



**HAL**  
open science

# Formation et croissance par voie plasma d'analogues en laboratoire de poussières d'étoiles : exploration du rôle du rapport C/O et des métaux

Rémi Bérard

► **To cite this version:**

Rémi Bérard. Formation et croissance par voie plasma d'analogues en laboratoire de poussières d'étoiles : exploration du rôle du rapport C/O et des métaux. Astrophysique [astro-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019. Français. NNT : 2019TOU30178 . tel-02868058

**HAL Id: tel-02868058**

**<https://theses.hal.science/tel-02868058>**

Submitted on 15 Jun 2020

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

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



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Présentée et soutenue par :**  
**Rémi Bérard**

le 23 septembre 2019

**Titre :**

Formation et croissance par voie plasma d'analogues en laboratoire de poussières d'étoiles : exploration du rôle du rapport C/O et des métaux

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

ED SDU2E : Astrophysique, Sciences de l'Espace, Planétologie

**Unité de recherche :**

IRAP (UMR 5277) et LAPLACE (UMR 5213)

**Directeur/trice(s) de Thèse :**

Christine Joblin (IRAP) et Kremena Makasheva (LAPLACE)

**Jury :**

Mme KOVACEVIC Eva, Rapportrice

M. SALAMA Farid, Rapporteur

M. BIENNIER Ludovic, Examinateur

Mme BONAFOS Caroline, Examinatrice

M. CERNICARO José, Examinateur

M. LE QUEAU Dominique, Invité

Mme JOBLIN Christine, Directrice de thèse

Mme MAKASHEVA Kremena, Directrice de Thèse







## **Remerciements**

---

Si ce manuscrit de thèse retranscrit mon travail scientifique durant ces trois années de thèse, il n'aurait pu voir le jour sans le concours de nombreuses personnes que je souhaiterais remercier avant toute chose.

Dans un premier temps, je remercie le Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE), l'Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (IRAP), et le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) de m'avoir accueilli dans le cadre de ma thèse ainsi que le projet ERC synergie NANOCOSMOS d'avoir permis ce travail de voir le jour.

Je remercie les rapporteurs de ce manuscrit Eva KOVACEVIC, professeure au GREMI à Orléans, et Farid SALAMA, directeur de recherche au NASA Ames Research Center en Californie pour leurs retours attentifs sur ce travail. Également, je remercie les examinateurs de ce travail, Caroline BONAFOS, directrice de recherche au CEMES à Toulouse et présidente du Jury, Ludovic BIENNIER, Chargé de Recherche à l'IPR de l'université de Rennes 1, et José CERNICHARO, professeur à l'IFF-CSIC de Madrid.

Je tiens à remercier mes directrices de thèse Christine JOBLIN et Kremena MAKASHEVA de m'avoir encadré, soutenu, poussé et fait grandir dans ce travail de thèse notamment par leurs conseils, leurs corrections assidues, leur soutien et leur optimisme.

Ce travail de thèse implique l'usage de nombreuses techniques d'analyse expérimentales. Je tiens donc à remercier chaleureusement Karine DEMYK et Hassan SABBAH pour leurs aides respectives sur les dispositifs ESPOIRS et AROMA, mais aussi pour leurs accompagnements, conseils et discussions tout au long de cette thèse. Je remercie aussi Jérôme ESVAN du CIRIMAT pour les analyses XPS des échantillons ainsi que Lidia MARTINEZ et José Ángel MARTIN GAGO pour leur accueil lors de ma visite au CSIC à Madrid. Je souhaite ensuite remercier l'équipe du centre de micro caractérisation Raimond Castaing. En particulier Stéphane LE BLOND DU PLOUY (MEB), Alessandro PUGLIARA (MET) et Laurent Weingarten (préparation échantillon MET) pour leur travail de précision et leurs conseils autour de l'analyse en microscopie électronique.

Une partie de ce travail est lié à la disponibilité du personnel technique et administratif. Merci à : Loïc NOGUES, Anthony BONNAMY, Cédric TRUPIN, Frédéric SIDOR, Benoit SCHLEGEL, Benoit LANTIN, Thierry DALMAS et Sébastien DALL'AVA pour leurs aides techniques, Jean François BOTTE et Selim BENGUESMIA pour leur aide logistique et à Josette GARCIA, Marie Claude CATALA, Sheila ARTIGAU, Nicole BRIAT et Marie Georgia HAMONEAU pour leur aide administrative.

Enfin je souhaite remercier les membres des groupes MPP (devenu SciPRA), côté LAPLACE et MICMAC coté IRAP rencontrés tout au long de cette thèse. Plus particulièrement les collègues et amis stagiaires/doctorants/postdoctorants.

Merci donc côté LAPLACE à : Vincent GAROFANO pour son aide précieuse avec le réacteur au début de ma thèse et lors de ses différents séjours au LAPLACE. Clémence TYL pour avoir été ma co-bureau (côté LAPLACE) d'un bout à l'autre de cette aventure pour nos discussions du midi et nos sorties. Ce bureau a aussi été partagé avec Xi LIN, pendant une bonne partie de cette thèse, que je remercie aussi pour sa bonne humeur. Merci aux autres personnes rencontrées dans ce bureau notamment Jacopo PROFILI (merci pour l'accueil en tout début de thèse), Christopher LAURENT (et nos quelques discussions), Thibault SADEK (collègue traceur). Hors du bureau bien sûr mes pensées vont à Marvine SOUMBO et Charles RIGOUDY qui ont commencé en même temps que moi sous la direction de Kremena et avec qui nous avons pu échanger régulièrement sur nos techniques et astuces respectives. Toujours coté LAPLACE pour toutes nos sorties laser game, accrobranche, warrior adventure, nos repas du midi qui ont donné une tout autre ambiance de travail : Lucie BRES, Inès MARTINKO, Francesco GULLO, Adriana SCARANGELLA, Flora CARASCO, Mathias ROJO et Laura CACOT.

Côté IRAP, je remercie Mickaël CARLOS qui a commencé sa thèse en même temps que moi, pour ce que l'on a pu faire ensemble, des manips AROMA aux conférences et la phase de rédaction. Mes partenaires de bureau particulièrement Ming Chao JI et Shubhadip CHAKRABORTY pour m'avoir chaleureusement accueilli en littéralement créant une place lorsque je me déplaçais de bureau en bureau. Merci à Sarah RODRIGUEZ CASTILLO qui m'a accueilli et aidé au début de thèse, Gabi WENZEL pour les bons moments passés ensemble au laboratoire, en conférence ou dans un magasin de meuble et Sacha FOSCHINO pour tous nos échanges. Je souhaite aussi remercier Dianailys NUÑEZ REYES et Fabrizio MASTROROCCO, arrivés sur le projet durant ma phase de rédaction, qui ont été d'un soutien et source de bonne humeur permanente tout au long de cette phase.

Hors de ces laboratoires merci aux doctorants et l'équipe de « Ma thèse en 180 secondes, 2019 » pour cette formidable aventure.

Finalement, j'aimerais terminer ces remerciements en m'adressant à ma famille et à mes amis pour tout le bonheur et le soutien qu'ils m'ont apporté. Merci à mes parents : Patrick et Anne, à ma sœur, Guillemette et mes frères, Florent et Sylvain qui ont tous grandement participé à faire de moi ce que je suis aujourd'hui. Merci aussi à mon parrain Mathieu et ma marraine Hélène qui m'ont donné beaucoup de positivité et encouragé dans le choix de faire une thèse et à ma filleule Charlotte pour toute son énergie. Et merci à tous les cousins pour toutes ces fêtes durant les vacances. Merci à mes amis de longue date, pour tous vos messages, conversations, appels ou ressentis sur vos propres thèses pour certain : Adrien (D), Adrien (M), Alexandre, Chloé (B), Chloé (L), Colin, Fanny, Louis, Maël, Mathieu, Pierre. Merci à tous mes amis de l'ENSCBP.

Cette thèse a été réussie grâce à une superbe vie toulousaine qui m'a fait grandir et évoluer. Merci donc aux commerçants du marché de Ramonville et de l'épicerie Ceci & Cela pour m'avoir aidé à passer le cap du presque Zéro Déchet. Merci à toutes les personnes de l'ADD Toulouse et du TUC canne de combat pour m'avoir maintenu en forme. Sans oublier les tireurs rencontrés pendant les compétitions et particulièrement les membres de mon ancien club de Bordeaux (team milka ou plodocus ou bills, je ne sais plus). Je ne peux maintenant que penser à un petit groupe formé dans le club de canne avec qui j'ai passé une grande partie de mon temps libre, et même quelques vacances, entre jeux de société ou débats d'extrême importance (un jour vous comprendrez quelle est la meilleure façon d'atterrir avec un ptérodactyle) : Romain, Marine, Pascaline, Morgan, Laëtitia. Bien sûr, il manque une personne dans ce groupe que je souhaite remercier à part : Isalyne. Je pourrais écrire quelques pages sur toi ou sur nous. Depuis que nous sommes ensemble, tu as toujours été là pour moi, toujours à me soutenir avec ton magnifique sourire. Merci pour tout ce que tu m'as apporté durant ces presque deux ans et tout ce que nous continuerons à faire ensemble.

Pour terminer, j'aimerais dédier cette thèse à mes deux grand-mères Hélène et Jeanne. Merci à mamie de Crépy pour tous ces échanges téléphoniques et encouragements. Merci mamie de Mazamet de m'avoir un peu passé le flambeau de la chimie et inspiré par tes récits de thèse.





# Table des matières

Remerciements .....	1
<b>Chapitre 1 : Contexte de la thèse .....</b>	<b>9</b>
<b>1-1 Contexte astrophysique .....</b>	<b>9</b>
1-1-1 Les poussières : des étoiles au milieu interstellaire .....	9
1-1-2 Formation des poussières dans les étoiles évoluées.....	12
1-1-3 Formation d’analogues de poussières d’étoiles en laboratoire .....	16
<b>1-2 Les plasmas poussiéreux .....</b>	<b>18</b>
1-2-1 Plasma froid : grandeurs physiques.....	18
1-2-2 Source de formation des poussières .....	22
1-2-3 Interactions poussières plasma.....	24
<b>1-3 Plasmas poussiéreux et poussières cosmiques.....</b>	<b>29</b>
1-3-1 Projets .....	29
1-3-2 Objectifs de la thèse .....	30
<b>Chapitre 2 : Matériels et méthodes .....</b>	<b>33</b>
<b>2-1 Présentation du réacteur plasma froid.....</b>	<b>33</b>
<b>2-2 Caractérisation des processus <i>in situ</i> du plasma .....</b>	<b>36</b>
2-2-1 Tension d’autopolarisation et pulvérisation cathodique.....	36
2-2-2 La spectroscopie d’émission optique .....	38
2-2-3 Analyse de la composition moléculaire <i>in situ</i> .....	42
<b>2-3 Caractérisation morphologique des poussières par microscopie électronique .....</b>	<b>42</b>
2-3-1 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	42
2-3-2 Microscopie électronique à transmission (MET).....	44
<b>2-4 Caractérisation de la composition en surface des poussières.....</b>	<b>44</b>
<b>2-5 Analyse de la structure chimique des échantillons.....</b>	<b>46</b>
<b>2-6 Analyse de la composition moléculaire .....</b>	<b>48</b>
<b>Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation de poussières organosiliciées .....</b>	<b>53</b>
<b>3-1 Conditions opératoires.....</b>	<b>53</b>
<b>3-2 Formation des poussières dans le plasma .....</b>	<b>54</b>
3-2-1 Réponse du plasma à l’injection d’HMDSO.....	54
3-2-1 Évolution des paramètres plasma .....	58
3-2-2 Composition moléculaire du plasma dans un mélange Ar/HMDSO .....	60
3-2-3 Bilan de la réponse plasma lors de la formation des poussières.....	68

<b>3-3 Contrôle de la morphologie des poussières.....</b>	<b>69</b>
3-3-1 Structuration des poussières collectées .....	70
3-3-2 Tailles des poussières .....	71
<b>3-4 Composition des poussières collectées .....</b>	<b>75</b>
3-4-1 Analyse de la composition atomique des poussières.....	75
3-4-2 Structure organosiliciée des poussières .....	78
3-4-3 Rôle des paramètres expérimentaux sur la structure organosiliciée des poussières.....	83
3-4-4 Composition moléculaire des poussières .....	84
<b>3-5 Conclusion du chapitre.....</b>	<b>85</b>
<b><i>Chapitre 4 : Impact de l'oxygène sur la formation des poussières par voie plasma.....</i></b>	<b><i>89</i></b>
<b>4-1 Impact de l'oxygène sur la formation des poussières <i>in situ</i> .....</b>	<b>89</b>
4-1-1 Estimation du rapport C/O.....	89
4-1-2 Transition entre régime poussiéreux et non poussiéreux en fonction du rapport [C]/[O].....	91
4-1-3 Effets sur la nucléation des poussières.....	93
4-1-4 Effets sur la croissance des poussières.....	95
<b>4-2 Impact de l'oxygène sur les poussières collectées.....</b>	<b>97</b>
4-2-1 Définition des conditions.....	98
4-2-2 Morphologie des dépôts : poussières ou matrice ?.....	99
<b>4-3 Évolution de la composition avec l'oxygène.....</b>	<b>101</b>
<b>4-4 Conclusion du chapitre.....</b>	<b>105</b>
<b><i>Chapitre 5 : Synthèse de poussières composites organosilice/argent .....</i></b>	<b><i>107</i></b>
<b>5-1 Formation des poussières en présence d'argent .....</b>	<b>108</b>
<b>5-2 Mise en évidence de nanoparticules d'argent.....</b>	<b>111</b>
5-2-1 Imagerie par microscopie électronique.....	111
5-2-2 Confirmation de la composition des nanoparticules.....	113
5-2-3 Considération sur la masse des nanoparticules.....	115
<b>5-3 Composition des poussières collectées .....</b>	<b>115</b>
5-3-1 Analyse XPS.....	115
5-3-2 Analyse par spectroscopie infrarouge .....	119
<b>5-4 Conclusion : lien entre poussières et nanoparticules d'argent .....</b>	<b>122</b>
<b><i>Chapitre 6 : Processus physico-chimiques en présence d'argent révélés par une analyse moléculaire des poussières .....</i></b>	<b><i>125</i></b>
<b>6-1 Synthèse et caractérisation moléculaire des échantillons composites .....</b>	<b>125</b>

6-1-1 Conditions expérimentales .....	125
6-1-2 Complément d'analyse du chapitre 5.....	127
6-1-3 Composition moléculaire <i>in situ</i> .....	129
6-1-4 Composition moléculaire des échantillons .....	132
<b>6-2 Formation des poussières organosiliciées et nanoparticules d'argent .....</b>	<b>136</b>
6-2-1 Poussières organosiliciées .....	136
6-2-2 Nanoparticules d'argent.....	137
<b>6-3 Origine des molécules hydrocarbonées.....</b>	<b>138</b>
6-3-1 Analyse en familles.....	139
6-3-2 Processus physico-chimiques liés aux molécules hydrocarbonées .....	141
<b>6-4 Conclusion du chapitre.....</b>	<b>143</b>
<b><i>Conclusion générale et perspective .....</i></b>	<b>145</b>
<b><i>Bibliographie .....</i></b>	<b>151</b>
<b><i>Sigles et abréviations.....</i></b>	<b>163</b>
<b><i>Annexe A : Protocole expérimental plasma.....</i></b>	<b>167</b>
<b><i>Annexe B : Spectre infrarouge du carbonate d'argent.....</i></b>	<b>171</b>
<b><i>Annexe C : Résultats E4 et E5 (chapitre 6).....</i></b>	<b>175</b>
<b><i>Annexe D : Étude en température des poussières composites .....</i></b>	<b>181</b>



# Chapitre 1 : Contexte de la thèse

## 1-1 Contexte astrophysique

### 1-1-1 Les poussières : des étoiles au milieu interstellaire

#### *1-1-1-a Cycle des poussières dans le milieu interstellaire*

Le milieu interstellaire (MIS) constitue le milieu entre les étoiles dans les galaxies. Dans les années 1930, les astronomes commencent à proposer la présence, dans ce milieu, de matière sous forme de poussières. Cette matière est dans un premier temps perçue comme une contrainte à l'observation, car elle absorbe et diffuse la lumière des étoiles[1], mais son intérêt ne cesse d'augmenter au cours du XX<sup>e</sup> siècle. La poussière représente 1 % de la masse de la matière dans le milieu interstellaire (composé à 99 % de gaz). Son rôle est toutefois prépondérant dans l'évolution physique et chimique du MIS. Le cycle des poussières s'inscrit dans un cycle général de la matière du MIS en lien avec le cycle des étoiles (cf. figure 1-1). Une source importante de production de poussières est constituée des étoiles en fin de vie comprenant en particulier des géantes rouges (notre Soleil évoluera vers une géante rouge) et des supernovas (SN) qui sont formées pour les étoiles les plus massives. Ces étoiles sont des sources d'éléments tels que l'oxygène, le carbone, le silicium et, particulièrement dans le cas des SN, des métaux comme le fer. Ces éléments sont éjectés dans des couches denses stratifiées et à haute température ce qui constitue un environnement favorable pour former des molécules et des poussières qui seront ensuite injectées dans le MIS.

Le MIS diffus est un milieu très dilué avec une densité comprise entre 1 et 10 cm<sup>-3</sup>. Il évolue vers des structures plus denses qui constituent les nuages moléculaires avec des densités de 10<sup>4</sup> à 10<sup>6</sup> atomes.cm<sup>-3</sup>. Les photons ultraviolets des étoiles sont absorbés et diffusés dans les couches externes de ces nuages. Le gaz et les poussières dans les régions plus profondes atteignent donc des températures très froides de l'ordre de 10 à 20 K. Une grande partie du gaz se condense alors à la surface des grains donnant lieu à la formation de manteaux de glaces moléculaires. Cette partie volatile des poussières est très intéressante pour l'étude des molécules complexes en particulier d'intérêt prébiotique [2], mais elle ne fait pas l'objet de notre étude qui concerne les poussières d'étoiles.

