{(He/N_2)}$  est constante, et proche de la sélectivité de Knudsen qui est de l'ordre de 2,6 (figII.5.a). L'évolution des perméances mesurées à 150°C suit la même évolution mais les valeurs de sélectivité idéale correspondant sont très différentes. En effet  $\alpha_{(He/N_2)}$  augmente quand  $1/X$  et atteint un maximum pour  $1/X = 6$ .



**Fig.II.5a et 5.b : Evolution des perméances et sélectivités idéales de He et N<sub>2</sub> à une Δp de 2 bar en fonction de 1/X à 25°C (a) et 150°C (b).**

Quand 1/X augmente la quantité de NH<sub>3</sub> introduite dans le réacteur augmente, ce qui augmente la quantité de liaisons Si-N, comme il a été observé dans les analyses IRTF (chapitre III partie B) ; le matériau devient donc de plus en plus inorganiques avec un réseau de plus en plus rigide. Or plus la quantité des chaînes flexibles diminue dans les matériaux, plus la perméance diminue et plus la sélectivité augmente.

De nombreux auteurs relient les propriétés de perméation gazeuse des membranes élaborées par PECVD au caractère plus ou moins énergétique de la décharge. Ainsi une augmentation du paramètre de Yasuda (W/FM) provoque généralement une baisse de la perméance qui s'accompagne d'une augmentation de la sélectivité. Toutefois il faut préciser que lorsque les conditions de la décharge sont très dures, il peut y avoir création des défauts dans la membrane par génération de contraintes non relaxées dans le réseau du matériau formé [5,6].

Ainsi l'introduction d'une grande quantité de NH<sub>3</sub> peut créer des défauts mésoporeux, qui deviennent colonnaires à cause des contraintes internes. D'après la littérature [7], ceci peut être associé à la diminution de la concentration en carbone. Ceci explique la diminution de la sélectivité et l'augmentation des perméances observées quand 1/X augmente au delà de 6.

#### **II.4. Evolution du transport de gaz à travers les membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H en fonction de la température jusqu'à 300°C**

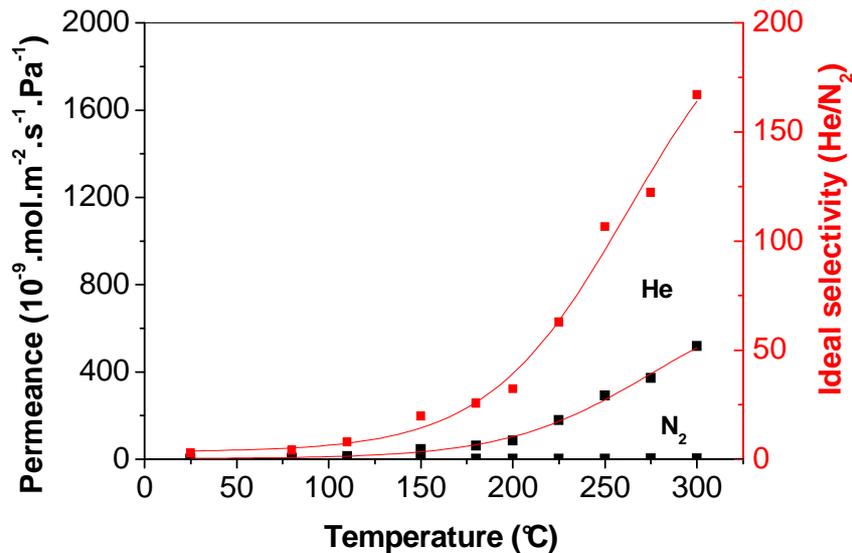
La figure II.6 présente l'évolution des perméances de l'hélium et de l'azote et l'évolution de la sélectivité idéale  $\alpha(\text{He}/\text{N}_2)$  en fonction de la température entre 25°C à 300°C pour une membrane de carbonitride de silicium synthétisée par PECVD avec 1/X = 6 et P = 400W.

On observe une importante augmentation de la sélectivité idéale  $\alpha_{(\text{He}/\text{N}_2)}$  qui peut atteindre 170 à 300°C, avec une perméance  $\Pi_{\text{He}}$  de l'ordre de  $5.10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ . Cette valeur de perméance est comparable à celle obtenue récemment par Gopalakrishnan à 400°C [8] pour H<sub>2</sub> avec des membranes de silice synthétisées par CVD thermique mais avec un facteur de séparation H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de l'ordre de 60 ( $\Pi_{\text{H}_2} = 7.10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ).

Une autre étude récente [9] faite sur des membranes non oxyde de types SiC, obtenues par pyrolyse du polycarbosilane ou du polyvinylsilane à 850°C, à permis d'obtenir à 250°C des perméances  $\Pi_{\text{H}_2}$  de l'ordre de  $10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$  et des facteurs de séparation H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de

l'ordre de 250. Par rapport à ces différentes études, l'avantage des membranes PECVD est surtout lié au fait qu'elles sont synthétisées à basse température pendant quelques secondes, ce qui conduit à un bilan énergétique beaucoup plus faible qu'en synthèse thermique classique. De plus les membranes peuvent être très minces et donc les perméances associées sont relativement élevées, avec des sélectivités attrayantes qui augmentent avec la température.

On notera ici que la perméance de l'hélium à travers la membrane atteint à 300°C la valeur mesurée pour le support seul à 25°C (Figure II-1). Etant donné que la couche mésoporeuse du support impose un mécanisme de transport de type Knudsen, i.e. une baisse de la perméance en  $(T)^{-1/2}$  quand la température augmente, une limitation de la perméance de He par le support peut être attendue à plus haute température et même déjà à 300°C. L'utilisation d'un support sera nécessaire pour exploiter pleinement les potentialités du matériau membranaire à plus haute température.