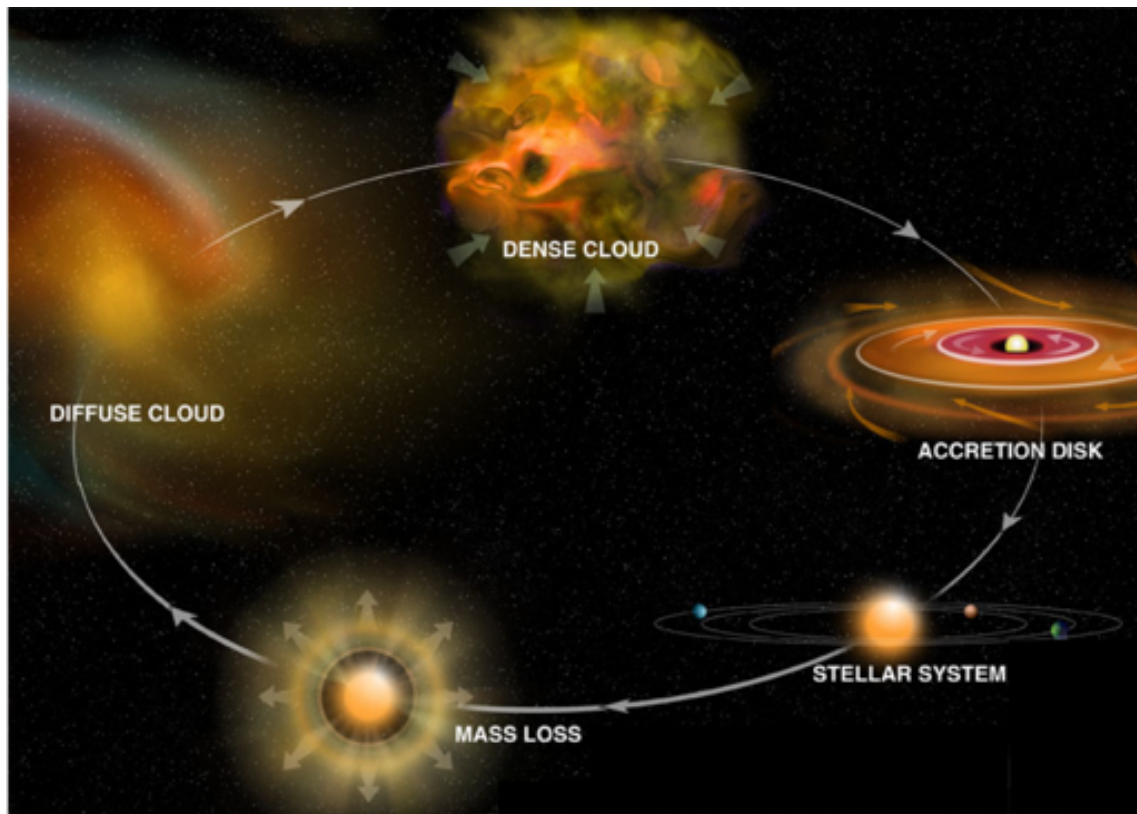


Figure 1-1 : Cycle de la poussière dans notre Galaxie Crédit : Bill Saxton, NRAO/AUI/NSF

L'effondrement gravitationnel des nuages moléculaires permet de former de nouvelles étoiles et systèmes planétaires. Les poussières se trouvent alors impliquées dans des processus de coagulation amenant à des objets macroscopiques qui vont constituer les briques des planètes et autres objets solides comme les comètes et les astéroïdes.

#### *1-1-1-b Mise en évidence des poussières dans le milieu interstellaire*

L'interaction des poussières avec le rayonnement des étoiles permet de réaliser des études en extinction (absorption et diffusion) et en polarisation. Les poussières émettent aussi un rayonnement thermique infrarouge et radio dû à leur rotation. Ce sont essentiellement les mesures de spectroscopie en extinction dans le domaine ultraviolet et infrarouge proche et en émission dans le domaine infrarouge lointain qui permettent d'obtenir des informations sur la taille des poussières et leur composition. L'analyse combinée des mesures en extinction et en émission infrarouge amène à distinguer 3 types de poussières interstellaires [3] [4]:

1. Des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP, taille inférieure à 1 nm).  
Ce sont des macromolécules de taille intermédiaire entre les molécules et les très

petits grains décrits ci-dessous. Les HAP sont composés de plusieurs cycles aromatiques condensés. Ils émettent des bandes caractéristiques correspondant à leurs modes de vibration entre 3 et 20  $\mu\text{m}$ .

2. Les très petits grains (1-10 nm) ont une contribution en émission particulièrement marquée entre 20 et 70  $\mu\text{m}$ . Ils seraient principalement composés de carbone, mais pourraient également contenir des métaux comme le fer ou le magnésium.
3. Les gros grains (20-250 nm) dominent le spectre entre 70  $\mu\text{m}$  et 1 mm. Ce sont principalement des grains silicatés, probablement avec des manteaux de carbone amorphe hydrogéné.

Seuls les HAP et une partie des très petits grains peuvent atteindre des températures suffisamment élevées pour émettre dans le domaine entre 3 et 20  $\mu\text{m}$ . Des vibrations associées aux grains de plus grande taille peuvent néanmoins être observées en absorption dans ce domaine spectral. C'est le cas de la bande des silicates amorphes qui se situe vers 9,8  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  et des bandes à 3,4  $\mu\text{m}$ , 6,9  $\mu\text{m}$  et 7,3  $\mu\text{m}$  qui correspondent à l'absorption de groupements aliphatiques, généralement attribués à des carbones amorphes hydrogénés.

Des informations sur la composition des poussières peuvent aussi être déduites de la déplétion de certains éléments de la phase gazeuse [5]. Cette déplétion est estimée en comparant l'abondance de ces éléments dans l'atmosphère d'étoiles jeunes massives avec celle dans le milieu interstellaire. Cet effet est particulièrement marqué pour les éléments réfractaires comme Fe, Si et Mg. Cette déplétion indique qu'une partie de ces éléments est consommée dans la formation des grains de poussière dans les enveloppes circumstellaires. Ceci est confirmé par des observations de ces enveloppes [6]. Le cas du fer est un cas particulier du fait de la difficulté à expliquer la déplétion de cet élément. Le fer pourrait être impliqué dans des interactions avec des HAP amenant à la formation de complexes organométalliques [7] ou simplement se trouver sous la forme de petits grains purement métalliques [8].

L'analyse de la composition des météorites peut aussi aider à la compréhension de la composition des grains cosmiques, car elle pourrait être le résultat final de la vie d'une poussière, notamment au niveau des disques planétaires. Leur analyse permet de mettre en évidence des poussières provenant d'étoiles évoluées comme des grains de graphite, de SiC et des nanodiamants [9,10]. Ces météorites peuvent également contenir des HAP dont l'origine reste à déterminer [11–13].



## 1-1-2 Formation des poussières dans les étoiles évoluées

Dans cette thèse, nous nous intéressons plus particulièrement à la formation des poussières d'étoiles (« stardust »). Celles-ci sont liées aux pertes de masse des étoiles évoluées. Environ 90 % de ces pertes proviennent des étoiles de la branche asymptotique des géantes (AGB) [14,15]. Le reste se situe principalement au niveau des supernovas. Les conditions de température et de pression pour lesquelles les poussières se forment ne sont que partiellement caractérisées. De plus, d'une étoile à l'autre, des processus de nucléosynthèse différents impliquent une composition différente à la surface de l'étoile, ce qui affecte la composition chimique.

Par exemple, les étoiles AGB, étoiles de masse moyenne ( $0,8 M_{\odot}$  à  $8 M_{\odot}$ ), perdent entre 50 % et 70 % de leur masse par des vents stellaires. Les éléments principalement retrouvés dans les enveloppes d'étoiles sont l'oxygène, le carbone et l'azote créés par nucléosynthèse [16] et quelques éléments lourds résiduels (Si, S, Al, K, Fe, Na, Mg et Ca). En revanche, les étoiles massives qui évoluent vers des SN ( $8 M_{\odot}$  à  $40 M_{\odot}$ ) ne donnent pas lieu à une perte de masse progressive puisque l'étoile centrale explose et éjecte violemment de la matière autour d'elle. Des poussières se forment dans les différentes couches éjectées, chacune de ces couches ayant des éléments dominants [17]. L'intérêt de ces étoiles pour la composition des poussières est la présence d'éléments lourds comme des métaux. Néanmoins, le rôle des chocs générés par l'explosion dans la destruction et la reformation de ces poussières doit être étudié [18].

Chaque étoile évoluée possède donc des conditions spécifiques de formation de poussières qui restent trop partiellement définies par les observations. Néanmoins, le schéma présenté sur la figure 1-2 montre les étapes principales admises qui mènent à l'injection de poussières d'AGB dans le MIS. Dans un premier temps, les espèces élémentaires ou moléculaires émises par l'étoile permettent une étape de nucléation pour former des germes des poussières qui pourront ensuite croître par accumulation de matière et former des grains. Ces grains vont être injectés dans le MIS diffus où ils vont être soumis au rayonnement UV du champ de rayonnement interstellaire.

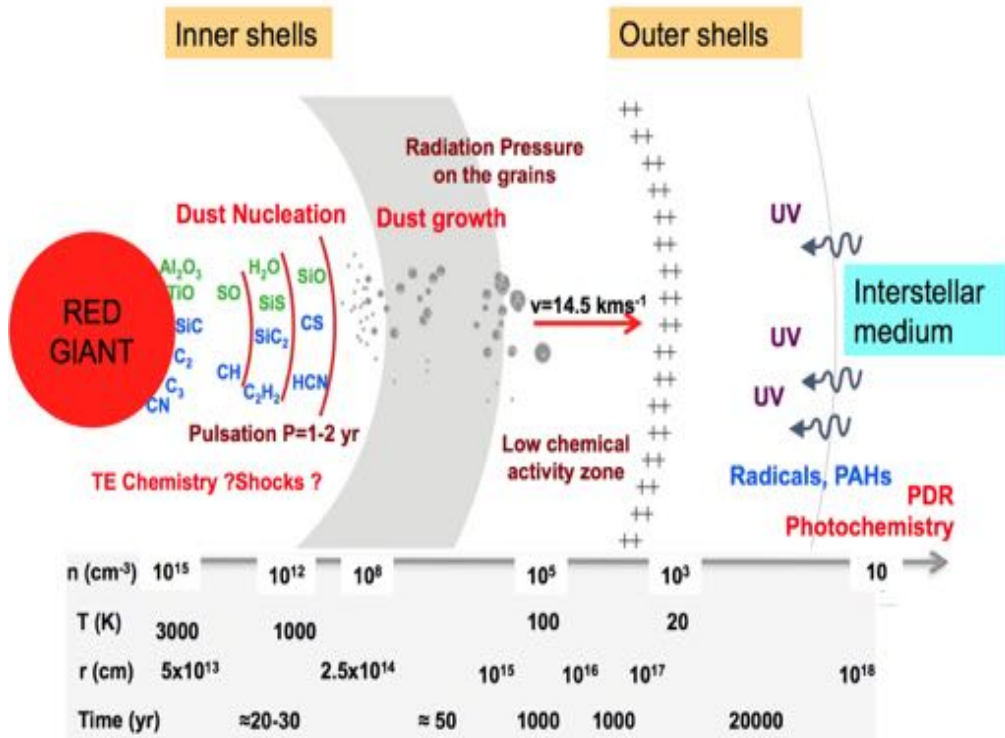


Figure 1-2 : Schéma représentant la formation et le devenir des poussières dans le cas d'une géante rouge. En vert, étoile oxygénée, en bleu, étoile carbonée.

Historiquement, la question de la formation des grains dans les enveloppes d'étoiles a été traitée en utilisant des considérations thermodynamiques. Pour une composition élémentaire du gaz, il est possible de prévoir en fonction de la température et de la pression la nature des solides pouvant se former [19]. Un exemple est présenté sur la figure 1-3 d'après [20]. Ces graphiques montrent la température de condensation de différents éléments en fonction de la pression pour une composition du gaz fixe. Ces modèles basés sur l'équilibre thermodynamique permettent de déterminer quels sont les solides les plus stables dans les milieux considérés. Lorsque les espèces s'éloignent de l'étoile, la température de l'environnement diminue, et de ce fait dans le cadre de ce modèle, différents types de solides sont susceptibles de se former.

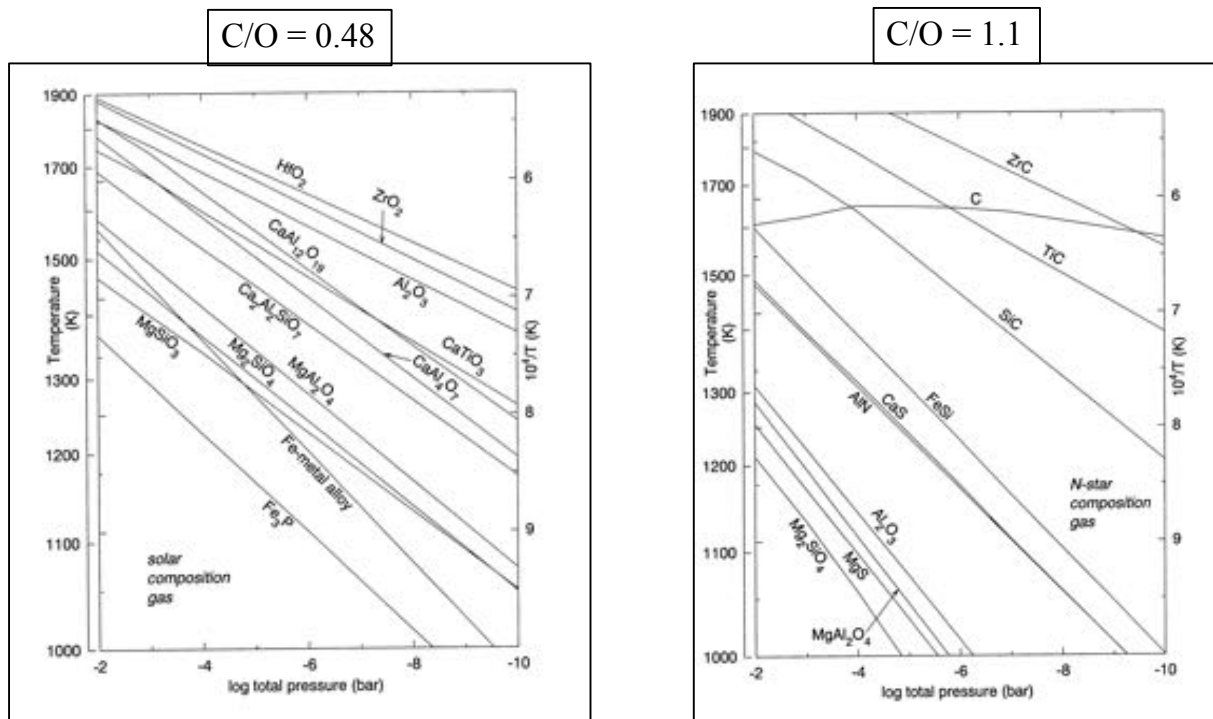


Figure 1-3 : Schéma de condensation pour une composition du gaz a) solaire et b) d'une étoile carbonée.[20]

La composition du gaz, la température et la pression influencent fortement la nature des solides formés. Un paramètre important de la composition est le rapport C/O. Le schéma d'AGB présenté sur la figure 1-2 prend en compte le fait que le monoxyde de carbone est une espèce particulièrement stable y compris dans la photosphère de l'étoile. À l'équilibre, seul l'élément dominant (C ou O) resterait donc disponible pour former des poussières. La figure 1-3 donne deux exemples de schéma de condensation pour deux rapports C/O différents. Un autre exemple donné dans la figure 1-4 concerne l'évolution des températures de condensation en fonction du rapport C/O pour une pression fixée. Une forte transition entre des familles de solides a lieu lorsque la valeur du rapport C/O est proche de 1. Ainsi pour des étoiles riches en oxygène (étoiles M), les grains formés seraient plutôt de type oxydes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_3$ ...). Pour des étoiles plus riches en carbone (étoiles C), les grains formés seraient dominés par le carbone ( $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{C}$ ,...).

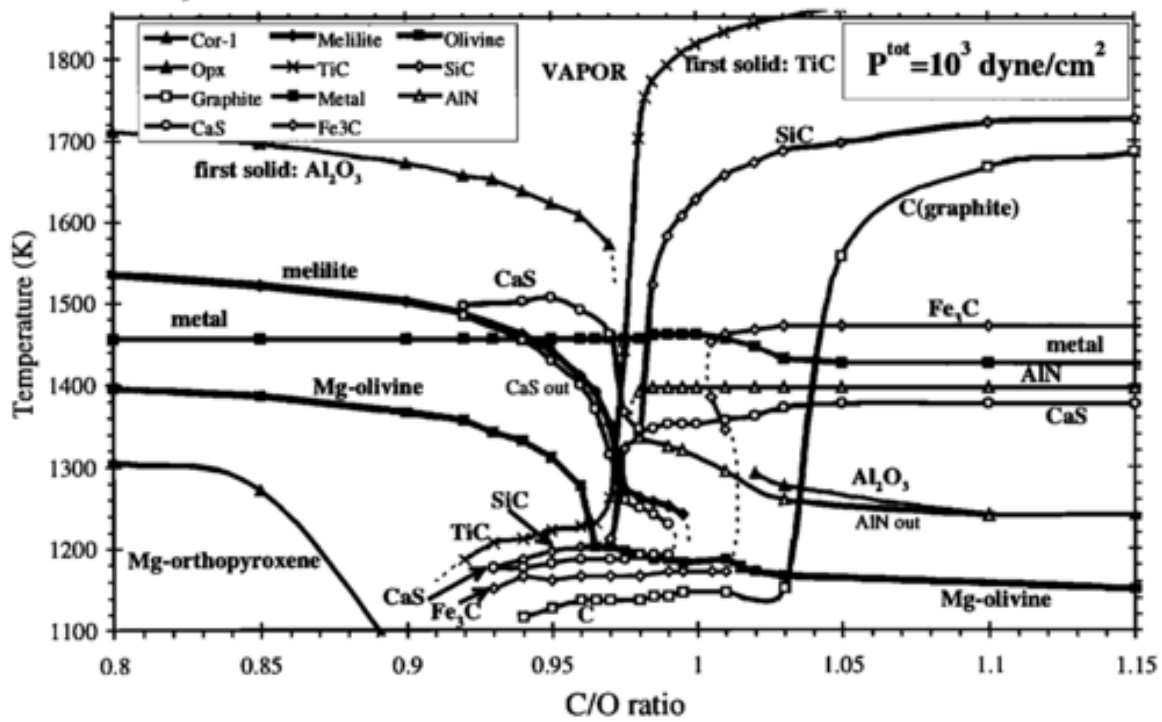


Figure 1-4 : Séquence de condensation en fonction de la température et du rapport C/O pour une composition du gaz correspondant à l'enveloppe solaire.[21]

Les modèles de condensation discutés ci-dessus permettent de discuter la nature des solides formés dans un gaz atomique à l'équilibre thermodynamique. Néanmoins il est difficile de ne pas inclure des considérations cinétiques dans les modèles de formation d'étoiles. La formation des grains dépend en effet d'autres facteurs, comme la présence de sites de nucléation, mais aussi la dynamique liée à l'expansion de l'enveloppe de l'étoile qui implique la nécessité de considérer des taux de réactions chimiques [15]. Cette cinétique chimique peut influencer la composition par rapport au cas à l'équilibre thermodynamique, mais surtout est déterminante pour la taille et la morphologie des poussières.

Les sites de nucléation des grains peuvent être des éléments ou des molécules ayant la possibilité d'amorcer les processus de croissance. Différents précurseurs peuvent être considérés en fonction de la composition des étoiles.

Les molécules de SiO, et H<sub>2</sub>O sont considérées comme de bons germes dans les étoiles oxygénées, car elles possèdent une liaison très stable leur permettant de se former relativement proche de l'étoile et d'être abondantes. Avec des éléments comme le Mg et le Fe, elles permettraient de faire croître des espèces silicatées. Des composés basés sur l'aluminium (Al) [22], le titane (Ti) ou le calcium (Ca) peuvent aussi être considérés pour la formation des poussières. L'aluminium est privilégié, car il est considéré comme une espèce abondante par rapport au titane et on le retrouve notamment dans les météorites. À 1200 K, il est présent sous

forme d'atomes (Al) tandis qu'à des températures inférieures on le trouve sous la forme de AlOH ou Al<sub>2</sub>O [15,23].

Des considérations similaires sur les précurseurs des poussières sont faites pour les étoiles carbonées. Du fait de la forte présence d'hydrogène, l'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) et l'éthynyle (C<sub>2</sub>H) sont considérés comme des précurseurs principaux [15]. Les agrégats de carbone C<sub>2</sub> sont les molécules prédominantes à haute température dans la photosphère des étoiles et pourraient donc être le seul précurseur possible en cas de nucléation de poussières dans cette région. Ce type de précurseur permet d'envisager la croissance d'agrégats de carbone hydrogénés [24] ou d'hydrocarbures aromatiques polycycliques [25]. Ces PAHs pourraient ensuite être des précurseurs de poussières carbonées [26]. Des grains de SiC sont également observés dans les enveloppes d'étoiles carbonées [27]. Pour ces grains, des précurseurs envisagés sont Si<sub>2</sub>C et SiC<sub>2</sub>. [28]

### **1-1-3 Formation d'analogues de poussières d'étoiles en laboratoire**

L'astrophysique de laboratoire est une activité interdisciplinaire qui apporte les données physiques et physico-chimiques nécessaires à l'interprétation des observations astronomiques et aux analyses *in situ* en planétologie.

Dans le cadre des poussières cosmiques en général et des poussières d'étoiles en particulier, différentes approches sont mises en place en laboratoire impliquant :

1. La fabrication d'analogues en laboratoire, *c.-à-d.* de grains dont les propriétés spectroscopiques en particulier dans l'infrarouge sont comparables aux spectres astronomiques [29].
2. La simulation de processus physico-chimiques afin de comprendre –(i)- les mécanismes de formation possibles des poussières en fonction des conditions physico-chimiques de l'environnement et –(ii)- l'évolution physico-chimique de ces poussières dans les différents milieux (impact du rayonnement ultraviolet, des chocs, des interactions gaz-grains...).
3. L'analyse de matière extraterrestre : les météorites peuvent contenir des poussières d'étoiles. En identifiant ces poussières, il est possible d'avoir de nouvelles contraintes sur les conditions dans lesquelles elles se sont formées [9].

Différentes techniques ont été utilisées pour la fabrication d'analogues de poussières d'étoiles comme l'ablation laser d'une cible de composition connue (graphite en particulier) [30] ou la décomposition d'hydrocarbures dans un milieu chaud (combustion ou pyrolyse) [31,32]. D'autres expériences que nous discuterons plus en détail dans la suite de ce manuscrit ont fait appel à la décomposition d'un précurseur moléculaire dans un plasma [33,34]. Les signatures spectroscopiques de ces poussières ont ensuite été caractérisées dans l'infrarouge et parfois dans l'ultraviolet. L'utilisation de silicates de composition connue a permis d'établir l'attribution des bandes d'absorption ou d'émission de ces composés dans l'infrarouge [35–37]. Des analogues permettant de reproduire la bande d'absorption des carbones aliphatiques à 3,4  $\mu\text{m}$  ont été produits [38]. Certaines études reportent également une caractérisation de la structure des poussières et éventuellement de la composition du matériau. C'est ainsi que Carpentier *et al.* [31] ont pu montrer une évolution de la position de la bande autour de 6,2  $\mu\text{m}$  par rapport à celle autour de 7,7  $\mu\text{m}$  sur des suies en lien avec leur nanostructuration. L'évolution de ces bandes permettrait de rendre compte de la variabilité des positions observées dans les milieux astrophysiques. Il est important dans toutes ces expériences de considérer le fait que les conditions de laboratoire ne permettent pas de reproduire les conditions rencontrées dans les étoiles. C'est un sujet de recherche qui doit donc avancer par confrontation des résultats obtenus avec les observations, mais également avec d'autres modèles ou expériences.

La formation d'analogues de poussières cosmiques permet d'étudier en laboratoire leur rôle potentiel dans la physico-chimie des milieux astrophysiques. Par exemple, des expériences ont montré que le passage d'un flux d'acétylène sur des grains de SiC permet de former des HAP [39]. Un film de carbone amorphe a été formé par un plasma  $\text{CH}_4/\text{He}$  pour reproduire la bande aliphatique en absorption à 3,4  $\mu\text{m}$  et l'impact du rayonnement cosmique sur les porteurs de cette bande a été étudié [40]. Un autre type d'études consiste à progresser dans notre compréhension des processus mis en jeu dans la formation des poussières cosmiques en simulant l'effet de certains paramètres physiques et chimiques. Par exemple, l'effet des précurseurs moléculaires dans la formation des HAP a été étudié [33].

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons au rôle de la composition du gaz, et plus spécifiquement du rapport C/O et de la présence de métaux. Nous tirons profit pour ces études des plasmas poussiéreux, car ils permettent dans une certaine mesure de réaliser des études pendant la formation de la poussière, de contrôler la composition du gaz et de récolter les poussières pour les analyser.

## 1-2 Les plasmas poussiéreux

La formation de poussières dans les plasmas de laboratoire a été observée dès 1924 par Langmuir *et al.* [41] et est depuis le sujet de recherche à la fois fondamentale et applicative. La formation de poussières dans des procédés de microtechnologies comme des gravures du silicium ou la déposition de films minces a d'abord été considérée comme une contamination à cause d'une dégradation des propriétés finales recherchées. Les efforts de la communauté plasma pour comprendre la formation de poussières dans les plasmas réactifs étaient donc motivés par l'intérêt à éviter cette contamination. La compréhension de la formation des poussières est aussi d'un intérêt fondamental pour des applications telles que la fusion nucléaire où la formation de poussières est observée dans les réacteurs type Tokamak [42]. Aujourd'hui, la recherche sur la formation des poussières dans des plasmas est orientée vers l'objectif d'en tirer profit pour la fabrication de matériaux nanocomposites. Par exemple, l'incorporation de particules d'argent formées à l'aide d'un plasma a des applications biomédicales [43,44] optiques [45] et électroniques [46,47]. La synthèse de nanoparticules de silicium dans un plasma réactif permet de considérer le dépôt en couches minces de nanocomposites pour la fabrication de panneaux photovoltaïques de troisième génération [48]. Enfin, comme nous l'avons vu dans la section précédente la formation de poussières dans un plasma réactif peut être utilisée pour contribuer dans le domaine d'astrophysique de laboratoire par la synthèse d'analogues de poussières cosmiques.

Dans cette partie, nous nous intéressons à la formation de poussières dans des plasmas de laboratoire, dits plasmas froids. Nous faisons état de quelques généralités sur les plasmas froids. Nous nous intéresserons ensuite aux différentes méthodes permettant de former des poussières puis nous discuterons leur impact sur le plasma.

### 1-2-1 Plasma froid : grandeurs physiques

L'objectif de cette partie est de présenter brièvement quelques grandeurs physiques utilisées pour caractériser un plasma. Nous n'entrerons pas dans les détails et présenterons seulement des caractéristiques indispensables à la compréhension des phénomènes liés à la formation de poussières dans les plasmas froids.

Le plasma est un milieu gazeux dans lequel les différentes espèces (électrons, ions et neutres) sont libres de se mouvoir dans l'ensemble des directions spatiales. On trouve la

différence entre ce milieu et un gaz classique, constitué exclusivement par des espèces électriquement neutres (atomes et molécules) dans la nature d'interactions entre les espèces chargées. Pour distinguer le plasma d'un gaz classique, on définit le degré d'ionisation  $\alpha_i$  par [49] :

$$\alpha_i = \frac{n_i}{n_i + N} \quad (1-1)$$

où  $N$  représente la densité d'espèces neutres et  $n_i$  la densité d'ions. Pour des degrés d'ionisation faibles  $\alpha < 10^{-4}$ , ce qui est le cas de la plupart des plasmas de laboratoire, on parle plutôt de gaz ionisé que de plasma du fait du faible pourcentage des espèces chargées par rapport à la présence des atomes et des molécules neutres dans le milieu. L'agitation thermique des électrons dans ce type de plasmas est faible. À cause de cette faible vitesse thermique comparée à celle acquise par accélération dans le champ électrique créé par la charge d'espace, ces plasmas sont appelés plasmas froids. La dynamique des plasmas froids est dominée par des processus élémentaires de collisions électrons/neutres.

Le plasma est un milieu macroscopiquement neutre. Dans le cas général, cette neutralité électrique est décrite par :

$$n_e e + n_{i-} e = \sum_z n_z Z e \quad (1-2)$$

où  $n_e$  représente la densité d'électrons,  $e$  la charge élémentaire,  $n_{i-}$  la densité d'ions négatifs et  $n_z$  la densité d'ions positifs de charge  $Ze$  (y compris les ions dits multichargés). Généralement, on parle plutôt de quasi-neutralité du fait de l'existence d'une distance, petite à l'échelle du volume du plasma, pour laquelle la neutralité n'est pas respectée. On appelle typiquement cette distance la longueur de Debye [50]. Elle apparaît autour d'un objet inséré ou formé (poussières) dans le plasma ou aux parois.

Les plasmas possèdent un comportement collectif. Idéalement, les plasmas se caractérisent par une répartition uniforme des charges positives (ions positifs) et des charges négatives (électrons et ions négatifs). Lorsqu'une perturbation locale est appliquée au plasma, comme un champ électrique par exemple, les électrons ont une réponse collective et oscillent autour d'une position d'équilibre avec une fréquence appelée fréquence plasma :

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_{e0} e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (1-3)$$

où  $n_{e0}$  est la densité électronique à l'état non perturbé,  $m_e$  la masse d'électron  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.



Les ions ont une fréquence dont l'expression est similaire :

$$\omega_{pi} = \sqrt{\frac{n_i e^2}{m_i \epsilon_0}} \quad (1-4)$$

avec  $m_i$  la masse des ions.

L'obtention d'un plasma est un processus fortement énergétique. On utilise en général une source extérieure pour amorcer et entretenir la décharge. Dans cette thèse, nous utilisons une source radiofréquence (RF), mais il existe d'autres types de sources, à courant continu, décharge haute tension, à micro-ondes ou par laser. Dans le cas d'un signal RF, les ions, du fait de leur masse plus importante, ont une oscillation trop faible pour pouvoir suivre les variations du champ électrique. Ils sont donc considérés comme immobiles et le plasma est gouverné par le mouvement des électrons.

Les interactions entre les électrons et les espèces neutres (atomes et molécules) dans le plasma se traduisent par différents processus élémentaires dont quelques exemples sont définis ci-après. Nous distinguons (*i*) des collisions élastiques pour lesquelles l'énergie cinétique totale est conservée. Nous avons un transfert de quantité de mouvement électron/neutre :



et (*ii*) des collisions inélastiques sans conservation de l'énergie cinétique totale. Lors de l'interaction, l'électron énergétique transfère son énergie à l'espèce neutre et cette dernière se retrouve, par exemple à l'état excité :



ionisé suite à une ionisation à partir de l'état excité :



ou à partir de l'état fondamental :



Les processus de création des espèces chargées sont indispensables pour l'entretien du plasma. D'autres collisions inélastiques sont : la désexcitation des états excités par collision électronique, le transfert de charge, la capture (attachement) d'un électron qui conduit à la création d'ions négatifs, ou encore la recombinaison dissociative, la recombinaison mutuelle entre un ion positif et un ion positif ou la recombinaison radiative, ou le processus de désexcitation spontanée d'un neutre à l'état excité caractérisée par l'émission d'un photon.



Pour expliquer ces processus, les plasmas sont définis par deux principaux paramètres : la densité électronique  $n_e$  et la température  $T_e$ . La densité électronique varie selon le type de plasma de plusieurs ordres de grandeur. Les plasmas de laboratoire se situent typiquement entre  $10^{10}$  et  $10^{15}$  électrons.cm<sup>-3</sup>. La densité électronique permet d'estimer la fréquence de collisions possibles entre les électrons et les espèces neutres. Mais pour pouvoir estimer la probabilité, et finalement le taux, de cette interaction la connaissance de la température électronique des électrons est indispensable.

À l'équilibre thermodynamique, la température est une analogie de l'énergie moyenne des espèces (elle s'exprime souvent en eV). Elle définit complètement le système. La vitesse des espèces suit une distribution Maxwell-Boltzmann de leurs mouvements à l'intérieur du plasma. À pression et température élevées, les mouvements des électrons et des ions peuvent être corrélés, car il existe suffisamment de collisions et de transfert d'énergie. On peut considérer l'ensemble des particules caractérisées par la même énergie.

À basse pression, il n'y a pas assez de collisions entre les électrons et les espèces neutres ou les ions. Le système est hors équilibre thermodynamique. Les électrons, les ions et les neutres sont caractérisés séparément, respectivement par leurs températures  $T_e$ ,  $T_i$  et  $T_g$ . Du fait de leur mobilité plus élevée, les électrons sont plus énergétiques et l'on obtient :

$$T_e \gg T_i \cong T_g \quad (1-10)$$

L'énergie des électrons permet d'estimer l'efficacité des collisions électrons/neutres dans les différents types de plasma. Pour les plasmas froids, elle se trouve dans l'intervalle 1 – 10 eV. L'énergie des espèces lourdes (atomes, molécules, ions) varie entre la température ambiante (300 K) et une température d'environ 1000 K.

## 1-2-2 Source de formation des poussières

La formation de poussières n'est pas un processus systématique, elle doit être amorcée par un processus physico-chimique. Diverses approches permettent d'amorcer le processus de formation des poussières dans un plasma. Nous présentons donc ici diverses techniques les plus souvent utilisées permettant d'obtenir des poussières dans un plasma.

### *1-2-2-a Injections directes de particules*

Pour observer des poussières dans un plasma, une première méthode consiste à injecter directement dans le plasma des particules formées antérieurement par d'autres procédés (synthèses liquides par exemple). Ce type de technique permet principalement d'étudier l'impact de poussières de morphologie et structure connues sur les processus d'entretien du plasma de façon expérimentale ou théorique [51]. Un exemple d'expérience est proposé dans [52]. Dans ce cas, des particules de 3,4  $\mu\text{m}$  ou 6,8  $\mu\text{m}$  de diamètre sont injectés dans une décharge radiofréquence et la croissance de poussières peut être observée selon les conditions expérimentales.

### *1-2-2-b Pulvérisation par plasma*

La pulvérisation consiste à accélérer les ions du plasma vers la cible pour pulvériser la matière par transfert de l'énergie cinétique. Les techniques de pulvérisation sont en général utilisées pour déposer des couches minces sur un substrat. La formation de poussières se produisant dans ce type de plasma se fait soit dans la phase gaz, suite à l'addition des atomes pulvérisés dans le plasma, soit à la surface de substrat par des processus de croissance. La composition de la cible peut être choisie en fonction des besoins et de la stœchiométrie du matériau finale désirée. En revanche, en cas de processus de formation dans la phase plasma, la composition du plasma pourra influencer la composition finale des nanoparticules [53].

Pour amorcer la pulvérisation par le plasma, les ions contenus dans le plasma doivent être accélérés vers la cible avec suffisamment d'énergie cinétique pour éjecter des atomes de la surface par transfert d'énergie. La nature du gaz utilisé pour le plasma est importante, car des ions plus lourds seront plus efficaces. L'utilisation d'une décharge capacitive avec une asymétrie des électrodes permet de générer une différence de potentiel pour accélérer les ions du plasma et pulvériser la cible qui constitue l'une des électrodes du système. La pulvérisation peut être aussi atteinte par l'utilisation d'un plasma de type magnétron. Dans ce cas, un champ

magnétique imposé par des aimants permanents permet de piéger les électrons autour des lignes magnétiques et augmenter l'ionisation du gaz. La densité des ions est ainsi augmentée en proximité de la cible et permet de pulvériser plus de matières [54,55]. De manière non exhaustive, l'utilisation des techniques de pulvérisation par décharge capacitive [56] ou par magnétron [57], permet de synthétiser des nanoparticules de carbone par pulvérisation d'une cible de graphite ou de nanoparticules métalliques comme le cuivre, l'aluminium ou le zinc.

### 1-2-2-c Plasmas réactifs

Une dernière méthode largement utilisée pour la formation de poussières est basée sur les processus de déposition chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD). Elle consiste à injecter un précurseur moléculaire dans le plasma où il sera décomposé. Le plasma ainsi formé contient des ions issus de ces espèces moléculaires permettant la formation et la croissance des poussières dans le plasma. Les précurseurs les plus utilisés sont le silane ( $\text{SiH}_4$ ) pour la production de nanoparticules de silicium [58,59], l'acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) [34,60,61] et le méthane ( $\text{CH}_4$ ) [62,63] pour la formation de particules carbonées. Des exemples des poussières obtenues observées par microscopie électronique sont reportés dans la figure 1-5. Le cas du méthane peut nécessiter l'injection d'acétylène pour initier la formation des poussières [62]. D'autres précurseurs, comme l'hexamethyldisiloxane (HMDSO,  $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$ ) ou le tetraethoxysilane (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), peuvent être utilisés pour remplacer le silane dans des procédés de dépôt de films d'oxyde de silicium dans des plasmas d'oxygène [64]. L'HMDSO présente l'avantage d'être moins toxique et demande un équipement plus simple pour son utilisation. La formation de poussière a aussi été observée avec ce précurseur [65–68].

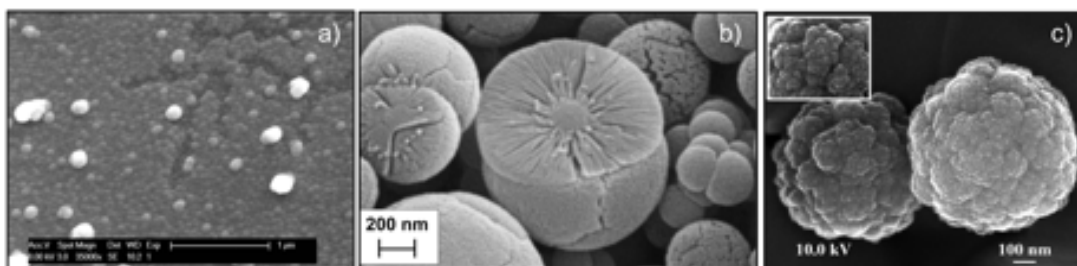
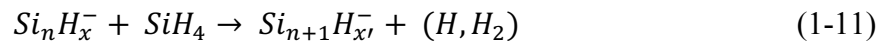


Figure 1-5 : Exemple extrait de la littérature de clichés par microscopie électronique à balayage réalisé sur des poussières issues de plasma contenant (a) du silane[59], (b) du méthane enrichi d'azote[63] ou (c) de l'acétylène[60].

Ce type de procédé repose sur un processus de nucléation à l'intérieur du plasma. Différents modèles ont été proposés en fonction des précurseurs, mais il est généralement admis

que la formation de germes dans le plasma se fait par un processus de polymérisation à partir d'anions. Un possible mécanisme pour le silane est présenté à titre d'exemple dans l'équation 1-11 [69,70].