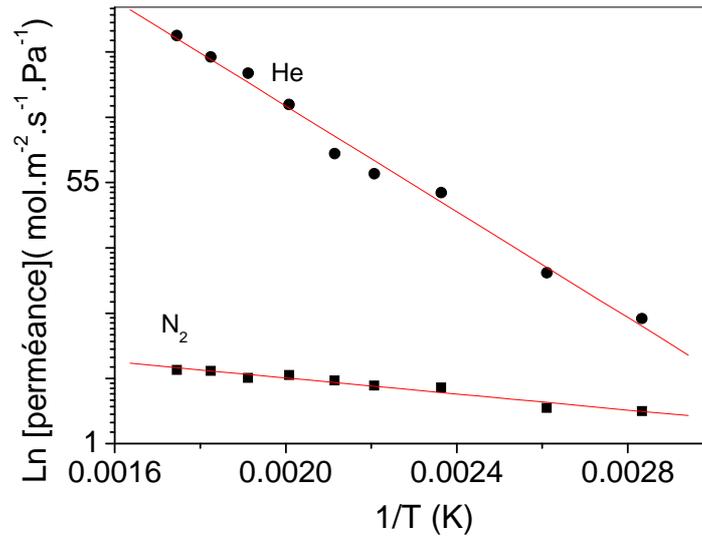


**Fig.II.6 : Evolution de la perméance de l'hélium et de l'azote à  $\Delta p = 2 \text{ bar}$  ainsi que de la sélectivité idéale  $\alpha_{(He/N_2)}$  en fonction de la température (25-300°C) pour une membrane préparée avec  $1/X = 6$  et  $P = 400 \text{ W}$ .**

Il est possible de calculer l'énergie d'activation  $E_a$  associée à la diffusion du gaz considéré (i) à partir de la loi d'Arrhenius décrivant l'évolution de la perméance avec la température

$$\Pi_i = \Pi_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Ainsi le facteur pré exponentiel  $\Pi_0$  et l'énergie d'activation  $E_a$  seront calculés à partir des équations des droites  $\ln \Pi_i = f(1/T)$  représentées sur la figure II.7



**Fig.II.7 : Evolution de la perméance de He et de N<sub>2</sub> ( $\Delta P = 2\text{bar}$ ) en fonction de  $1/T$  pour une membrane synthétisée avec  $P = 400\text{ W}$  et  $1/X = 6$ .**

La forte décroissance de  $\text{Ln}(\Pi_{\text{He}})$  en fonction de  $1/T$  est caractéristique d'un mécanisme de transport de l'hélium de type activé microporeux (chapitre I de la partie A « équation 11 »).

L'énergie d'activation pour le transport de He est de  $\approx 30\text{ kJ.mol}^{-1}$  et celle de l'azote n'est que de  $\approx 5\text{ kJ.mol}^{-1}$ .

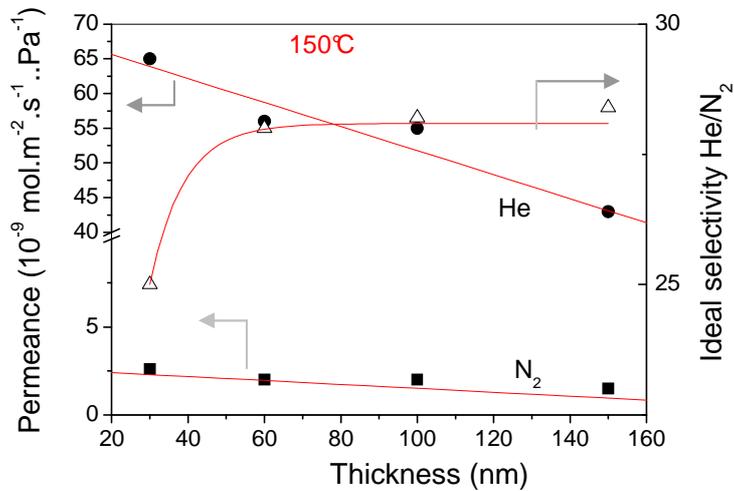
La faible énergie d'activation pour l'azote a déjà été signalée dans la littérature [10,8] et expliquée par la présence de défauts de taille légèrement supérieure au diamètre cinétique de l'azote.

L'énergie d'activation obtenue pour l'hélium, est très élevée et supérieure aux valeurs classiquement reportées ( $17\text{ kJ.mol}^{-1}$ ) dans des études récentes pour des membranes de silice synthétisées par CVD et présentant des sélectivités  $\alpha_{(\text{He}/\text{N}_2)}$  proches de celles reportées ici pour les membranes PECVD. Ce résultat peut s'expliquer par un maillage bien plus serré du réseau de matériau formé par PECVD.

## **II.5. Effet de l'épaisseur des membranes sur leurs performances pour le transport de gaz**

Plusieurs membranes d'épaisseurs différentes ont été synthétisées avec les mêmes paramètres plasma  $1/X$  et  $P$ , afin d'étudier l'influence de l'épaisseur sur les propriétés de transport de gaz. L'évolution des perméances de He et de N<sub>2</sub> mesurées à  $150^\circ\text{C}$ , ainsi que les sélectivités

idéales correspondantes sont présentées sur la figure II.8 en fonction de l'épaisseur des membranes PECVD préparées avec  $1/X = 6$  et  $P = 400$  W.



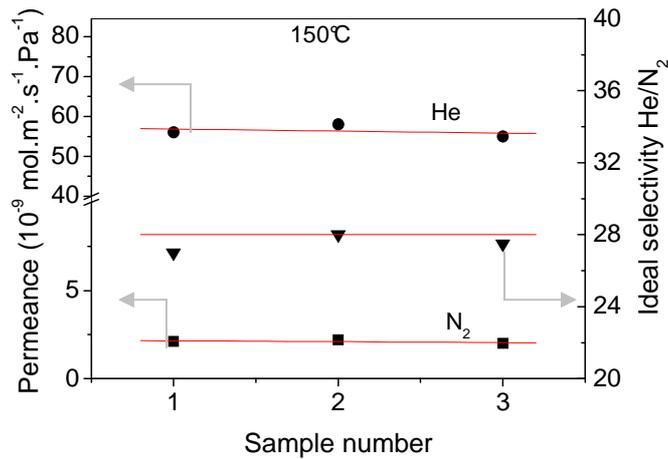
**Fig.II.8 : Evolution des perméances de He et de N<sub>2</sub> mesurées à 150°C et sélectivités idéales correspondantes, en fonction de l'épaisseur des membranes ( $1/X = 6$  et  $P = 400$  W)**

De façon logique, les perméances de l'azote et de l'hélium diminuent au fur et à mesure que l'épaisseur de la membrane augmente; ce qui est conforme à la littérature [11].

La sélectivité idéale augmente avec l'épaisseur jusqu'à atteindre un seuil de stabilisation. En fait les épaisseurs trop faibles, inférieures à 60 nm, ne permettent pas de boucher les pores de la couche d'alumine  $\gamma$  qui sert de support. Le flux mesuré correspond en fait au flux à travers un système composite constitué du support poreux dont les mésopores sont progressivement obstrués par le dépôt PECVD et laissent passer les molécules de grandes tailles telles que celles d'azote. Au-delà de 60 nm d'épaisseur, tous les pores de surface du support  $\gamma$ -alumine sont bouchés, et le flux mesuré est celui traversant la couche de surface PECVD, qui, elle, est un véritable tamis moléculaire.

## **II.6. Reproductibilité de synthèse des membranes**

Afin de vérifier la reproductibilité des propriétés perméatives des membranes PECVD, des tests de perméation ont été effectués sur différentes membranes préparées avec les mêmes conditions plasma ( $1/X$ ,  $P$  et temps de dépôt). Les perméances de He et de N<sub>2</sub> mesurées à 150°C, ainsi que les sélectivités idéales He/N<sub>2</sub>, sont présentées dans la figure II.9 pour trois membranes similaires.



*Fig.II.9. Comparaison des perméances de He et de N<sub>2</sub> mesurées à 150°C et  $\Delta p = 2$  bar, et des sélectivités idéale He/N<sub>2</sub>, pour 3 membranes similaires préparées avec  $1/X = 6$ ,  $P = 400\text{W}$  et un temps de dépôt  $t = 1$  min.*

Ces résultats démontrent que la reproductibilité des synthèses et des mesures de perméation à 150°C est bonne : la perméance à l'hélium est toujours proche de  $5,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$  pour l'hélium et la sélectivité idéale He/N<sub>2</sub> est de l'ordre de 28.

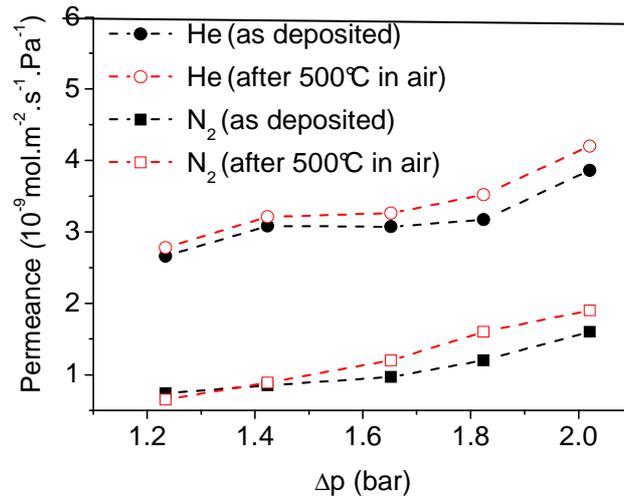
## II.7. Stabilité thermique et hydrothermale des membranes PECVD de carbonitrure de silicium

Afin d'étudier leur stabilité thermique et hydrothermale des membranes carbonitrure de silicium ont été soumises à deux types de traitements :

- un traitement thermique de 2 h à 500°C sous air (vitesse de chauffe : 1°C/min)
- un traitement thermique de 2 h à 300°C sous flux de N<sub>2</sub> humidifié par barbotage dans une solution saturée de CuSO<sub>4</sub>, x H<sub>2</sub>O à 25°C (humidité relative = 92%)

Les perméances de N<sub>2</sub> et de He ont été mesurées avant et après ces traitements, en fonction de la pression et de la température.

La figure II.10 montre l'évolution, en fonction de la pression transmembranaire, des perméances de l'hélium et de l'azote à 25°C pour une membrane PECVD avant et après traitement à 500°C pendant 2 h sous air.