La formation de poussières par injection de précurseur n'est pas toujours homogène. C'est-à-dire que la formation des anions amorçant la formation des poussières peut être liée à une chimie de désorption des espèces des parois du réacteur. Les processus de croissance et l'impact de la formation des poussières sur le plasma seront discutés dans la section suivante.

### 1-2-3 Interactions poussières plasma

Quelle que soit la méthode d'apport des précurseurs dans le plasma, la formation des poussières a nécessairement un impact sur les processus physico-chimiques se produisant dans le plasma. Dans les paragraphes suivants, nous faisons un retour sur les différents modèles et observations réalisées pendant la formation des poussières dans les plasmas.

#### *1-2-3-a Suivi et modèle de la formation des poussières*

Une technique largement répandue pour mettre en évidence la présence de particules dans la phase plasma est l'utilisation de la lumière, soit issue d'un laser, soit issue d'une source (lampe) de lumière blanche [61,65,71]. Cette technique permet de plus de donner une estimation (dont la précision dépend du contexte) de la taille des poussières observées en se basant sur la théorie de la diffusion de Mie et les équations de Rayleigh [53]. La spectroscopie d'émission optique permet d'analyser la lumière émise par le plasma suite au processus de désexcitation radiative (cf. équation 1-9) [72]. L'analyse de la composition du plasma peut se faire par spectroscopie infrarouge [73] ou par spectrométrie de masse [67].

La figure 1-6 issue de [73] est un exemple de suivi de la formation des poussières. Elle suit l'évolution d'un signal infrarouge à 4500 cm<sup>-1</sup> et permet de mettre en évidence les mécanismes de diffusion de la lumière par les poussières. On constate que le signal augmente progressivement jusqu'à un maximum avant de chuter vers des valeurs nulles.

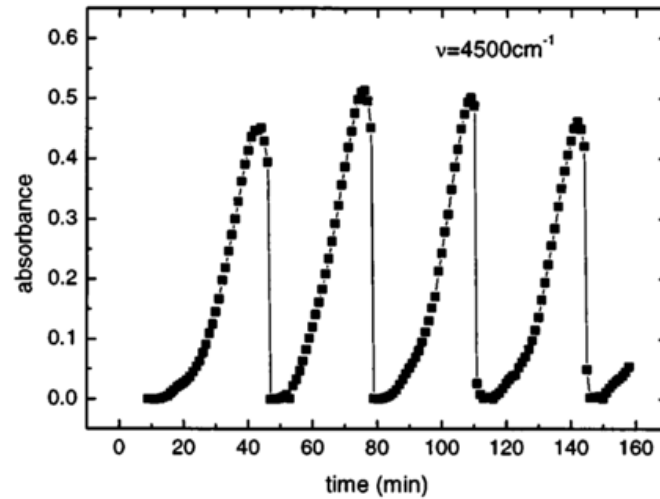


Figure 1-6 : Exemple de suivi de formation de poussières dans un plasma (capacitif RF, Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) par diffusion de l'infrarouge à 4500 cm<sup>-1</sup>. Ce nombre d'onde n'est pas impacté par des processus d'absorption du plasma. Le spectromètre est placé face à la source IR, l'absorbance est artificiellement augmentée par la dispersion de la lumière par les poussières. Figure issue de [73]

Le modèle de formation des poussières communément admis se déroule en quatre étapes présentées sur le schéma de la figure 1-7 [53,74] :

1. Formation d'agrégats (quelques atomes)
2. La nucléation et la formation de premiers germes.
3. Coagulation : les germes s'assemblent pour former de plus grosses espèces
4. Croissances des poussières par effets de collages d'ions et de radicaux

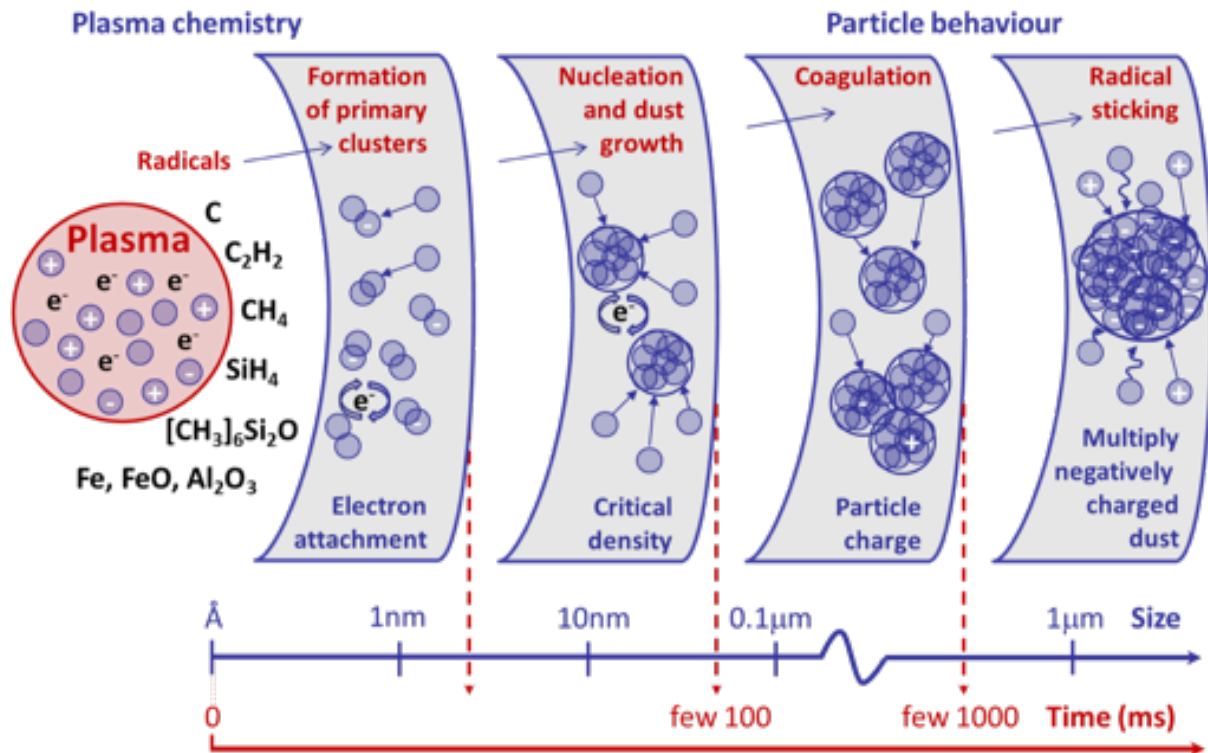


Figure 1-7 : Modèle de formation des poussières dans un plasma répartie en trois étapes : nucléation, coagulation et collage.

### 1-2-3-b Forces appliquées aux poussières

Lorsqu'un objet (c.-à-d. une poussière) est immergé dans un plasma, il subit instantanément un flux d'électrons et d'ions. Du fait de leur plus faible masse, les électrons sont plus mobiles que les ions. Le flux d'électrons sur la particule est donc plus important et la particule se charge négativement [75]. La charge des poussières a plusieurs conséquences sur les mécanismes de formation des poussières.

La charge des poussières permet des interactions électrostatiques que l'on retrouve dans les différentes étapes de croissance des poussières. Lors de la phase de coagulation, la taille des particules implique une charge électronique faible qui peut parfois être neutre, voire positive. Les particules sont attirées par les espèces plus négatives et une croissance rapide des espèces est observée accompagnée d'une diminution de leur densité [56,70]. À partir d'une certaine taille, les particules sont toutes chargées négativement, le processus de croissance est donc lié principalement à des effets de collages des ions positifs et des radicaux sur la particule chargée.

La charge des particules n'a pas seulement un effet sur les processus de croissance. Les forces électrostatiques (cf. équation 1-12) permettent de maintenir les poussières négativement chargées dans le plasma durant leur croissance par le potentiel plasma. La force appliquée est

proportionnelle au rayon de la poussière, car la charge  $Q_p$  est proportionnelle à la taille de la particule.

$$\vec{F}_e = Q_p \vec{E} \propto r \vec{E} \quad (1-12)$$

Sur la figure 1-6, on remarque que la formation de poussières se fait par cycle, c'est un résultat observé dans certaines expériences [62,65,73]. La fin du cycle (cf. figure 1-6) est abrupt comparé à la phase de croissance des poussières. Ceci indique qu'à partir d'une certaine taille les forces électrostatiques ne suffisent plus à maintenir les poussières dans le plasma. Deux forces entrent en compétition avec la force électrostatique. La gravité (cf. équation 1-13) et la force d'entraînement par les ions (cf. équation 1-14). La gravité résulte de l'attraction terrestre et est liée à la densité et au rayon des particules :

$$\vec{F}_G = \frac{4}{3} \pi \rho r^3 \vec{g} \quad (1-13)$$

La force d'entraînement des ions résulte de l'interaction entre les ions et les poussières. Comme la force électrostatique, la force d'entraînement des ions est dirigée selon le champ électrique, mais dans la direction opposée à la force électrostatique. La force d'entraînement des ions est proportionnelle au carré du rayon des poussières [56,75] :

$$\vec{F}_i \propto -r^2 \vec{E} \quad (1-14)$$

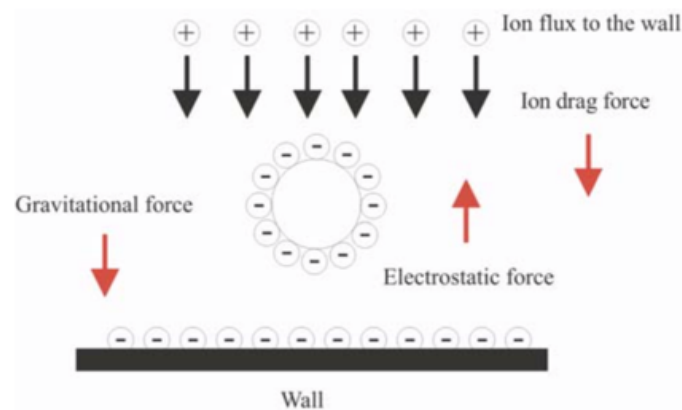


Figure 1-8 : Schéma représentant les principales forces appliquées à une particule chargée négativement dans un plasma. [75]



La présence des poussières dans le plasma est donc liée au bilan de ces principales forces appliquées aux poussières (cf. figure 1-8). À partir d'une certaine taille, la force électrostatique de répulsion est dominée par la force d'entraînement des ions et par celle de la gravité. Les poussières quittent le plasma et ne sont plus observées. Du fait, de cette compétition entre les forces appliquée aux particules, une zone sans poussières appelée vide peut se former durant la croissance des poussières et être observée par différentes techniques d'imagerie [56,65,72].

### *1-2-3-c Évolution de la réponse du plasma suite à la présence des poussières*

Durant le processus de formation des poussières, le plasma évolue et des effets peuvent être observés sur les paramètres plasma. Lorsque les particules se chargent en électrons le bilan de neutralité, du plasma (cf. équation 1-2) est modifié et s'écrit [75] :

$$n_e e + n_{i-e} + n_p Z e = \sum_z n_z Z e \quad (1-15)$$

Le nouveau terme  $n_p Z e$  traduit le nombre de charges négatives captées par les poussières. Ce sont autant d'électrons qui ne sont plus libres de se déplacer dans le plasma. La densité électronique du plasma diminue en présence des poussières. En conséquence, la température électronique augmente pendant la formation des poussières [76,77] pour augmenter l'ionisation et ainsi compenser les pertes d'électrons. Ceci induit une augmentation de la population des états excités et de ce fait de l'émission dans le plasma.

Suite à ces événements, le régime d'entretien du plasma se trouve modifié. De manière générale, dans les plasmas RF capacitifs, on appelle le régime d'entretien du plasma  $\alpha$  lorsque le plasma est approvisionné en électrons par l'ionisation des espèces présentes dans le gaz pour contrebalancer les pertes des espèces chargées aux parois suite à leur diffusion. Pour des puissances plus élevées injectées dans le plasma, l'entretien du plasma subit une transition abrupte vers un régime d'entretien  $\gamma$  dominé par l'émission d'électrons secondaires à partir des électrodes. Cette transition  $\alpha$ - $\gamma$  est accompagnée par une augmentation de la luminosité du plasma. En présence de poussières, la perte des électrons à leur surface est plus importante que celle aux parois. En conséquence, le plasma devient plus lumineux. Par analogie au régime  $\gamma$  on appelle le régime dominé par les pertes des électrons à la surface des poussières le régime  $\gamma'$ . La transition  $\alpha$ - $\gamma'$  a lieu dans les plasmas poussiéreux au moment de la coagulation des poussières [67,70,78].

## 1-3 Plasmas poussiéreux et poussières cosmiques

### 1-3-1 Projets

Nous avons pu voir l'intérêt de comprendre la formation des poussières à la fois en physique des plasmas et en astrophysique. Dans les deux domaines, des processus de nucléation et de croissance amènent à la formation de poussières dans la phase gaz. Dans les deux cas, la composition du gaz joue un rôle déterminant sur les poussières et leur formation. Le projet 3PCkeys financé par le réseau thématique de recherche avancée Sciences et Technologies pour l'Aéronautique et l'Espace (RTRA STAE) a permis de réunir ces deux disciplines sur le campus toulousain dans une approche originale de la compréhension des réseaux chimiques impliqués dans la formation des poussières. Ce projet a permis la mise en commun de dispositifs plasma (réacteurs) au LAPLACE et d'astrophysique de laboratoire à l'IRAP (plateforme Nanograins). Il a ainsi permis d'ouvrir la voie pour ce projet de thèse.

Cette thèse s'inscrit dans le projet ERC Synergy : NANOCOSMOS [79]. Il s'agit d'un projet européen qui implique trois responsables, deux au CSIC à Madrid (Jose Cernicharo et Jose-Angel Martín Gago) et une au CNRS à Toulouse (Christine Joblin). Il a pour objectif principal de comprendre la formation des poussières d'étoiles en combinant observations astronomiques en particulier avec l'interféromètre ALMA, simulations et expériences d'astrophysique de laboratoire. Les acteurs de ce projet proviennent de disciplines variées. De façon non exhaustive, on y retrouve, des astrophysiciens, des physiciens des plasmas, des physiciens des surfaces et des physico-chimistes moléculaires. Un des apports majeurs de ce projet est le développement de nouveaux dispositifs d'astrophysique de laboratoire. Il s'agit de :

- la *Stardust Machine* (Madrid) pour la simulation de la formation des poussières dans les enveloppes d'étoiles évoluées [57],
- GACELA (Madrid), chambre de simulation équipée de récepteurs millimétriques de radioastronomie pour l'analyse de réactions en phase gazeuse [80].
- PIRENEA 2 (Toulouse), dispositif de pièges à ions cryogéniques pour l'étude des interactions gaz-grains dans les conditions du milieu interstellaire [81].
- AROMA (Toulouse), pour l'analyse de la composition moléculaire des analogues de poussières cosmiques.[11] Ce dispositif a été utilisé dans le cadre de cette thèse.

### 1-3-2 Objectifs de la thèse

Dans cette thèse, nous nous intéresserons à la formation de poussières en présence d'atomes et de petits fragments moléculaires produits par décomposition dans un plasma capacitif RF de la molécule d'HMDSO ( $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$ ) contenant les éléments C, Si, O et H d'intérêt astrophysique. L'objectif du travail est de comprendre comment la composition du gaz affecte l'efficacité de formation des poussières et leur nature. Compte tenu des différences entre les conditions physiques d'un réacteur plasma (champ électrique, parois, pression, etc.) et l'enveloppe des étoiles évoluées, il ne s'agira pas de faire une analogie directe qui consisterait à transposer ces mécanismes à ceux ayant lieu dans les milieux astrophysiques. En revanche, nos études pourront servir de base à la compréhension du rôle du rapport C/O et des métaux sur la formation des poussières pour des conditions hors équilibre thermodynamique. Dans le cadre de cette thèse le métal considéré est l'argent pour des raisons de compatibilité avec d'autres études menées sur le réacteur plasma.

Dans un premier temps, nous présenterons le réacteur plasma utilisé ainsi que l'ensemble des dispositifs utilisés pour caractériser les poussières formées (Chapitre 2). Nous étudierons ensuite la formation des poussières dans ce type de réacteur et caractériserons leur morphologie et leur composition (Chapitre 3). Cela nous permettra de définir des conditions initiales de formation des poussières. À partir de ces conditions initiales, nous nous intéresserons au rôle du rapport C/O dans la formation des poussières (Chapitre 4). Nous terminerons par l'étude de l'impact d'un métal, l'argent, dans le plasma et sur les poussières formées (Chapitre 5) et apporterons, grâce à une analyse moléculaire, des considérations sur les processus physico-chimiques associés à la formation des poussières (Chapitre 6).





## Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Ce travail de thèse implique un certain nombre de techniques expérimentales dont la présentation est regroupée dans ce chapitre. Pour plus de clarté, les différentes techniques présentées seront éventuellement illustrées d'exemples simples issus des expériences menées dans cette thèse.

### 2-1 Présentation du réacteur plasma froid

La synthèse des analogues de poussières cosmiques a été réalisée au Laboratoire PLASMA et Conversion d'Énergie (LAPLACE) à Toulouse. Le dispositif est un réacteur plasma froid générant une décharge radiofréquence (RF) à couplage capacitif entretenue à basse pression du gaz (entre 0,05 mbar et 0,06 mbar) et d'une asymétrie axiale entre les deux électrodes. Il a été développé par Despax et al [82]. La formation de poussières y a déjà été observée [65,67]. Le dispositif expérimental est présenté dans la figure 2-1. Sa spécificité est de pouvoir utiliser deux procédés simultanément ou de façon séparée : un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) et un dépôt physique par phase vapeur (PVD). Ceci permet un large choix et contrôle de la composition du gaz (type de précurseur utilisé) lors de la synthèse des poussières.

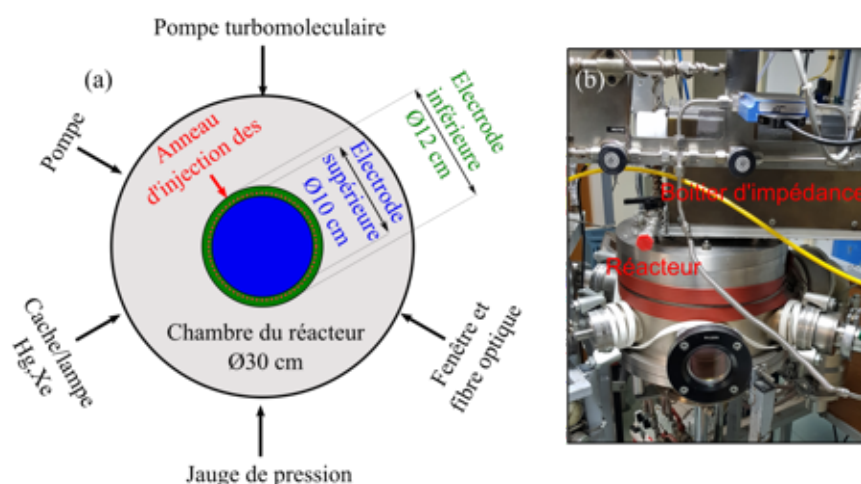


Figure 2-1 : (a) Vue schématique (du dessus) de la configuration du réacteur plasma et (b) photographie détaillée du réacteur.