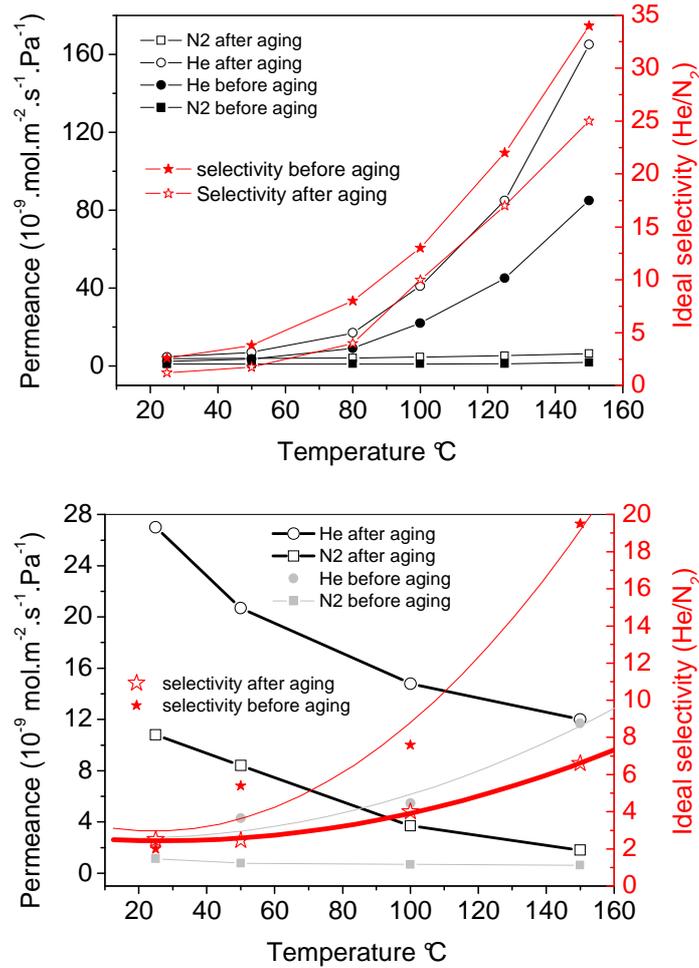


**Fig.II.10. Evolution en fonction de la pression transmembranaire, des perméances de He et de N<sub>2</sub> à 25°C à travers une membrane PECVD (1/X = 6 et P = 400 W) avant et après recuit de 2 h sous air à 500°C.**

La faible différence entre les perméances avant et après recuit à 500°C à l'air met en évidence la bonne stabilité thermique du réseau du matériau membranaire obtenu par PECVD et confirme la stabilité massique et chimique déjà décelée par ATG et IRTF. (chapitre III, partie B).

Les tests de vieillissement sous atmosphère humide ont été réalisés également sur une membrane de carbonitride de silicium synthétisée avec 1/X = 6 et P = 400 W. Les perméances de He et de N<sub>2</sub> ainsi que les sélectivités idéales He/N<sub>2</sub> correspondantes dans la gamme de température 25°C-150°C avant et après vieillissement sont présentées sur la figure II.11.a.

Afin d'étayer la discussion, ces mêmes tests ont été réalisés sur une membrane de silice PECVD, déposée dans les mêmes conditions plasma que les membranes de carbonitride de silicium (1/X = 6 et P = 400 W) mais en remplaçant HMDSN par et NH<sub>3</sub> par O<sub>2</sub>. La figure II.11.b présente l'évolution des perméances de He et de N<sub>2</sub> ainsi que de la sélectivité idéale He/N<sub>2</sub> pour la membrane de silice PECVD (a-SiO<sub>2</sub>) avant et après vieillissement sous atmosphère humide.



**Fig.II.11 : Evolution des perméances de He et N<sub>2</sub> et des sélectivités idéales He/N<sub>2</sub> avant et après vieillissement à 300°C sous flux de N<sub>2</sub> humide pour a) une membrane  $\alpha\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  et b) une membrane  $\alpha\text{-SiO}_z$ , préparées par PECVD.**

Pour la membrane  $\alpha\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  (fig :11.a) le traitement à 300°C sous flux de N<sub>2</sub> humide provoque une augmentation notable des flux de He et de N<sub>2</sub>. Ces augmentations des perméances des membranes s'accompagnent d'une baisse de 30% de la sélectivité idéale (de 33 à 25) à 150°C. Ce résultat traduit une faible ouverture du réseau poreux de la membrane. L'allure des courbes de perméance de He avant et après traitement n'est pas modifiée montre toujours la dominance régime de transport par diffusion microporeuse. Le traitement hydrothermal semble donc ne pas générer d'importantes quantités de mésopores ou macropores dans les membranes  $\alpha\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ . Ce résultat peut être expliqué par le caractère relativement hydrophobe du matériau qui retarde la diffusion de l'eau dans le réseau.

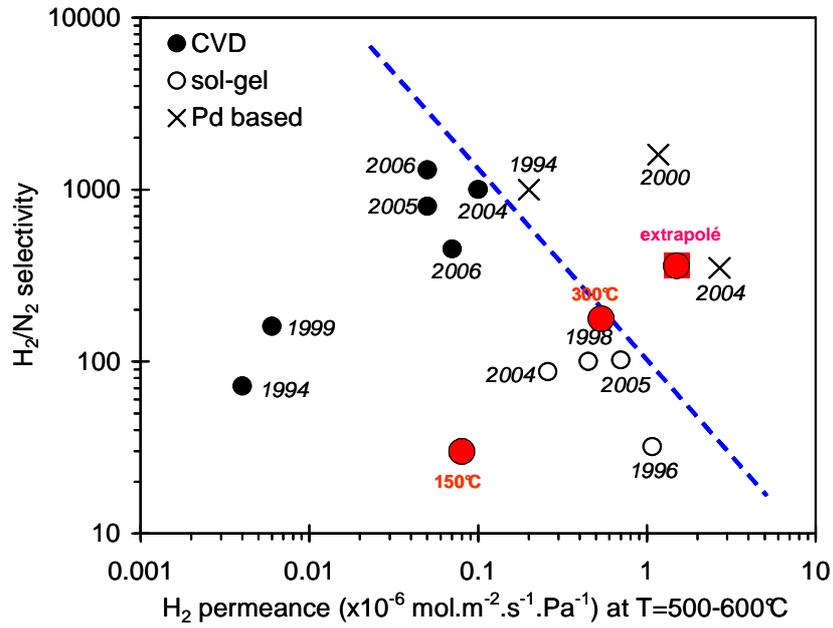
Par contre, pour la silice (fig.II.11.b), le traitement de vieillissement sous vapeur d'eau provoque un changement important du régime de transport de gaz. En effet, le régime de

transport par diffusion microporeuse observé pour la membrane initiale (et générant une sélectivité idéale de l'ordre de 20 à 150°C) est transformé en mécanisme de transport de type Knudsen ou Knudsen + Poiseuille après recuit à 300°C sous vapeur d'eau. On observe en effet une baisse de la perméance de He et N<sub>2</sub> quand la température augmente, ce qui amène à une sélectivité maximale de 7 à 150°C (baisse de 70%). Ce résultat est attribué à une modification importante du réseau de la silice, avec réorganisation des groupes Si-OH de surface (discussion détaillée dans le chapitre I de la partie A). Les membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H PECVD présentent donc une bien meilleure stabilité que les membranes PECVD a-SiO<sub>2</sub> dans des conditions d'humidité extrême (92% à 25°C). On notera que ces conditions extrêmes seront rarement atteintes dans les applications réelles, ceci devrait permettre de garantir une bonne stabilité à long terme des performances des membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H.