Le réacteur est composé d'une chambre en inox de 30 cm de diamètre contenant deux électrodes superposées et séparées par un espace de 3,5 cm. Les diamètres des électrodes sont

de 12 cm pour l'inférieure et 10 cm pour la supérieure. Les parois du réacteur ainsi que l'électrode inférieure sont reliées à la masse. L'électrode du haut, isolée des parois du réacteur, est reliée à un générateur radiofréquence (Sairem, 13,56 MHz). La jonction est réalisée par l'intermédiaire d'un boîtier d'accord d'impédance. L'accord d'impédance se fait manuellement.

L'enceinte du réacteur est équipée de 6 ports auxquels peuvent être connectés différents dispositifs (cf figure 2-1<sup>1</sup>). Une combinaison pompe turbo moléculaire/pompe primaire (Oerlikon Leybold Vacuum) est connectée à un de ces ports. La pompe primaire est directement reliée à un deuxième port. Le choix entre les deux configurations se fait à l'aide de deux vannes pompe/réacteur. La première configuration est utilisée pour obtenir un vide secondaire ( $p = 1,33 \times 10^{-6}$  mbar) avant les expériences, ce qui garantit les mêmes conditions initiales. Le vide secondaire dans le réacteur est contrôlé par une jauge de pression (6e port). La pression du gaz dans l'enceinte lors des expériences est mesurée à l'aide d'une jauge Baratron MKS monté sur le quatrième port. Le troisième port permet d'accueillir une lampe Hg/Xe ou un cache qui protège les substrats positionnés sur l'électrode basse tant que les conditions de collecte de poussières ne sont pas atteintes. Le cache peut être manipulé de l'extérieur du réacteur. Le cinquième port est une fenêtre en quartz permettant de connecter un spectromètre optique.

Le mélange des gaz se fait en amont du réacteur avant d'être injecté de façon homogène dans l'enceinte à l'aide d'un anneau d'injection (cf. figure 2-1). Afin de travailler dans des milieux gazeux différents nous avons fait varier la composition de la phase gaz, plusieurs gaz ont été injectés dans le réacteur.

Le gaz vecteur utilisé est de l'argon (AirLiquid, ALPHAGAZ<sup>TM</sup> 2, pureté : 99,9995 %). L'injection est réalisée à l'aide d'un contrôleur de flux (Tylan ® 260 series). La valeur est choisie en pourcentage du flux maximum accepté par le contrôleur : 7 sccm (sccm pour standard cubic centimeter per minute) d'argon. Sauf cas spécifique, le flux d'injection est maintenu à 2,8 sccm. La pression d'argon obtenue dans l'enceinte, sous pompage primaire, est de 0,053 mbar.

---

<sup>1</sup> Le 6eme port n'est pas représenté sur figure 2-1, il constitue une arrivée de gaz non utilisé dans cette thèse.

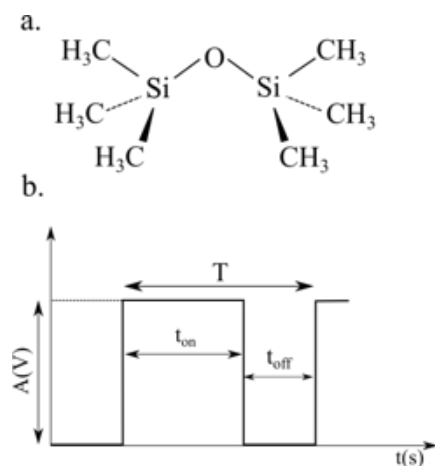


Figure 2-2 : a) Représentation de Cram de la molécule d'HMDSO et b) représentation schématique du pulse utilisé pour contrôler l'injection d'HMDSO

L'utilisation du plasma permet d'induire des réactions chimiques qui autrement ne peuvent pas se produire. Pour ce faire, un précurseur est utilisé pour amorcer ces réactions. L'hexamethyldisiloxane (HMDSO,  $C_6H_{18}Si_2O$ , figure 2-2 a) a été choisi comme précurseur, car disponible et utilisé sur d'autres procédés plasma [47,83]. Il a de plus l'intérêt d'être facile d'usage par rapport à d'autres précurseurs et ne présente pas des risques toxiques lors d'utilisation. Enfin, sa composition contient les éléments de base pour la formation de poussières dans les enveloppes d'étoiles évoluées (Silicates — Si et O — et grains carbonés — C et H). La formation de poussière a déjà été observée lors de son utilisation dans différents types de plasmas [65–67,84]. En revanche, des générations successives de poussières ne sont pas obtenues qu'après injection pulsée du précurseur [65].

L'hexamethyldisiloxane (HMDSO) utilisé provient de Sigma Aldrich (pureté > 99,5 %) sous forme liquide. Celui-ci est chauffé et passé sous forme gazeuse pour être ajouté au mélange de gaz. Pour éviter la condensation du gaz réactif sur les parois, la ligne d'injection et les parois du réacteur sont maintenues à 40 °C à l'aide des cordons chauffants. L'injection dans la phase plasma se fait par l'anneau d'injection. La spécificité du système utilisé est qu'il permet une injection pulsée de l'hexamethyldisiloxane à l'aide d'un contrôleur de flux (OMICRON) couplé à un générateur de pulses basses fréquences (AGILENT). Le pulse est défini par une période  $T = t_{on} + t_{off}$  où  $t_{on}$  correspond au temps où l'HMDSO est injecté (cf. figure 2-2 b). L'amplitude de pulse  $A(V)$  définit l'ouverture du débitmètre, c'est-à-dire  $A = 1 V$  permet l'injection de 0,4 sccm d'HMDSO. Donc, le flux injecté durant  $t_{on}$  est déterminé par la relation  $F_{on} = 0,4 \times A$ . Ces paramètres sont définis pour chaque condition. Pour simplifier la lecture des résultats, deux valeurs ont été définies : le rapport cyclique  $R_c(\%) = \frac{t_{on}}{T} \times 100$  et le flux moyen :  $F_{HMDSO} = F_{on} \times \frac{t_{on}}{T}$ .



Afin d'étudier l'impact du rapport C/O, de l'oxygène a été ajouté dans la phase gaz du plasma sous forme de dioxygène (O<sub>2</sub>). Le principe d'injection est similaire à celui de l'argon sur une deuxième ligne. Le gaz provient d'une bouteille (AirLiquid, ALPHAGAZ™ 2, pureté : 99,9995 %). L'injection est réalisée à l'aide d'un contrôleur de flux (Tylan ® 260 series, maximum : 5 sccm O<sub>2</sub>).

Un descriptif du protocole expérimental suivi pour la collecte des échantillons est présenté dans l'annexe A.

## **2-2 Caractérisation des processus *in situ* du plasma**

### **2-2-1 Tension d'autopolarisation et pulvérisation cathodique**

Les électrons étant plus légers que les ions dans le plasma, leur fréquence d'oscillation peut suivre celle du signal RF appliqué. De ce fait, les électrons quittent le plasma et atteignent rapidement les électrodes qui se chargent négativement. La présence d'une capacité connectée à l'électrode excitatrice permet d'empêcher un retour des électrons vers le générateur et une différence de tension apparaît entre l'électrode et le plasma. Les ions du fait de leur masse ne sont pas impactés par l'évolution du signal RF, mais sont soumis à cette tension d'autopolarisation (V<sub>DC</sub>). Respectant le principe de quasi-neutralité il se forme une gaine ionique autour des électrodes par accumulation des ions positifs qui compensent la charge négative. La valeur de la tension d'autopolarisation est accentuée par la forme asymétrique du plasma, car la relation entre les valeurs de tension des deux gaines s'écrit :

$$\frac{V_{g1}}{V_{g2}} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^m \quad (2-1)$$

La tension à l'électrode plus petite, qui dans notre configuration est également l'électrode excitatrice, est donc fortement négative. Le plasma est stable lorsque la tension d'autopolarisation empêche que la tension de l'électrode excitatrice (composée de la tension d'autopolarisation et de la tension alternative appliquée par le générateur RF) dépasse le potentiel du plasma. De ce fait, plus la puissance du générateur est élevée, plus l'amplitude de la tension RF est élevée et plus la compensation par la tension d'autopolarisation doit être élevée. Dans notre cas, la mesure de la tension d'autopolarisation est réalisée à l'aide d'un voltmètre situé entre le boîtier d'impédance et le plasma. Plus la puissance appliquée par le

générateur est élevée, plus la tension d'autopolarisation est négative. (cf. figure 2-3.) Un bon accord d'impédance avec le générateur se traduit par un maximum de la valeur de la tension d'autopolarisation, car dans ce cas, l'énergie perdue par le circuit ou réflexion est minimum et plus de puissance est absorbée par le plasma. Deux capacités ajustables permettent respectivement un réglage grossier et fin de l'impédance afin d'optimiser cette valeur.

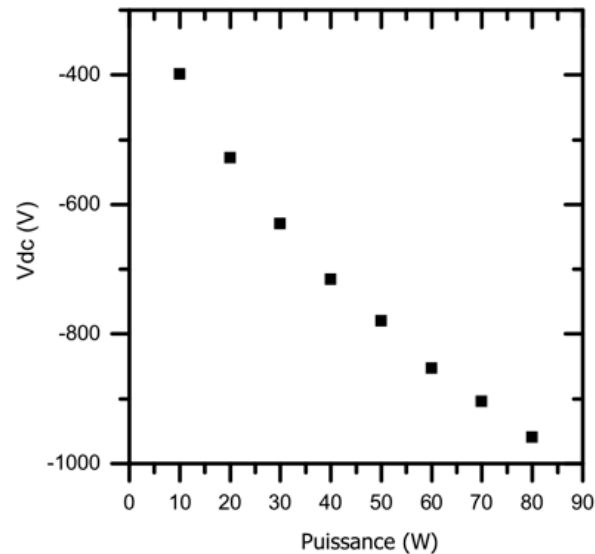


Figure 2-3 : Évolution de la tension d'autopolarisation avec la puissance appliquée par le générateur dans le cas d'une décharge d'argon pur.

Afin d'avoir la possibilité d'incorporer des métaux dans la phase gaz, une cible métallique est fixée sur l'électrode excitatrice. La forte différence de potentiel entre les deux électrodes permet d'accélérer les ions d'argons présents dans la phase plasma afin de bombarder la cible fixée sur l'électrode excitatrice. Dans notre expérience, la cible est une cible d'argent. La dissipation d'énergie des ions à la surface de la cible permet la pulvérisation d'argent dans la phase gaz. Le rendement de la pulvérisation est défini par [55,85] :

$$Y = \frac{3}{4\pi^2} \times \gamma \times \frac{4m_c m_i}{(m_c + m_i)^2} \times \frac{E}{E_0} \quad (2-2)$$

Avec :

E : énergie des ions incidents et E<sub>0</sub> : énergie de sublimation du matériau

γ : facteur géométrique compris entre 0 et 1

m<sub>c</sub> : masse des atomes de la cible (argent)

$m_i$  : masse des ions incidents (argon)

L'énergie des ions est corrélée à la tension d'autopolarisation, elle-même liée à la puissance injectée dans le réacteur. Selon les conditions désirées, nous avons donc la possibilité de contrôler qualitativement le flux d'argent en fonction de la puissance.

### 2-2-2 La spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique (OES, pour Optical Emission Spectroscopy) est l'outil principal dans l'analyse du plasma dans le cadre de cette thèse, car elle donne des informations sur le comportement du plasma et peut facilement être mise en œuvre. Le principe repose sur la collecte des rayonnements caractéristiques des transitions électroniques au sein des atomes ou molécules du plasma. Lors du passage d'un état excité initial (k) d'un élément à un état d'énergie inférieure final (f) par un phénomène radiatif, la fréquence du rayonnement est définie par la relation :

$$h\nu_{kf} = \Delta E \quad (2-3)$$

Avec :

$h$  : la constante de Planck ( $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$  J.s)

$\nu_{kf}$  : la fréquence correspondant au rapport de la célérité de la lumière dans le vide sur la longueur d'onde d'émission  $\nu = \frac{c}{\lambda_{kf}}$

$\Delta E$  : la différence d'énergie entre le niveau excité initial i et le niveau après radiation f.

Les bandes d'émissions obtenues sont spécifiques aux éléments présents dans la phase gaz. L'intensité des bandes dépend du nombre de transitions radiatives ayant lieu durant le processus plasma et s'exprime par unité de temps, de volume et d'angle solide [86] :

$$I_\lambda \approx \frac{1}{4\pi} n_k h\nu_{kf} A_{kf} \quad (2-4)$$

Avec :

$A_{kf}$  : la probabilité d'émission d'un photon (coefficient d'Einstein)

$n_k$  : la densité d'état excité à l'état initial

Cette information permet notamment de remonter à la température électronique ( $T_e$ ) et de la densité électronique ( $n_e$ ) du plasma. L'étude de l'intensité, de la position des bandes permet ainsi de déterminer la composition du plasma et d'en déterminer ces paramètres.

Pour effectuer la spectroscopie d'émission optique, une fibre optique est connectée à un hublot du réacteur plasma (cf figure 2-1). Elle permet de collecter l'émission lumineuse du plasma. L'analyse se fait à l'aide d'un spectromètre d'émission optique PRINCETON Acton Advanced 2500 A analyser. Le choix des paramètres permet de jouer sur le temps d'acquisition et la gamme spectrale étudiée. Sauf mention contraire dans cette thèse, la gamme spectrale est définie entre 520 nm et 560 nm avec un temps d'acquisition de 25 ms avec une résolution de 0,05 nm. Un background est toujours enregistré avant d'allumer le plasma et est directement soustrait des spectres enregistrés.

Un deuxième spectromètre a été utilisé (AvaSpec 3648, Avantes Inc.) pour enregistrer des spectres de 200 à 700 nm (résolution 0,3 nm), de 500 à 700 nm et de 700 à 900 nm (résolution 0,1 nm).

Un spectre du plasma avant injection d'hexamethyldisiloxane est présenté sur la figure 2-4. Les raies observées correspondent aux transitions électroniques des atomes d'argon. La raie la plus intense se situe à 549,6 nm et correspond à la transition du niveau  $3s^23p^5(^2P^0_{3/2})6d$  (notation de Paschen) au niveau  $3s^23p^5(^2P^0_{3/2})4d$  de l'argon [87]. Un signal correspondant aux raies d'argent est aussi observable (cf. figure 2-4). La principale raie se situe à 546,5 nm et correspond à la transition du niveau  $4d^{10}5d^2D_{5/2}$  au niveau  $4d^{10}5p^2D_{5/2}$  [87]. Ce signal est dû à la pulvérisation cathodique d'une cible d'argent sur l'électrode RF qui injecte des atomes d'argent dans la phase gaz. La technique de spectroscopie d'émission optique permet donc de connaître quels sont les éléments ou les molécules présents dans le plasma grâce à leurs signatures spectrales.

Le système d'acquisition permet d'enregistrer des spectres à intervalles réguliers. Dans le cadre de cette thèse, l'intervalle est défini à 1 s. Ceci permet de suivre l'évolution du spectre ou des raies dans le temps. Cette technique est particulièrement utile pour observer l'évolution des paramètres plasma en fonction des changements opérés lors des conditions expérimentales propres à la formation des poussières.

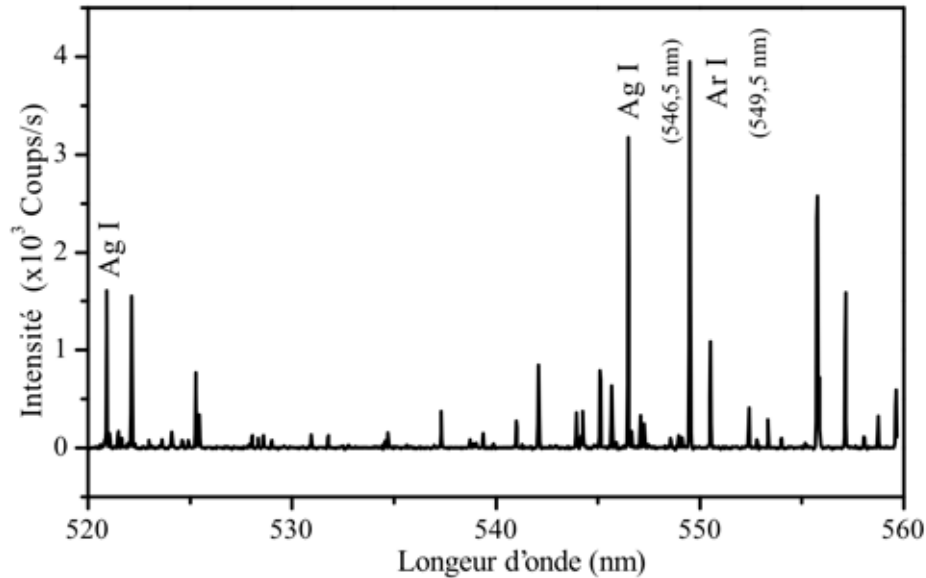


Figure 2-4 : Spectre optique d'émission du plasma d'argon ( $p = 0,053$  mbar,  $P = 30$  W). Deux raies d'argent sont observables et sont liées à la pulvérisation cathodique. Les autres raies correspondent aux émissions de l'argon. Les raies à 549,5 nm et 546,5 nm sont les deux raies principales utilisées dans cette thèse.

La spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps a été couplée avec un modèle collisionnel-radiatif de l'émission du plasma d'argon, décrit dans notre article [88], dans le but de déterminer les paramètres principaux du plasma, la densité électronique et la température électronique. Le modèle collisionnel-radiatif comprend 14 niveaux excités de l'argon, les 4 états d'énergie de la configuration orbitale  $3p^54s$  et les 10 états d'énergie de la configuration orbitale  $3p^54p$ . Les équations du bilan des états excités incluent le peuplement par collisions électroniques sur l'état fondamental (excitation directe) ou sur les états excités (excitation par étape), et par cascades radiatives à partir des niveaux supérieurs. Le dépeuplement d'un niveau se fait par ionisation, désexcitation vers les états inférieurs et l'état fondamental, transitions radiatives. L'auto-absorption pour les transitions radiatives vers l'état fondamental est aussi prise en compte dans le modèle. La présence d'HMDSO et de ces sous-produits dans le plasma est considérée à travers la fréquence de quenching des états métastables d'argon ( $E_{Ar^*} = 11,55$  eV) via l'ionisation Penning, en particulier du  $C_2H_2$  ( $E_{Ion(C_2H_2)} = 11,5$  eV), et du  $Si_2O(CH_3)_5$  ( $E_{Ion(HMDSO-15)} = 9,6$  eV). L'efficacité de ce dernier processus est d'autant plus grande que la différence entre l'énergie du métastable et le potentiel d'ionisation est faible [89]. La comparaison des intensités des raies d'argon enregistrées par la spectroscopie d'émission optique à celles obtenues par le modèle permet d'extraire les paramètres du plasma. La fréquence de quenching ainsi que la densité électronique et la température électronique sont des paramètres ajustables du modèle. Dans la gamme standard de variation de la densité

électronique ( $n_e = 10^8 - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ), de la température électronique ( $T_e = 0,1 - 10 \text{ eV}$ ) et celle de la fréquence de quenching ( $\nu_{\text{quenching}} = 10^3 - 10^6 \text{ Hz}$ ) pour les plasmas RF capacitifs, des solutions uniques conduisent à la minimisation des trois paramètres ajustables. La considération par le modèle collisionnel-radiatif d'un nombre élevé des états excités, en particulier des états métastables de l'argon et leur perte par l'ionisation Penning, permet d'obtenir une résolution en temps suffisante pour observer les phénomènes liés aux pulses d'injection de l'HMDSO et ceux de la formation des poussières dans le plasma.