## **II.8. Situation de nos résultats par rapport à la littérature**

La figure II.12 présente un graphe issu de la littérature qui situe les valeurs de sélectivités H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> et de perméance de H<sub>2</sub> entre 500 et 600°C pour des membranes de silice synthétisées par voie sol-gel et par CVD thermique. Les membranes à base de palladium sont reportées aussi pour comparaison. Ce graphe a déjà été représenté dans le chapitre I de la partie A. On remarque que la plupart des points obtenus sont situés au dessous d'une certaine limite. Les membranes à base de Pd qui présentent le meilleur compromis sélectivité/perméance sont situées au dessus de cette ligne. Sachant que les performances des tamis moléculaires s'améliorent avec la température et si on fait l'hypothèse que He et H<sub>2</sub> devraient donner des performances comparables avec les membrane a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H, on peut essayer de les situer sur le graphe.

A 300°C, nos membranes se trouvent déjà sur cette droite limite. Des problèmes technique d'étanchéité des supports plans au-delà de 300°C ne nous ont pas permis de tester les membranes à 500°C, mais en extrapolant la courbe de perméance et sélectivité (figure II.5), on peut estimer la valeur à 500°C. Le point extrapolé est reporté sur la figure II.11. Il dépasse largement la droite limite et montre que les membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H pourraient permettre d'atteindre les performances des alliages de palladium, tout en respectant les contraintes de stabilité et de coût. Une attention particulière devra être portée au support, afin d'éviter toute limitation de flux par la couche mésoporeuse dont la perméance décroît quand la température augmente.



**Fig. II.12:** Evolution de la sélectivité  $H_2/N_2$  en fonction de la perméance de  $H_2$  dans la gamme de température 500-600°C, pour des membranes de silice synthétisées par voie sol-gel ou par CVD thermique et pour des membranes à base de palladium. Les valeurs de sélectivité  $He/N_2$  et de perméance de  $He$  à 150°C, 300°C et extrapolées à 500°C, pour les membranes  $\alpha$ -SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H, sont reportées pour comparaison.

## Références

- <sup>1</sup> C. Zhang, J. Wyatt, S.P. Russell, D. H. Weinkauff, “Carbon dioxide sorption in conventional and plasma polymerized methyl metacrylate thin films” **Polym.** 45 (2004) 7665-7671.
- <sup>2</sup> C. Zhang, J. Wyatt, S.P. Russell, D. H. Weinkauff, “Methanol vapor sorption in plasma polymerized thin films” **Polymer** 45 (2004) 7655-7663.
- <sup>3</sup> B.-K. Sea, E. Soewito, M. Watanabe, K. Kusakabe, S. Morooka, S.S. Kim, “Hydrogen recovery from a H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-HBr mixture utilizing silica-based membranes at elevated temperatures. Part. 1: Preparation of H<sub>2</sub>O- and H<sub>2</sub>-selective membranes”, **Eng. Chem. Res.** 37 (1998) 2502–2508.
- <sup>4</sup> C.C. Chiang, D.S.Wuu, H.B.Li, Y.P.Chen, T.N.Chen, Y.C.Lin, C.C.Wu, W.C. Chen, T.H. Jaw, R.H. Hong, “Deposition and permeation properties of SiNX/parylene multilayers on polymeric substrates”, **Surf. Coat. Technol.** 200 (2005) 5843-5848.
- <sup>5</sup> K. Li, J. Meishner, “Gas-separating properties of membranes coated by HMDSO plasma polymer » **Surf. Coat. Technol.** 116 (1999) 841-847.
- <sup>6</sup> S. Roualdès, « *Elaboration par PECVD et caractérisation de membranes polysiloxanes plasma pour la perméation gazeuse* ». **Thèse de Doctorat 2000 université Montpellier 2 (IEM)**
- <sup>7</sup> P. Jedzejowski, J. Cizek, A. Amassian, J.E. Klemberg-Sapieha, J. Vlcek, L. Martinu, “Mechanical and optical properties of hard SiCN coatings prepared by PECVD”, **Thin Solid Films** 447-448 (2004) 201-207.
- <sup>8</sup> S. Gopalakrishnan, J. C. Diniz da Costa “Hydrogen gas mixture separation by CVD silica membrane” **J. Membr. Sci.** 323 (2008) 144–147
- <sup>9</sup> Radoslaw A. Wach , Masaki Sugimoto, Akira Idesaki, Masahito Yoshikawa “Molecular sieve SiC-based membrane for hydrogen separation produced by radiation curing of preceramic polymers” **Materials Science and Engineering B** 140 (2007) 81–89.
- <sup>10</sup> B.N. Nair, T. Yamaguchi, T. Okubo, H. Suematsu, K. Keizer, S.-I. Nakao, “Sol-gel synthesis of molecular sieving silica membranes”, **J. Membr. Sci.** 135 (1997) 237-243.
- <sup>11</sup> D. Lee , L. Zhang , S.T. Oyama, S. Niu, R.F. Saraf “Synthesis, characterization, and gas permeation properties of a hydrogen permeable silica membrane supported on porous alumina” **J. Membr. Sci.** 231 (2004) 117–126.