La formation et le suivi des poussières ont déjà été montrés dans le contexte de ce réacteur à l'aide du spectromètre d'émission optique [65]. En général, la diffraction/diffusion de la lumière est une technique largement utilisée pour l'analyse de particules. Elle permet de mettre en évidence la présence de particules voire d'en établir la taille dans certains cas.

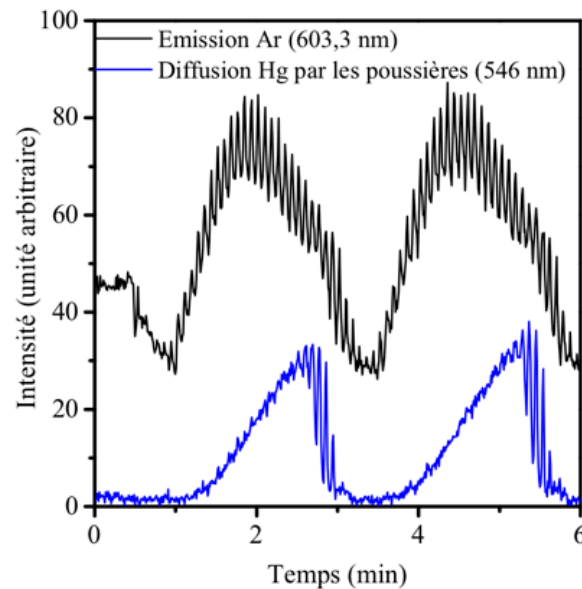


Figure 2-5 : Suivi temporel d'une raie émise par le plasma d'argon (603,3 nm) et d'une raie de mercure (546 nm) provenant de la lampe Hg/Xe et diffusée par les poussières. .

Dans le cadre de cette thèse, la lumière blanche à l'aide d'une lampe Hg/Xe est utilisée pour éclairer la chambre du réacteur. On suit ensuite l'intensité des raies à des longueurs d'onde spécifiques. La lampe est positionnée à une position de  $120^\circ$  par rapport à la position de la fibre optique (cf. figure 2-1). Les raies de la lampe ne peuvent être observées qu'en présence de particules diffusant des raies vers la fibre optique. La présence de poussière peut être mise en évidence en suivant, par exemple, les raies de mercure à 546 nm et 365 nm dans le temps (cf. figure 2-5). Cette apparition suit un phénomène cyclique indiquant la succession de plusieurs générations de poussières.

## **2-2-3 Analyse de la composition moléculaire *in situ***

La spectrométrie de masse permet de remonter à la composition moléculaire du plasma en donnant la masse des molécules ou ions qui le composent. Pour les mesures *in situ*, nous utilisons un spectromètre de masse (HAL EQP 1000, Hiden Analytical) qui est connecté au réacteur par le port utilisé usuellement pour le cache (cf. figure 2-1). Aucune collecte n'est donc réalisée en même temps que les mesures en spectrométrie de masse. Un orifice de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre sur la tête du spectromètre permet le prélèvement d'un échantillon résiduel du gaz. Dans notre étude nous analysons des espèces issues du plasma qui sont neutres. Une chambre d'ionisation équipée de deux filaments couverts d'oxyde d'iridium permet de les ioniser par impact électronique. L'énergie cinétique des électrons peut être réglée sur une gamme de 20 eV à 70 eV. Le spectromètre de masse est maintenu à un vide résiduel ( $8.10^{-7}$  mbar) lorsque le plasma est en fonctionnement. La séparation des ions est réalisée en fonction de leur rapport  $m/z$  à l'aide d'un triple filtre quadripolaire.

Ce spectromètre de masse permet d'enregistrer le signal sur une gamme  $m/z$  de 0 à 300 u. Cependant, le temps d'acquisition est élevé, car il faut scanner masse par masse. Il n'est donc pas possible de suivre l'évolution de l'ensemble du spectre durant l'injection de l'hexamethyldisiloxane et la formation des poussières. Un ensemble de spectres est donc enregistré puis moyenné afin de construire un spectre global des masses des molécules présentes dans la phase plasma. Une sélection est réalisée sur ces masses pour réaliser un suivi temporel avec une résolution suffisamment fine. Enfin étant donnée la méthode d'ionisation utilisée, les spectres sont enregistrés à plasma éteint afin d'évaluer la part de fragmentation induite par impact électronique sur les molécules parentes dans le spectromètre de masse.

## **2-3 Caractérisation morphologique des poussières par microscopie électronique**

### **2-3-1 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'accéder à une image en relief des échantillons observés. Cette technique est basée sur l'analyse des électrons secondaires émis lors de l'utilisation d'un faisceau d'électrons sur l'échantillon. Un balayage de l'échantillon par le faisceau permet de reconstruire l'image de l'échantillon à l'échelle nanométrique.

Les analyses MEB ont été réalisées au Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing (UMS 3623) à Toulouse. Le microscope principalement utilisé est un JEOL

JSM 7800F prime équipé d'une source à émission de champ de type Schottky. La résolution est de 0,8 nm. Il est de plus équipé d'un détecteur par analyse dispersive en énergie (EDS) (SDD X-Max 80mm<sup>2</sup> Oxford Instruments AZtecEnergy) permettant d'analyser la composition élémentaire de l'échantillon avec une résolution de 5 nm. Trois modes de détections sont principalement utilisés :

- UED : pour « upper electron detector », adapté pour l'analyse proche de l'échantillon à de faibles énergies d'accélération des électrons.
- LED : pour « lower electron detector » adapté pour des prises de vue plus éloignées de la surface de l'échantillon à des énergies d'accélération plus élevées.
- BSD : pour « back scattering electron detector ». Les éléments les plus lourds ressortent de façon plus intense permettant d'estimer la répartition des espèces sur l'image.

Un dernier mode « ADD » pour addition permet de combiner des images issues de différents modes. Le choix de ces modes dépend des observations des échantillons, pour chaque analyse, le mode utilisé est sélectionné en fonction du rendu permettant le mieux d'apprécier la morphologie de surface. Les éventuels biais induits par le choix des différents modes seront considérés comme minimales aux vues des différents paramètres observés (forme, taille, etc.).

Pour les échantillons étudiés dans cette thèse, la tension d'accélération appliquée varie entre 10 keV et 3 keV. De la tension d'accélération dépend la pénétration des électrons dans l'échantillon. Pour une analyse topologique, on privilégiera de faibles tensions.

Les images obtenues sont traitées informatiquement afin d'obtenir un meilleur contraste pour une meilleure lisibilité. Le logiciel Gatan est utilisé pour mesurer la taille des nanoparticules.

L'application d'un faisceau d'électrons peut causer la charge de l'échantillon si celui-ci est diélectrique. Cette charge doit être évacuée afin d'éviter la détérioration de l'échantillon par surchauffe. Pour ce faire les échantillons destinés à l'analyse MEB sont déposés sur un substrat de silicium dopé type n ( $5 \times 10^{19}$  à  $1,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  de phosphore —  $R = 0,001 \Omega \cdot \text{cm}$  à  $0,0001 \Omega \cdot \text{cm}$ ). La jonction entre l'échantillon et le support du MEB se fait à l'aide de laque d'argent conductrice. Enfin, si nécessaire, les échantillons peuvent être rendus conducteurs à l'aide d'un métalliseur Pt JEOL JFC-2300HR ou d'un système de pulvérisation cathodique et évaporation Carbone Leica EM ACE600. Ces trois étapes permettent d'obtenir une meilleure conductivité et de garantir l'évacuation de la charge.

Dans cette thèse, la technique d'analyse par microscopie électronique est aussi utilisée pour connaître l'épaisseur de l'échantillon. Les mesures sont réalisées en clivant un échantillon déposé sur du silicium pour observer une vue en coupe.



## **2-3-2 Microscopie électronique à transmission (MET)**

Comparés aux microscopes électroniques à balayage, les microscopes électroniques à transmission (MET) permettent une meilleure résolution (2,3 Å). Le faisceau d'électrons est analysé directement après son passage à travers l'échantillon. Le microscope utilisé dans cette thèse est un JEOL 2100 F équipé d'une source d'émission par effet de champ. La tension d'accélération est de 200 keV.

L'analyse de la composition de l'échantillon est possible par EDS à l'aide d'un SDD Bruker..

Une analyse de la cristallographie de l'échantillon est possible par diffraction des électrons.

L'acquisition des images est réalisée à l'aide d'une caméra CDD Gatan 794 1Kx1K

Les analyses MET ont été réalisées au Centre de Micro Caractérisation Raimond Castaing (UMS 3623) à Toulouse.

L'importance pour une analyse d'échantillon par MET est d'avoir un échantillon suffisamment fin pour que les électrons puissent passer au travers. Pour ce faire, l'échantillon plasma est déposé sur un substrat de silicium. L'ensemble est ensuite découpé en deux fragments qui seront ensuite collés l'un sur l'autre, dépôts en face à face. Une lamelle est ensuite découpée et amincie à l'aide d'un polisseur ionique (PIPS 691). L'analyse de nos échantillons est donc nécessairement réalisée en coupe. Les échantillons ont été préparés au Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing (UMS 3623).

## **2-4 Caractérisation de la composition en surface des poussières**

L'analyse de la composition par spectroscopie photoélectrique par rayons X donne des informations sur la composition ainsi que l'environnement chimique des éléments présents à la surface (5 à 10 nm) de l'échantillon. Son principe repose sur l'exposition de l'échantillon à des rayons X. Ils permettent d'ioniser les éléments présents en excitant les électrons des couches électroniques de cœur [90,91]. Le bilan énergétique de l'opération est représenté sur la figure 2-6.

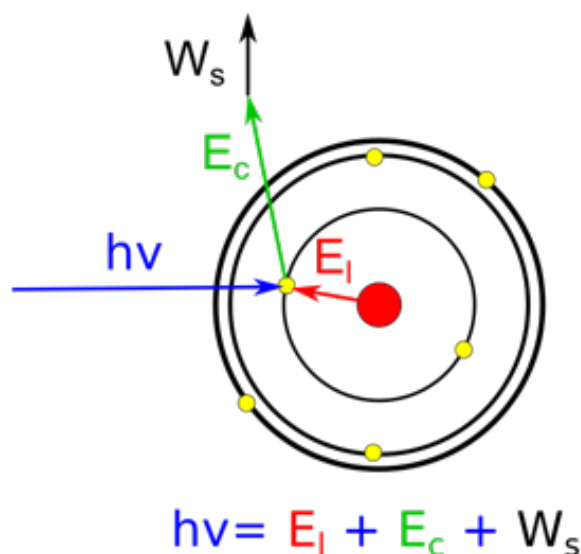


Figure 2-6 : Principe de fonctionnement de l'analyse XPS. Avec :  $h\nu$  : l'énergie du photon X,  $E_l$  : l'énergie de liaison de l'atome,  $E_c$  : l'énergie cinétique de l'électron émis,  $W_s$  : le travail de sortie du matériau par l'électron émis

Le spectromètre se base sur la mesure de l'énergie cinétique du photoélectron émis lors de cette ionisation. Comparée à l'énergie appliquée par les rayons X, elle permet de remonter à l'énergie de liaison de l'électron à son noyau. Les énergies de liaisons observées sont dépendantes des éléments. L'électronégativité des éléments adjacents influence les électrons des couches de valence diminuant ou augmentant l'énergie de liaisons des électrons de cœur en conséquence. À haute résolution, l'impact des éléments environnants sur cette énergie peut aussi être observé. La technique permet ainsi d'obtenir une vision générale de l'environnement chimique à la surface de l'échantillon.

En règle générale, le spectromètre est composé [90,91] :

- D'une source de rayon X : utilisé pour l'analyse des couches électroniques profondes. Ce type de source est en général composé d'une source d'électron (filament) qui bombarde une anode faite d'aluminium ou de magnésium. Ce bombardement provoque l'émission d'un photon des Al  $K\alpha$  à 1486,6 eV ou Mg  $K\alpha$  à 1253,6 eV. Le système peut être équipé d'un monochromateur pour s'affranchir de raies parasites.

- D'un analyseur : il s'agit d'un système d'électrode hémisphérique permettant de séparer les électrons en fonction de leur énergie cinétique.
- Un système de détection des électrons.

Deux spectromètres ont été utilisés au cours de cette thèse. Les premières analyses ont été réalisées au CIRIMAT (UMR 5085) à Toulouse. Des analyses complémentaires ont été réalisées au CSIC à Madrid.

Le premier spectromètre utilisé est un Thermo Scientific K-Alpha+ équipé d'une source Al K $\alpha$ . L'énergie utilisée pour réaliser une analyse générale est de 130 eV. Elle est de 30 eV pour une analyse à haute résolution. Le traitement des spectres a été réalisé à l'aide du logiciel Thermo Scientific<sup>™</sup> Advantage. Les corrections des lignes de bases pour les bandes en haute résolution ont été réalisées à l'aide de la méthode Shirley. La déconvolution des bandes a été réalisée à l'aide de courbes dont la forme est définie avec un rapport Lorentzienne sur Gaussienne de 30 %.

Le deuxième spectromètre utilisé fait partie de la Stardust machine, développée dans le cadre du projet NANOCOSMOS. Il est équipé d'une source Al K $\alpha$ (1486,6 eV). L'analyseur est un PHOIBOS 100 1D électrons/ions. 30 enregistrements sont effectués pour obtenir des spectres de survol. Les spectres ont été calibrés et analysés à l'aide du logiciel CasaXps.

## **2-5 Analyse de la structure chimique des échantillons**

La spectrométrie infrarouge permet une analyse non destructive des échantillons. Elle se base sur l'absorption du signal infrarouge dans les modes de vibration des liaisons chimiques qui peuvent être approximées par un système de ressorts harmoniques. Pour qu'il y ait absorption, il faut que l'interaction avec le rayonnement induise une variation du moment dipolaire de la molécule. Différents types de vibrations sont présentés sur la figure 2-7 dans le cadre de deux groupements liés à un atome tétravalent (deux liaisons sont considérées comme fixes par simplicité). Pour un même type de liaison, plusieurs bandes spectrales peuvent être observées. L'énergie de vibration dépend principalement du type de liaisons et des éléments ou groupes impliqués. L'évolution de la position des bandes d'un échantillon à l'autre peut de plus être une indication de l'évolution de l'environnement chimique ou de la structuration des liaisons impliquées. L'analyse de la signature spectrale obtenue permet donc d'estimer la composition chimique et la structure du matériau.

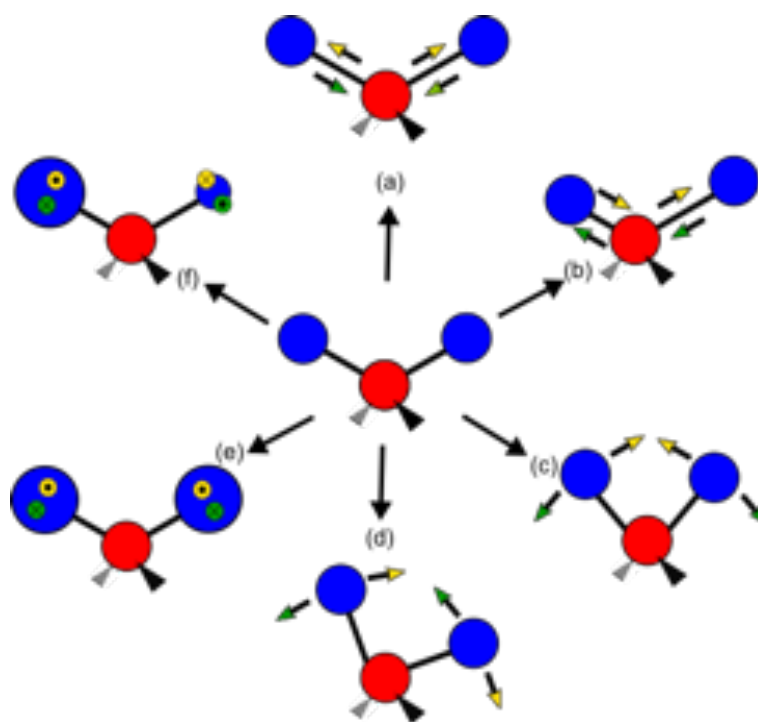


Figure 2-7 : Différents modes de vibration de deux groupes moléculaires (en bleu) par rapport à un atome tétravalent (Rouge, C ou Si). Les vecteurs verts et jaunes donnent les deux sens de vibrations possibles dans chaque mode : Élongation (a) symétrique et (b) antisymétrique, déformation plane (c) symétrique (ou cisaillement) (d) antisymétrique (ou rocking) et déformation hors plan (e) symétrique (wagging) et (f) antisymétrique (twisting).

Pour balayer la gamme spectrale, un spectromètre infrarouge en transmission à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisé. Il permet d'obtenir un spectre sur une large gamme spectrale dans un temps relativement court. Pour cela, le dispositif est équipé d'un interféromètre de Michelson en amont de l'échantillon permettant de varier la composition spectrale du signal infrarouge.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la plateforme Nanograins (IRAP/OMP) de caractérisation d'analogues de poussières cosmiques et plus spécifiquement le dispositif ESPOIRS (acronyme d'Études Spectroscopiques des Propriétés Optiques dans l'InfraRouge et Submillimétrique) qui permet d'étudier le spectre infrarouge d'analogues de grains interstellaires sous diverses conditions de pression et températures [37]. Le dispositif comprend un spectromètre Bruker VERTEX 70 V, équipé d'une lampe globar. Le spectromètre est maintenu sous un vide résiduel de 0,5 mbar. Les configurations utilisées varient selon les conditions d'analyse des échantillons. Pour une analyse de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ , la séparatrice est en KBr et les fenêtres en CsI. Pour une analyse de  $600$  à  $200\text{ cm}^{-1}$ , la séparatrice est changée pour une séparatrice en Si. Les échantillons sont placés dans le spectromètre à l'aide d'un porte-

échantillons et analysés avec une acquisition allant de 256 à 1024 balayages selon les échantillons.

Les substrats sélectionnés sont des carrés de silicium intrinsèque de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, relativement transparents à la lumière infrarouge. Pour chaque analyse, un spectre de référence du silicium seul est utilisé afin de s'affranchir du signal issu du substrat.