<b>Listes des figures et tableaux</b>
---------------------------------------

**Figures**

- Figure I.1 :** Evolution de la concentration de vapeur (eau et toluène) dissous dans le matériau à 25°C en fonction de la pression partielle dans l'enceinte de sorption (Matériaux synthétisés avec  $P = 400 \text{ W}$  et  $1/X = 6$  ou  $10$ ).
- Figure I.2 :** Evolution de la concentration de gaz (azote et ammoniac) dissous dans le matériau à 25°C en fonction de la pression partielle dans l'enceinte de sorption (Matériaux synthétisés avec  $P = 400 \text{ W}$  et pour  $1/X = 6$  ou  $10$ ).
- Figure I.3 :** Evolution des coefficients de solubilité en fonction de  $1/X$  pour quatre types de fluides à 25°C (azote, ammoniac, eau et toluène). (Matériaux synthétisés avec  $P=400\text{W}$ ).
- Figure I.4 :** Sélectivités de solubilité de l'eau par rapport à l'azote et au toluène à 25°C en fonction de  $1/X$  pour une série de matériaux préparés avec  $P = 400 \text{ W}$ .
- Figure I.5 :** Isothermes de sorption à 25°C: a) de l'eau, du toluène en fonction de la pression relative  $p/p_0$  ; b) de l'azote et de l'ammoniac en fonction de la pression  $p$  pour un dépôt  $a\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  synthétisé avec  $1/X = 6$  et  $P = 400 \text{ W}$ .
- Figure II.1 :** Evolution de la perméance de He et  $\text{N}_2$  à travers le support d'alumine  $\gamma$  vierge à 25°C.
- Figure II.2 :** Evolution des perméances de l'hélium et de l'azote à 25° et 150°C en fonction de la pression transmembranaire appliquée. (Membrane PECVD préparée avec  $1/X=6$  et  $P = 400\text{W}$ ).
- Figure II.3 :** Evolution des perméances de He et de  $\text{N}_2$  à 25°C en fonction de la pression transmembranaire pour une membrane PECVD préparée avec  $1/X=6$  et  $P=400\text{W}$ .
- Figure II.4 :** Comparaison des contributions du flux visqueux pour le transport de He et de  $\text{N}_2$  dans les membranes  $a\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  à 25°C et à 150°C.
- Figure II.5a et 5.b :** Evolution des perméances et sélectivités idéales de He et  $\text{N}_2$  à une  $\Delta p$  de 2 bar en fonction de  $1/X$  à 25°C (a) et 150°C (b).
- Figure II.6:** Evolution de la perméance de hélium et de l'azote a  $\Delta p = 2\text{bar}$  ainsi que de la sélectivité idéale  $\alpha_{(\text{He}/\text{N}_2)}$  en fonction de la température (25-300°C) pour une membrane préparée avec  $1/X = 6$  et  $P = 400\text{W}$ .
- Figure II.7 :** Evolution de la perméance de He et de  $\text{N}_2$  en fonction de  $1/T$  ( $\Delta p = 2\text{bar}$ ).
- Figure II.8 :** Evolution des perméances de He et de  $\text{N}_2$  mesurées à 150°C et sélectivités idéales correspondantes, en fonction de l'épaisseur des membranes ( $1/X = 6$  et  $P = 400 \text{ W}$ )
- Figure II.9.** Comparaison des perméances de He et de  $\text{N}_2$  mesurées à 150°C et  $\Delta p = 2 \text{ bar}$ , et les sélectivités idéale  $\text{He}/\text{N}_2$ , pour 3 membranes similaires préparées avec  $1/X = 6$ ,  $P = 400\text{W}$  et un temps  $t = 1 \text{ min}$ .
- Figure II.10.** Evolution en fonction de la pression transmembranaire, des perméances à He et  $\text{N}_2$  à 25°C d'une membranes PECVD ( $1/X = 6$  et  $P = 400 \text{ W}$ ) avant et après recuit sous air à 500°C.
- Figure II.11 :** Evolution des perméances de He et  $\text{N}_2$  et des sélectivités idéales  $\text{He}/\text{N}_2$  avant et après vieillissement pour a) les membranes  $a\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  et b) les membranes  $a\text{-SiO}_2$  préparées par PECVD.
- Figure II.12:** Evolution de la sélectivité  $\text{H}_2/\text{N}_2$  en fonction de le perméances de  $\text{H}_2$  dans la gamme de températures entre 500-600°C pour des membranes de silice synthétisées par voie sol-gel ou par CVD thermique et pour des membranes de palladium. Les valeurs sélectivité  $\text{He}/\text{N}_2$  et perméance de He à 150°C, 300°C et

extrapolées à 500°C pour les membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H sont reportés pour comparaison.

## **Tableaux**

**Tableau I.1** : Effet de la température sur la quantité d'azote et d'ammoniac adsorbée sur le matériau synthétisé avec  $1/X = 6$  et  $P = 400W$ .

**Tableau II.1** : Perméances de He et N<sub>2</sub> et sélectivités idéales des membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H préparées avec différentes conditions plasma.

**Tableau II.2** : Résultats du calcul de la régression linéaire  $\Pi_i = a_i \Delta p_i + b_i$ ,  $b_i$  décrivant la perméance  $\Pi_i$  en fonction de la pression transmembranaire  $\Delta p$  à 25°C.

**Tableau II.3** : Résultats du calcul de la régression linéaire  $\Pi_i = a_i \Delta p_i + b_i$ ,  $b_i$  décrivant la perméance  $\Pi_i$  en fonction de la pression transmembranaire  $\Delta p$  à 150°C.

## Conclusion générale

Ce travail avait pour objet la synthèse par PECVD et la caractérisation des membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H pour la perméation gazeuse, et plus spécifiquement la perméation sélective des gaz de petite taille comme He ou H<sub>2</sub>.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé la gamme de matériaux plasma la plus large possible, en faisant varier les deux paramètres principaux du procédé plasma : la puissance P et la proportion relative (1/X) des gaz réactifs HMDSN et NH<sub>3</sub> égale à  $1/X = \text{NH}_3 / (\text{NH}_3 + \text{HMDSN})$  pour repérer des conditions pertinentes de synthèse.