Une des spécificités du dispositif ESPOIRS est la possibilité d'étudier l'évolution des spectres infrarouges en fonction de la température. Cette technique permet d'obtenir des informations supplémentaires sur la structure et l'éventuelle composition du matériau. Pour ce faire, une cellule environnementale, haute pression/haute température, développée par Specac a été achetée dans le cadre du projet Nanocosmos et connectée au spectromètre Brucker. Les fenêtres utilisées sont en KBr montées avec un joint en silicone. La cellule est pompée à l'aide d'une pompe turbomoléculaire. La pression dans la cellule est de  $10^{-5}$  mbar à température ambiante. Nous avons pu établir une valeur limite d'utilisation en température à 500 °C qui est plus basse que la valeur de 800 °C donnée par le constructeur. Néanmoins, dans notre cas, la cellule est utilisée sous vide et la chaleur ne peut donc pas être évacuée efficacement ce qui amène une surchauffe des joints et fenêtres en KBr.

L'échantillon est maintenu à l'intérieur de la cellule par deux anneaux de métal vissés dans le corps chauffant. Des substrats de silicium intrinsèque de formes rondes ( $13 \pm 0,3$  mm) et d'épaisseur  $525 \pm 25$   $\mu\text{m}$  (Sil'tronix) sont utilisés. Leur forme permet d'épouser celle des anneaux de serrage et ainsi d'optimiser la surface d'échange thermique entre les éléments thermiques et le substrat.

## **2-6 Analyse de la composition moléculaire**

Un spectromètre de masse dédié à l'analyse de la composition moléculaire d'échantillons complexes, tels que des analogues de poussières cosmiques, a été développé dans le cadre du projet NANOCOSMOS : le dispositif AROMA (pour « Astrochemistry Research of Organics with Molecular Analyzer »). Il permet une résolution en masse de l'ordre de 0,03 u. Le spectromètre se décompose en un ensemble d'éléments présentés sur la figure 2-8. Une description complète est disponible dans l'article [11].

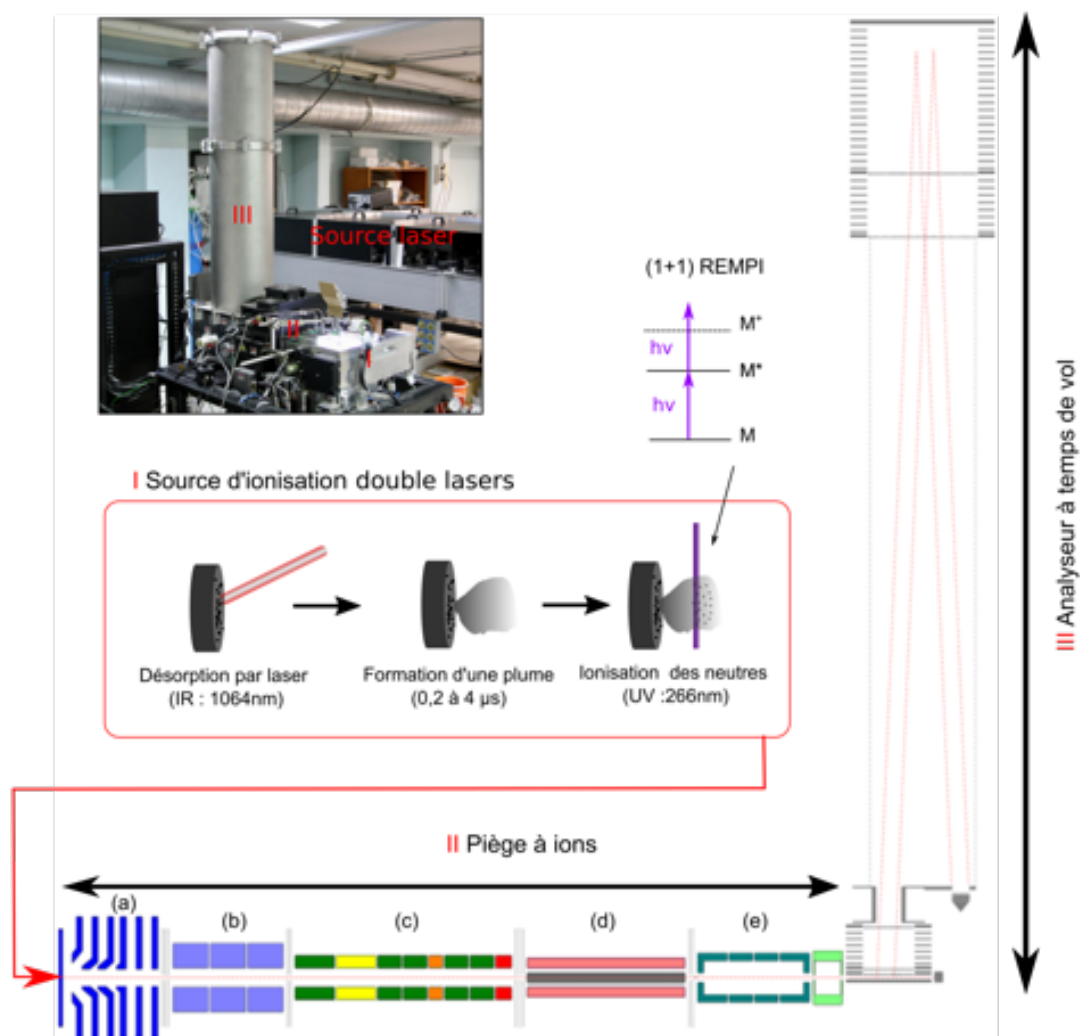


Figure 2-8 : Schéma de principe du dispositif AROMA. (a) Lentille haute tension. (b) Octapole. (c) Quadripôle linéaire segmenté. (d) Hexapôle. (e) Lentilles ioniques. Se référer au texte pour plus d'information[11,92].

L'analyse par spectrométrie de masse utilisée repose sur la technique L2MS dans laquelle les ions sont produits par désorption et ionisation laser en deux étapes. Les échantillons étudiés sont placés verticalement dans une chambre sous vide ( $10^{-6}$  mbar), sur un porte-échantillon en inox. Un premier tir laser (largeur du pulse = 5 ns), infrarouge (Nd : YAG, 1064 nm), sur un spot de  $300 \mu\text{m}$  de diamètre, provoque la formation d'une plume contenant des espèces neutres durant un laps de temps de 0,2 à 4  $\mu\text{s}$ . Dans cette plage de temps, un tir de laser UV (Nd : YAG,  $4 \omega$ , 266 nm) parallèle à l'échantillon vient ioniser les neutres contenus dans la plume. Les énergies des lasers sont de l'ordre de 100-200  $\mu\text{J}$  (IR) et 5 mJ (UV). La désorption laser se fait par un échauffement rapide de la surface de l'ordre de  $10^8 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  ce qui permet de favoriser une désorption minimisant la fragmentation des molécules. Le processus d'ionisation se fait par résonance multiphoton (1+1) (REMPI : *Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization*). C'est-à-dire qu'un premier photon du laser permet de placer la

molécule dans un état intermédiaire. La molécule excitée est ionisée par l'absorption d'un deuxième photon. Ce type d'ionisation et la longueur d'onde choisie sont particulièrement adaptés à l'analyse des molécules possédant un centre aromatique. De plus, le laser infrarouge en fonction de son intensité peut aussi permettre de désorber et ioniser directement certaines espèces. On parle dans ce cas de désorption et ionisation par laser (LDI). Les ions ainsi obtenus sont guidés dans le piège à ions octapolaire à l'aide de lentilles à haute tension. Ce piège radiofréquence (RF) permet de maximiser la collection des ions et de les focaliser pour être injectés dans le piège à ions quadripolaire linéaire segmenté (C).

Dans ce quadripôle segmenté, les ions sont piégés et peuvent être isolés. Les paramètres de piégeage définissent une plage de masse pouvant être analysée typiquement : 0 à 100 u, 100 à 400 u et de 400 à 600 u (la limite entre les domaines est indicative). A la sortie de ce piège segmenté, ils sont ensuite guidés à travers une série de quadripôles et d'hexapôles permettant l'optimisation de la transmission vers la zone d'extraction de l'analyseur à temps de vol. Un pulse d'extraction permet d'envoyer les ions vers l'analyseur à temps de vol qui est vertical. Le fonctionnement du pulse d'extraction est basé sur une différence de potentiel entraînant les ions. Il nécessite une synchronisation en temps avec la sortie des ions du piège quadripolaire segmenté. Il en résulte un premier temps de vol horizontal (hTOF). Ceci affine la gamme de masse réalisée pour chaque spectre. En conséquence, pour reconstruire un spectre complet en masse, différents spectres à différentes valeurs de hTOF doivent être enregistrés. Typiquement, nous avons choisi un pas de 5  $\mu$ s pour obtenir des spectres se recoupant suffisamment pour être superposés et former le spectre final.

Suite à leur extraction et accélération, les ions sont réfléchis en haut de l'analyseur vers les détecteurs (système réflectron). L'arrivée d'ions sur le détecteur est associée à un temps de vol donné. La transcription de la valeur du temps de vol à la valeur du rapport m/z se fait numériquement. Le détecteur est un ensemble de deux galettes à microcanaux. Ces galettes sont des multiplicateurs d'électrons. Le gain total varie de  $10^6$  à  $10^7$  électrons par ion

Après différents tests, le choix des substrats s'est porté sur des carrés de silicium dopés similaires à ceux utilisés pour l'analyse par microscopie électronique. Bien que le signal puisse être plus faible que sur des supports métalliques, sa faible rugosité permet de s'affranchir d'un lot de contamination présent avec les autres substrats. D'autre part, le dopage du silicium permet de le rendre partiellement conducteur et d'optimiser l'injection des ions dans le système. Le rapport signal sur bruit obtenu est donc bon. Les échantillons sont insérés dans le système

AROMA à l'aide d'un sas de sécurité dans lequel vient s'insérer un support métallique. Un espace correspondant au substrat de silicium a été spécifiquement usiné pour pouvoir y disposer les échantillons développés dans le cadre de cette thèse.

Le traitement des données est réalisé à l'aide du logiciel mMass [93]. Les données se présentent sous la forme d'un ensemble de spectres correspondant aux différentes valeurs du hTOF. Ces spectres sont éventuellement calibrés (la calibration est en général directement réalisée lors de l'analyse AROMA) et sont ensuite fusionnés pour donner ce que nous considérerons par la suite comme le spectre de masse de l'échantillon.

La technique AROMA favorise l'analyse des molécules organiques aromatiques et les différents paramètres utilisés (configuration du piège à ions, hTOF) ainsi que l'efficacité d'ionisation par technique REMPI peuvent optimiser le signal de certaines masses par rapport à d'autres. Ce n'est donc pas une analyse en abondance. En revanche, nous pourrions comparer les rapports intensités obtenus d'un échantillon à un autre pour éventuellement y distinguer un comportement général.





## **Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation de poussières organosiliciées**

L'objectif de la thèse est de déterminer le rôle de la composition d'un gaz sur des processus de formation de poussières par voie plasma. Avant d'observer une évolution due à la composition des gaz, il est essentiel de caractériser la formation et la composition des poussières pour avoir une condition initiale à laquelle se référer lors des modifications de la composition du gaz.

Dans ce chapitre, nous présenterons donc comment les différents paramètres plasma affectent, d'une part, les processus en phase gaz, et d'autre part les poussières obtenues. Ce chapitre permettra de définir des conditions de plasma pour lesquelles la formation des poussières est observée. Puis, nous montrerons la possibilité de collecter ces poussières pour les caractériser morphologiquement et en composition. Ce chapitre se concentrera sur les paramètres de pulse qui définissent la quantité d'HMDSO injectée dans le plasma et sur la puissance RF appliquée au plasma.

### **3-1 Conditions opératoires**

La formation cyclique de poussières a déjà pu être observée dans ce réacteur pour des puissances inférieures à 50 W et un pulse d'injection d'HMDSO compris entre  $t_{on} = 2$  s et  $t_{on} = 4,8$  s et  $T = 5$  s [65]. Dans ce chapitre, nous évaluons l'impact des paramètres plasma sur la formation des poussières. Nous nous intéresserons à la durée du pulse  $T$ , la quantité d'HMDSO injectée par pulse et au rôle de la puissance. Les différentes conditions étudiées sont répertoriées dans le tableau 3-1. La valeur de la tension d'autopolarisation est définie dans chaque cas à partir du plasma d'argon pur avant injection d'HMDSO. La pression totale est mesurée après l'injection d'HMDSO et avant l'apparition de poussières dans le réacteur.

La valeur d'autopolarisation étant normalement reproductible en fonction de la puissance appliquée, la différence de tension présentée entre les conditions à 10 W est probablement due à l'état du réacteur, au positionnement du cache ou au réglage imprécis de l'accord de la boîte d'impédance. Cette différence de tension n'a pas d'impact sur les résultats présentés dans la suite de ce chapitre.

Tableau 3-1 : Conditions expérimentales classées par flux moyen en HMDSO croissant.

Condition	Puissance (W)	Tension d'autopolarisation $V_{DC}$ (V)	Argon		HMDSO					Pression totale (mbar)
			Flux (sccm)	Pression (mbar)	Paramètres			Rapport cyclique $R_c$ (%)	Flux moyen (sccm)	
					$t_{on}$ (s)	T (s)	A (V)			
C1	10	-403	2,8	0,053	3,5	5	1,0	70	0,28	0,059
C2	10	-365	2,8	0,053	7,0	10	1,0	70	0,28	0,060
C3	30	-635	2,8	0,053	3,5	5	1,0	70	0,28	0,061
C4	10	-390	2,8	0,053	7,5	10	2,0	75	0,30	0,061
C5	10	-385	2,8	0,053	3,5	5	2,0	70	0,56	0,063
C6	60	-750	2,8	0,053	3,5	5	2,0	70	0,56	0,069

## 3-2 Formation des poussières dans le plasma

Le suivi de la formation des poussières dans la phase plasma est déjà bien documenté par les différents travaux précédant cette thèse [65,67,77,88]. Le suivi temporel des raies d'argons par spectroscopie d'émission optique (OES) permet de mettre en évidence un comportement cyclique qui a été corrélé à la formation des poussières dans le plasma. La spectrométrie de masse *in situ* permet d'apporter des informations complémentaires sur les éléments qui composent le plasma durant la formation des poussières. Ces résultats ont été répétés et complétés par de nouvelles conditions lors de ce travail de thèse, afin d'établir un lien entre les collectes d'échantillons et les phénomènes plasma dont ils sont issus.

### 3-2-1 Réponse du plasma à l'injection d'HMDSO

Le suivi de la formation des poussières est réalisé par spectroscopie d'émission optique. La figure 3-1 présente une comparaison des suivis temporels des spectres enregistrés à partir de la raie d'argon à 549,5 nm.

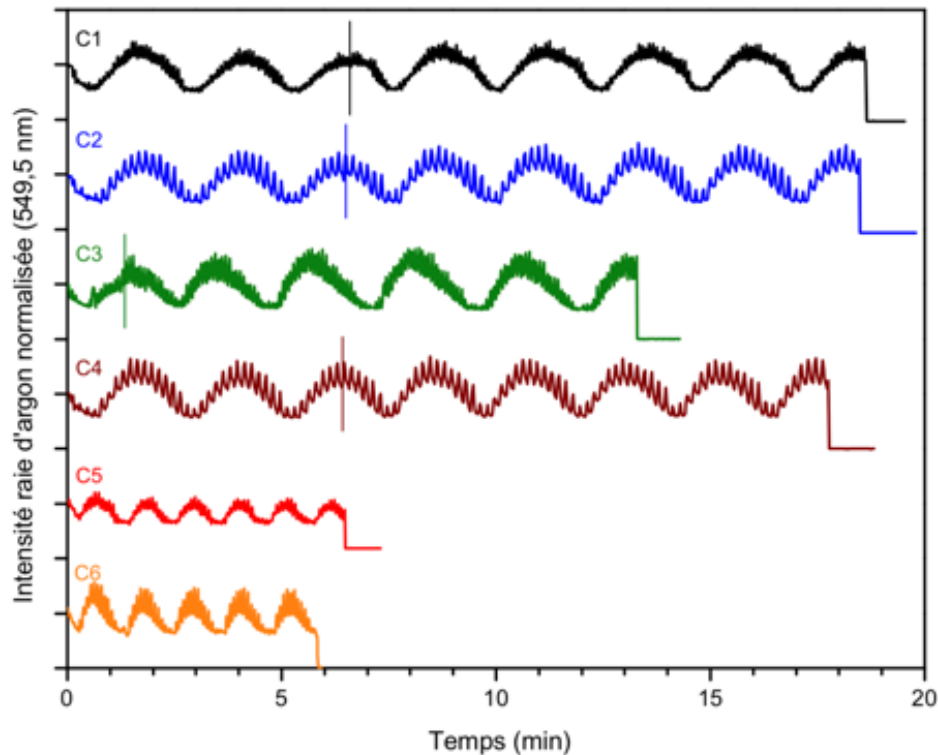


Figure 3-1: Suivi de la formation des poussières par spectroscopie d'émission optique pour les 6 conditions détaillées dans le tableau 1. L'origine de l'axe temporel correspond au moment de début d'injection de l'HMDSO dans le plasma d'argon. Les traits verticaux sur les spectres des conditions C1 à C4 correspondent au moment de l'ouverture du cache. Les spectres sont normalisés sur la valeur d'intensité pour un plasma d'argon avant l'injection de l'HMDSO et sont décalés pour plus de lisibilité.

Les spectres optiques d'émission résolus en temps ont été enregistrés pour plusieurs conditions opératoires. Comme présenté dans le chapitre 2, l'intensité des raies d'argon présente une double variation dans le temps dès le début d'injection de l'HMDSO dans le plasma. Les spectres en fréquence ont été calculés par transformée de Fourier (FFT) pour chaque condition (cf. figure 3-2).

Le lien entre les fréquences hautes (0,1 Hz – 0,2 2Hz) avec le pulse d'injection d'HMDSO est clairement observable en comparant les conditions C1(T=5 s) et C2(T=10 s). Lorsque la période de pulse double, la fréquence observée est divisée par deux.

Les fréquences les plus basses ( $\sim 10^{-2}$  Hz) sont liées à la formation cyclique de poussières dans le plasma. Cette fréquence varie en fonction de la quantité d'HMDSO injectée par pulse dans le plasma, c'est-à-dire en fonction du rapport cyclique ou de l'amplitude du pulse. Le flux moyen d'HMDSO permet de simplifier la lecture des résultats, car il prend en compte l'ensemble des paramètres du pulse (A(V),  $R_c$ ). Cependant, il est important de le considérer comme le flux injecté par pulse. L'utilisation d'un flux continu peut amener à la formation des poussières, mais après deux générations de poussières le caractère cyclique est perdu. Si le

rapport cyclique et l'amplitude du pulse sont identiques alors la fréquence de formation des poussières est identique. Ainsi, les conditions C1, C2 et C3 ont une fréquence de formation des poussières de  $\nu_I = 6,9 \cdot 10^{-3}$  Hz pour une quantité par pulse d'HMDSO de  $F_{HMDSO}^I = 0,28$  sccm ( $A = 1$  V,  $R_c = 70$  %), la condition C4 :  $\nu_{II} = 7,4 \cdot 10^{-3}$  Hz pour  $F_{HMDSO}^{II} = 0,30$  sccm ( $A = 1$  V,  $R_c = 75$  %) et les conditions C5 et C6 :  $\nu_{III} = 1,4 \cdot 10^{-2}$  Hz —  $1,5 \cdot 10^{-2}$  Hz pour un flux  $F_{HMDSO}^{III} = 0,56$  sccm ( $A = 2$  V,  $R_c = 70$  %).