La première étape de notre travail a consisté à caractériser la structure des matériaux élaborés et à établir des relations entre les conditions d'élaboration plasma et les propriétés structurales. Nous avons montré que, quelles que soient les conditions de dépôt, les films élaborés à partir des différents paramètres sont compacts, denses et amorphes, uniformes, sans trou d'épingle et présentent une bonne adhérence sur tous les substrats utilisés. Ces films sont également très stables thermiquement sous air ou sous gaz inerte (jusqu'à 500°C). Les études de cinétique de croissance ont mis en évidence une influence marquée de la nature du substrat et des paramètres plasma sur la vitesse de dépôt des films. Celle-ci se révèle être maximale pour des valeurs de  $1/X = 1$  et  $P = 100$  W correspondant au cas où le nombre d'espèces réactives dans le réacteur plasma est maximal.

Les caractérisations chimiques des films par IRTF, EDX et XPS, ont permis de mettre en évidence une large variété d'environnements chimiques différents dans la structure des matériaux et dont la nature dépend fortement des paramètres plasma. Ces environnements donnent des indications sur le caractère inorganique des membranes.

L'ensemble des techniques montre qu'il est possible d'élaborer une large gamme de matériaux de structures variées selon les valeurs de 1/X et de P. Les matériaux déposés dans des conditions dites « douces » ( $1/X = 1$  et  $P = 100$  W) sont plus ou moins proches du polymère PDMZ, caractérisé par une forte proportion de carbone et une faible densité (1,5g/cm<sup>3</sup>). À l'opposé, les matériaux élaborés dans les conditions les plus « dures » sont plus proches du nitrure de silicium amorphe avec une densité plus élevée (2,1 g/cm<sup>3</sup>). Des structures hybrides sont obtenues pour des conditions plasma intermédiaires. En jouant sur les

paramètres  $1/X$  et  $P$ , on peut passer d'un matériau polymère riche en carbone à des matériaux plus inorganiques et plus riches en azote.

Le deuxième objectif de notre étude était d'établir des corrélations entre les conditions d'élaboration et les propriétés de transport des membranes.

Les tests de sorption effectués avec la balance à quartz, ont montré que nous avons des phénomènes de physisorption et pas d'interaction chimique entre les différents fluides et la microstructure des matériaux PECVD. La sorption s'effectue en fonction du diamètre cinétique des molécules considérées.

Le transport des gaz à travers les matériaux PECVD, dépend de leur microstructure et donc des conditions d'élaborations plasma. Les membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H présentent une perméance à l'hélium et une permselectivité He/N<sub>2</sub> qui augmente avec la température grâce à un mécanisme de transport activé de He dans les ultramicropores. On atteint  $\Pi_{\text{He}} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  et  $\alpha_{\text{He/N}_2} = 170$  à 300°C. Ces performances sont stables après un traitement à l'air à 500°C et sont peu altérées par un traitement à 300°C dans des conditions d'humidité extrêmes. Ces résultats, attribués au caractère relativement hydrophobe des membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H, permettent d'envisager le développement de ces matériaux en tant que membranes tamis moléculaires pour la séparation de gaz de petite taille (He ou H<sub>2</sub>) pour des applications industrielles.

Jusqu'à présent, seuls des tests de perméation avec des gaz purs ont été réalisés. Dans un futur proche, des tests de séparation de mélanges de gaz contenant de l'hydrogène seront réalisés afin d'analyser le pouvoir séparateur des matériaux PECVD a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H et le comparer à celui des membranes actuellement développées dans la littérature. Parallèlement les dépôts seront réalisés sur d'autres types de supports (tubulaires et très perméables) qui pourront être testés jusqu'à 500°C.

<b>Liste des symboles</b>
---------------------------

**F<sub>A</sub>** : flux du perméat A à travers la membrane (mol.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>).

**Π<sub>A</sub> et Π<sub>B</sub>** : perméances des gaz A et B à travers la membrane (mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>).

**Pe<sub>A</sub> et Pe<sub>B</sub>** : coefficients de perméabilité des gaz A et B à travers la membrane (mol.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>).

**L** : épaisseur de la membrane (m)

**p<sub>A,amont</sub> et p<sub>B,aval</sub>** : pressions partielles des gaz A et B en amont et aval de la membrane (Pa).

**α\*<sub>A/B</sub>** : sélectivité idéale du gaz A par rapport au gaz B.

**α<sub>A/B</sub>** : facteur de séparation du gaz A par rapport au gaz B.

**K<sub>n</sub>** : nombre de Knudsen.

**λ** : libre parcours moyen (m).

**r** : rayons moyen des pores (m).

**ε** : porosité.

**τ** : tortuosité.

**F<sub>v</sub>** : flux de Poiseuille (mol.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>).

**p<sub>m</sub>** : pression moyenne (Pa).

**η** : viscosité (Pa.s).

**θ<sub>k</sub>** : coefficient de durté.

**v** : vitesse du gaz.

**F<sub>k</sub>** : flux de Knudsen (mol.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>).

**Π<sub>v</sub>** : perméance de Poiseuille (mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>).

**Π<sub>k</sub>** : perméance de Knudsen (mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>).

**D<sub>s</sub>** : coefficient de diffusion en surface (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).

**δ<sub>xs</sub>** : % de surface occupé.

**A<sub>0</sub>** : surface occupé par molécule (m<sup>2</sup>).

**N** : nombre d'Avogadro (6,023. 10<sup>23</sup> molécules.mol<sup>-1</sup>).

**δ<sub>p</sub>** : variation de pression (Pa).

**R** : constante des gaz parfait (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

**E<sub>a</sub>** : énergie d'activation (kJ.mol<sup>-1</sup>).

**Ø** : diamètre cinétique des molécules (m).

**Π<sub>0</sub>** : facteur préexponentiel de la perméance.

**k** : constante de Boltzman (1,38.10<sup>-23</sup> J.K<sup>-1</sup>).

**f** : fréquence plasma (kHz)

**n** : indice de réfraction de la membrane.

**R<sub>s</sub> et r<sub>p</sub>** : coefficients de réflexion complexes en ellipsométrie.

**P<sub>HMDSN</sub>** : pression partielle du HMDSN introduite dans le réacteur (mbar).

**P<sub>NH3</sub>** : pression partielle du NH<sub>3</sub> introduite dans le réacteur (mbar).

**P<sub>Ar</sub>** : pression partielle d'argon introduite dans le réacteur (mbar).

**P** : puissance du plasma (W).

**d** : densité de la membrane.

**ΔH<sub>s</sub>** : chaleur de sorption (J.mol<sup>-1</sup>).

**S** : coefficient de solubilité de gaz dans la membrane (mol.m<sup>-3</sup>).

**S<sub>0</sub>** : facteur préexponentiel de sorption (mol.m<sup>-3</sup>.Pa<sup>-1</sup>).

**γ<sub>sl</sub>** : tension interfaciale solide liquide (J.m<sup>-2</sup>).

**γ<sub>lv</sub>** : tension superficielle liquide vapeur (J.m<sup>-2</sup>).

**γ<sub>s</sub>** : énergie de surface (J.m<sup>-2</sup>).

**θ** : angle de contact (°)

**ρ<sub>q</sub>** : densité du quartz piézoélectrique (kg.m<sup>-3</sup>).

**A<sub>q</sub>** : surface de quartz (m<sup>2</sup>).

**t<sub>q</sub>** : épaisseur du quartz (m).

**C** : concentration en molécules dissoutes dans la membrane (mol.m<sup>-3</sup>).

**A** : aire la surface de la couche (m<sup>2</sup>).

**p<sub>i</sub>** : pression partielle du gaz (bar).

**MM** : masse molaire de gaz utilisé (kg).

**Δp<sub>i</sub>** : pression transmembranaire du gaz i (bar).



## **Membranes a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H déposées par CVD-plasma, tamis moléculaire pour la perméation de l'hélium**

Ce travail de thèse a été effectué dans le but de développer un nouveau matériau membranaire non oxyde à base de silicium par PECVD, utilisable comme tamis moléculaire pour la perméation de gaz de petit diamètre cinétique avec une bonne stabilité à la vapeur d'eau. Pour cela des couches a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H ont été déposées dans un réacteur capacitif, en utilisant HMDSN comme précurseur, NH<sub>3</sub> comme gaz diluant et l'argon comme gaz vecteur. Nous avons optimisé les proportions respectives de HMDSN et NH<sub>3</sub> ainsi que la puissance plasma, en fixant tous les autres paramètres, afin d'obtenir une gamme de matériaux allant des polymères plasma riches en carbone jusqu'à des matériaux de types inorganiques plus réticulés et riches en azote, mais toujours amorphes. Les membranes ont été déposées sur trois types de supports : le silicium monocristallin pour les caractérisations microstructurales, des disques de quartz piézoélectrique pour les tests de sorption et d'alumine  $\gamma$  mésoporeuse pour les tests de perméation de gaz. L'évolution de la perméance de He en fonction de la pression transmembranaire à 25°C révèle un régime de diffusion microporeuse de type Knudsen activé avec une faible contribution du régime visqueux, ce qui prouve la présence d'une faible quantité de « défauts » dans la microstructure de la couche. Les tests de perméation effectués jusqu'à 150°C sur une série de membranes obtenues dans des différentes conditions énergétique du plasma, ont permis de montrer que les meilleures performances sont obtenues pour les conditions intermédiaires : forte dilution du précurseur et forte puissance. Le mécanisme de transport de He dans ces membranes étant thermiquement activé, la perméance de He augmente avec la température. On atteint ainsi une perméance  $\Pi_{\text{He}}$  de  $6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$  et une sélectivité idéale He/N<sub>2</sub> est de l'ordre de 170 à 300°C, qui s'avèrent stables et reproductibles.

*Mots clés : PECVD, a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H, membranes, perméation gazeuse, tamisage moléculaire.*

### **PECVD a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H : A new type of molecular sieve membrane material for small gas permeation at intermediate temperature**

This thesis was conducted in order to develop molecular sieve membranes based on non-oxide silicon based materials adapted for small gas separation and with good thermal stability in steam. A series of a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H thin films were deposited by PECVD in a capacitive reactor, using HMDSN and NH<sub>3</sub> as reactants and argon as a carrier gas. Both ammonia dilution and plasma power were varied in order to prepare different material types and compositions, ranging C-rich plasma polymers to N-rich inorganic materials. Membranes were deposited on three kinds of substrate: on silicon wafer for microstructural characterization, on piezoelectric quartz discs for sorption tests and on mesoporous  $\gamma$ -alumina for gas permeation test with He and N<sub>2</sub>. The evolution of He permeance as a function of the transmembrane pressure at 25°C revealed a small viscous flow contribution attributed to a very limited number of small "defects" in the layer. These defects are responsible for the N<sub>2</sub> permeance. Permeation tests carried out at 150°C reveal that the permeance of He is activated by temperature, and shows that best performance are obtained for specific plasma conditions (plasma power and NH<sub>3</sub> dilution). Membranes were reproducible and thermally stable in air up to 500°C. As far as the transport mechanism of He in these membranes is thermally activated through ultra-micropores, the He permeance increases with temperature although the N<sub>2</sub> one remains stable. A maximum ideal selectivity He/N<sub>2</sub> of about 170 has been measured at 300°C, with a permeance value of  $\Pi_{\text{He}} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ . Opposite to the behaviour of silica membranes, the activated transport mechanism of He and associated molecular sieving effect were maintained after ageing in steam at 300°C.

*Keywords: PECVD, a-SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H, membranes, gas permeation, molecular sieving.*