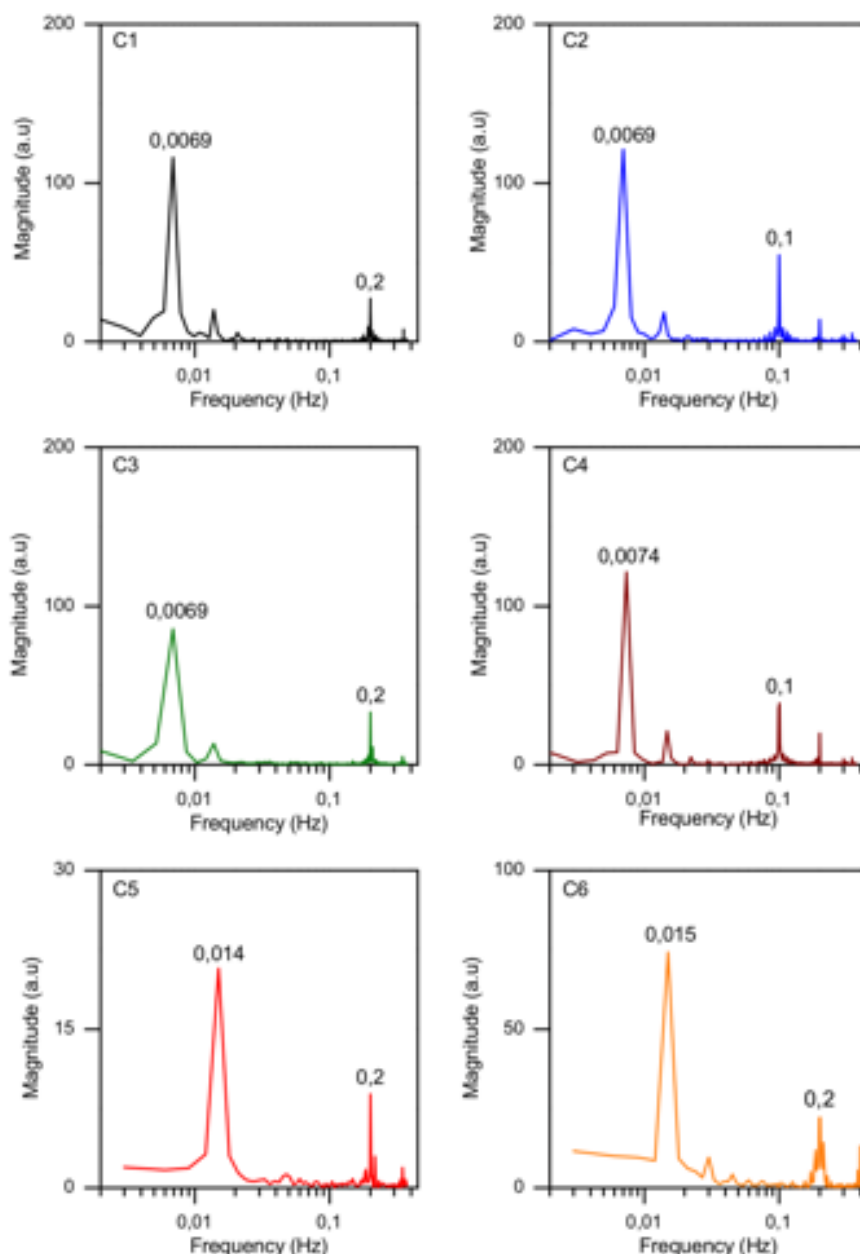


Figure 3-2 : Spectre des fréquences observées par spectroscopie d'émission optique après applications d'une transformée de Fourier sur les suivis de la figure 3-1.

En comparant les conditions C1 ( $T = 5$  s,  $R_c = 70$  %) et C2 ( $T = 10$  s,  $R_c = 70$  %) on peut constater que la période de pulse n'affecte pas la période de formation des poussières, à

condition que le rapport cyclique ne change pas pour la même quantité d'HMDSO injectée pas pulse (l'amplitude de pulse constante).

En comparant les conditions C1 ( $A = 1 \text{ V}$ ,  $R_c = 70 \%$ ,  $P = 10 \text{ W}$ ) et C3 ( $A = 1 \text{ V}$ ,  $R_c = 70 \%$ ,  $P = 30 \text{ W}$ ) et les conditions C5 ( $A = 2 \text{ V}$ ,  $R_c = 70 \%$ ,  $P = 10 \text{ W}$ ) et C6 ( $A = 2 \text{ V}$ ,  $R_c = 70 \%$ ,  $P = 60 \text{ W}$ ) nous pouvons supposer que la puissance n'influe pas la fréquence de formation des poussières sur la gamme étudiée (10 W - 60 W).

L'amplitude et le rapport cyclique sont donc les principaux paramètres influençant la formation des poussières dans le plasma, car ils déterminent la quantité injectée d'HMDSO. La figure 3-3 présente cette évolution et est complétée par des expériences complémentaires et des données obtenues dans le même réacteur, issues de la littérature. La figure est construite avec la valeur du flux moyen en HMDSO. Comme différentes structures de pulse ( $R_c$ ,  $A(V)$ ) ont été étudiées, certains points sont superposés. Les conditions étudiées dans ce chapitre présentent un comportement linéaire dans la gamme des flux moyens étudiés.

La fréquence de formation des poussières est donc probablement gouvernée par des aspects cinétiques. Augmenter la quantité d'HMDSO disponible durant le pulse permet de faire croître les poussières plus rapidement. La puissance apporte l'énergie nécessaire à la réaction, mais n'est pas le facteur limitant dans notre étude.

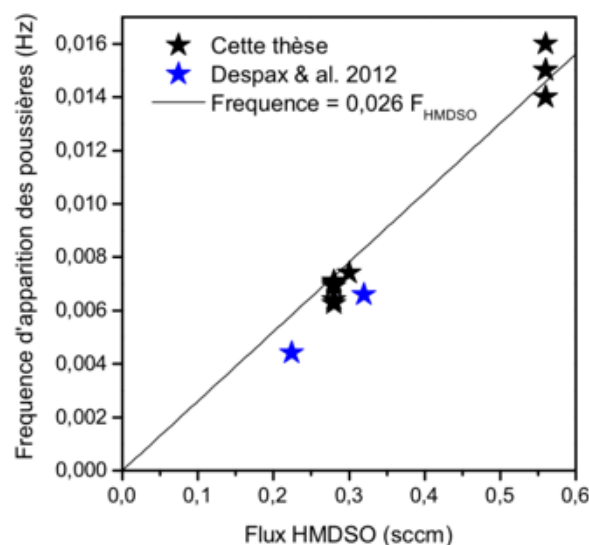
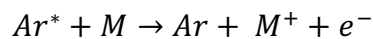


Figure 3-3 : Évolution de la fréquence d'apparition des générations successives des poussières en fonctions du flux moyen d'HMDSO sur des expériences réalisées pendant cette thèse ou précédemment.

### 3-2-1 Évolution des paramètres plasma

Les paramètres caractérisant le comportement du plasma, la température électronique ( $T_e$ ) et la densité électronique ( $n_e$ ) apportent des informations essentielles pour comprendre les processus impliqués dans la formation des poussières dans le réacteur plasma. Elles sont obtenues par spectroscopie optique d'émission couplée à un modèle collisionnel-radiatif de l'émission du plasma, en utilisant la méthodologie décrite dans le Chapitre 2 (cf. §2.2.2). Nos résultats font l'objet d'une publication [88]. Les suivis de la température électronique correspondant aux conditions présentées dans le tableau 3-1 (à l'exception de la condition C4) sont présentés en figure 3-4. La température électronique, qui traduit de l'énergie moyenne des électrons, diminue dans les premiers instants suite à l'injection de l'HMDSO dans le plasma. Cette diminution correspond au passage d'un plasma d'argon à un plasma entretenu dans un mélange Ar/HMDSO. L'HMDSO se décompose rapidement en un méthyle neutre ( $\text{CH}_3^*$ ) et un ion  $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5^+$  (HMDSO-15). L'énergie nécessaire à ce processus d'ionisation dissociative est de 9,6 eV[94]. L'ionisation d'HMDSO-15 est plus efficace que celle de l'argon dont l'énergie de première ionisation est de 15,76 eV [88] ou même d'excitation de son premier état métastable (11,55 eV) [95,96]. De plus, les fragments de l'HMDSO peuvent être ionisés par un processus d'ionisation Penning. Ce processus fonctionne par transfert d'énergie entre les atomes d'argon excité ( $\text{Ar}^*$ ) et une molécule lors d'une collision, amenant à l'ionisation de la molécule selon le bilan :



La condition pour que ce phénomène ait lieu étant que l'énergie de l'état métastable soit supérieure à l'énergie d'ionisation de la molécule ( $\text{Ar}1s5$ : 11,55 eV). L'efficacité de l'ionisation Penning est d'autant plus grande que les deux niveaux d'énergie sont proches. Dans le cas présent, le  $\text{C}_2\text{H}_2$ , présent dans la phase gaz [67], est favorable à ce type de réaction (seuil d'ionisation dissociative de 11,4 eV) [88,97].

Ces processus d'ionisation facilitent l'apparition d'ions et d'électrons ( $n_e$ ) causant une diminution d'énergie moyenne nécessaire pour entretenir la décharge. Cette diminution se traduit par une baisse de  $T_e$ , ce qui implique une baisse du peuplement des états excités d'argon. La diminution du nombre d'états excités conduit à une baisse d'intensité des raies d'argon, ce qui est enregistré par la spectroscopie d'émission optique.

La variation de la température électronique suit le comportement pulsé d'injection de l'HMDSO. Les pulses d'injection de l'HMDSO ont un effet direct et immédiat sur la

température électronique puisque ceux-ci font varier la quantité d'HMDSO + fragments présents dans la phase gaz.

À l'inverse, les poussières captent et piègent les électrons dans le plasma par effet d'écran. La perte de densité électronique qui en découle provoque l'augmentation de la température électronique pour entretenir le plasma. Ce phénomène peut être amplifié par la consommation de l'HMDSO et de ces fragments sous forme ionique lors de la croissance des poussières.

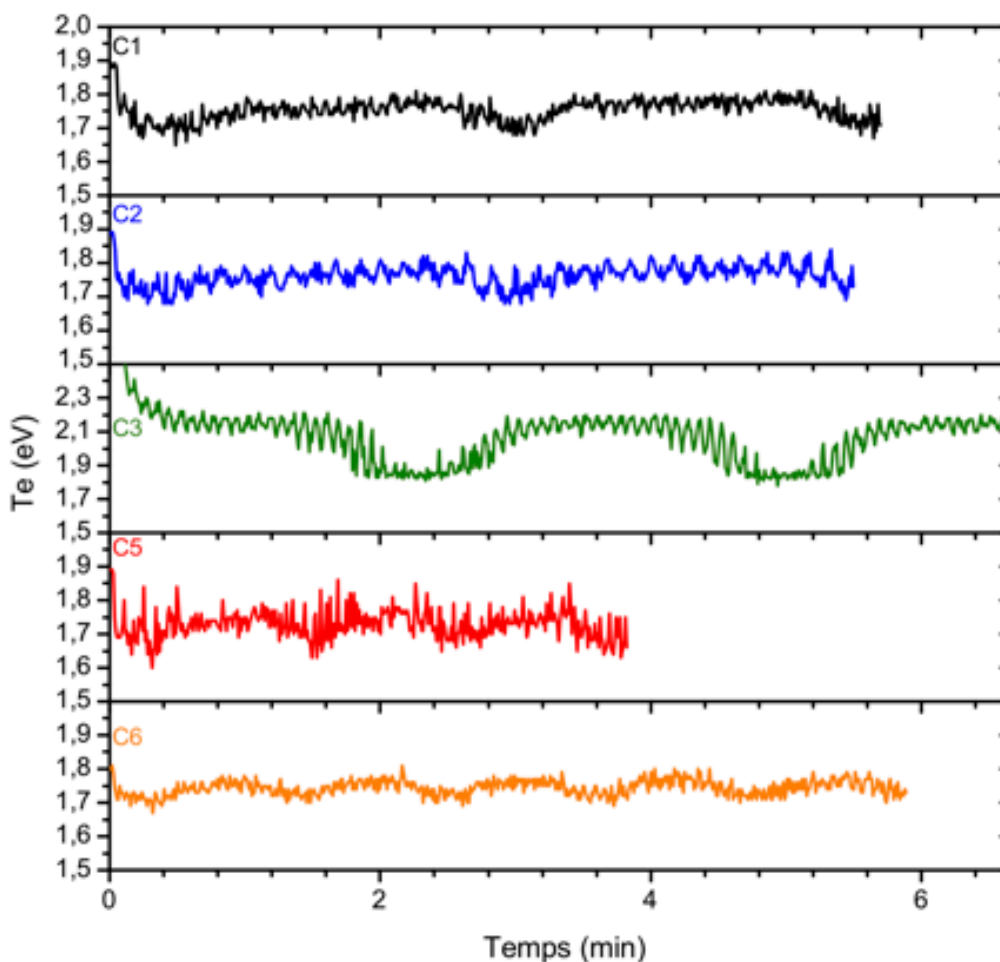


Figure 3-4 : Évolution de la température électronique pour les différentes conditions opératoires présentées dans le tableau 3-1

Ces effets sont bien observés sur l'ensemble des conditions dans la figure 3-4 avec une augmentation de la température électronique concomitante à la formation des poussières. Deux cas particuliers se distinguent, les conditions C3 ( $P = 30$  W) et C5 ( $P = 10$  W) même rapport cyclique, mais l'amplitude du pulse est doublée pour la C5, c.-à-d. une quantité d'HMDSO injectée dans le plasma doublée). Dans le cas de la condition C5, la variation de la température électronique est très bruitée malgré la possibilité de distinguer le comportement cyclique.



L'injection d'une quantité importante d'HMDSO augmente l'ionisation de manière efficace mais le surplus d'électrons n'est pas capté par les poussières formées. La température électronique baisse donc en moyenne. Il est important de noter que la condition C5 est une condition plutôt instable et que la formation des poussières n'est pas toujours observée par spectroscopie d'émission optique.

Dans le cadre de la condition C3, la puissance est augmentée (30 W), par rapport à la condition C1, sans augmenter le taux d'HMDSO. Une puissance plus élevée augmente l'énergie disponible pour le plasma. La température électronique est donc plus élevée.

La condition C6 a une puissance plus élevée (60 W) en comparaison avec la condition C1, ce qui devrait augmenter la température électronique (comme pour la condition C3). Cependant, la quantité d'HMDSO injectée est aussi plus élevée ( $F_{\text{HMDSO}} = 0,56$  sccm) ce qui diminue la température électronique (comme pour la condition C5). Ainsi lorsque la quantité d'HMDSO est fortement augmentée, l'augmentation de la puissance peut aider à obtenir des conditions de formation des poussières plus stables.

### **3-2-2 Composition moléculaire du plasma dans un mélange Ar/HMDSO**

#### *3-2-2-a Identification et sélection des molécules d'intérêt*

L'objectif de cette partie de l'étude est de comprendre l'impact de la composition de la phase gaz du plasma sur la formation des poussières et leur composition. Une étude par spectrométrie de masse est réalisée *in situ* en se basant sur l'analyse de molécules neutres présentes dans le plasma. L'analyse de ces molécules est réalisée dans le temps afin de suivre les phénomènes dynamiques liés d'une part à l'injection pulsée d'HMDSO et à la formation des poussières d'autre part. La durée d'acquisition d'un spectre complet est largement supérieure au temps d'injection d'HMDSO. Entre deux acquisitions de spectres complets, l'état du plasma peut passer d'une condition avec poussières à une condition sans poussières. Avant de commencer cette étude, des spectres de masse sont donc réalisés sur l'ensemble de la gamme et sont moyennés afin d'identifier les espèces présentes dans le plasma issues de la décomposition d'HMDSO (cf. figure 3-5). Les principales masses observées lors de l'acquisition des spectres complets sont présentées dans le tableau 3-2. Afin d'obtenir un suivi temporel avec une bonne résolution temporelle, seules quelques masses sont sélectionnées.

L'analyse par spectrométrie de masse *in situ* (cf. figure 3-5) montre que l'HMDSO (162 u), est fragmenté à plus de 99,9 % suite à la perte d'un groupement méthyle. Cette fragmentation peut être liée à un effet thermique lors de l'évaporation de l'HMDSO ou à une ionisation dissociative dans le spectromètre de masse. Le suivi de la présence de l'HMDSO dans le plasma est donc réalisé à partir de l'HMDSO-15 (perte d'un méthyle de masse 15) à 147 u. Ce fragment et l'argon constituent les pics majoritaires, et correspondent bien aux gaz injectés.

Cependant l'application d'un faisceau d'électrons énergétique dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse, cause une fragmentation supplémentaire des molécules analysées. Basner *et al.* [94] et Jiao *et al.* [98] ont estimé les valeurs d'énergie de fragmentation de l'HMDSO reportées dans le tableau 3-2. Compte tenu de l'énergie du faisceau d'électrons dans le spectromètre de masse, deux spectres de masse ont donc été réalisés : l'un à une énergie d'ionisation dans le spectromètre de 20 eV (cf. figure 3-5 a) l'autre à 70 eV (cf. figure 3-5 b).

Tableau 3-2 : Principales masses et leurs attributions observées dans les spectres de masse présentés dans la figure 3-5. L'énergie d'ionisation issue de la littérature ainsi que l'intensité observée en fonction des conditions est aussi reportée. La bande noire délimite les espèces associées à la fragmentation de l'HMDSO dont les valeurs d'ionisation par fragmentation sont données par Basner *et al.* [94]

Masse (u)	Ions	Énergie d'ionisation (eV)	Intensité (ordre de grandeur)			
			20 eV		70 eV	
			Plasma off	Plasma on	Plasma off	Plasma on
162	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	$8,8 \pm 1,3$	80	6	$3 \cdot 10^2$	30
147	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2$	$9,6 \pm 0,5$	$10^4$	$7 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^3$
133	$\text{H-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_2$	$14,8 \pm 0,9$	20	$10^2$	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^2$
	$\text{HO-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OSi=CH}_2$	-				
131	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi=CH}_2$	$15,8 \pm 0,7$	$10^2$	10	$4 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^2$
73	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$16,3 \pm 0,6$	$2 \cdot 10^2$	$10^2$	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$
	$\text{Si}_2\text{OH}$	$25,3 \pm 1,5$				
59	$\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$	$22 \pm 0,6$	0	80	$10^4$	$10^2$
221	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$	-	0	16	0	60
50	$\text{C}_4\text{H}_2$	-	3	40	$5 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^5$
40	Ar	15,8	$3 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^5$
26	$\text{C}_2\text{H}_2$	11,5	30	$10^3$	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^3$
16	$\text{CH}_4$	12,6	70	$10^3$	$8 \cdot 10^2$	$9 \cdot 10^3$
2	$\text{H}_2$	-	$9 \cdot 10^2$	$10^4$	$6 \cdot 10^3$	$10^5$

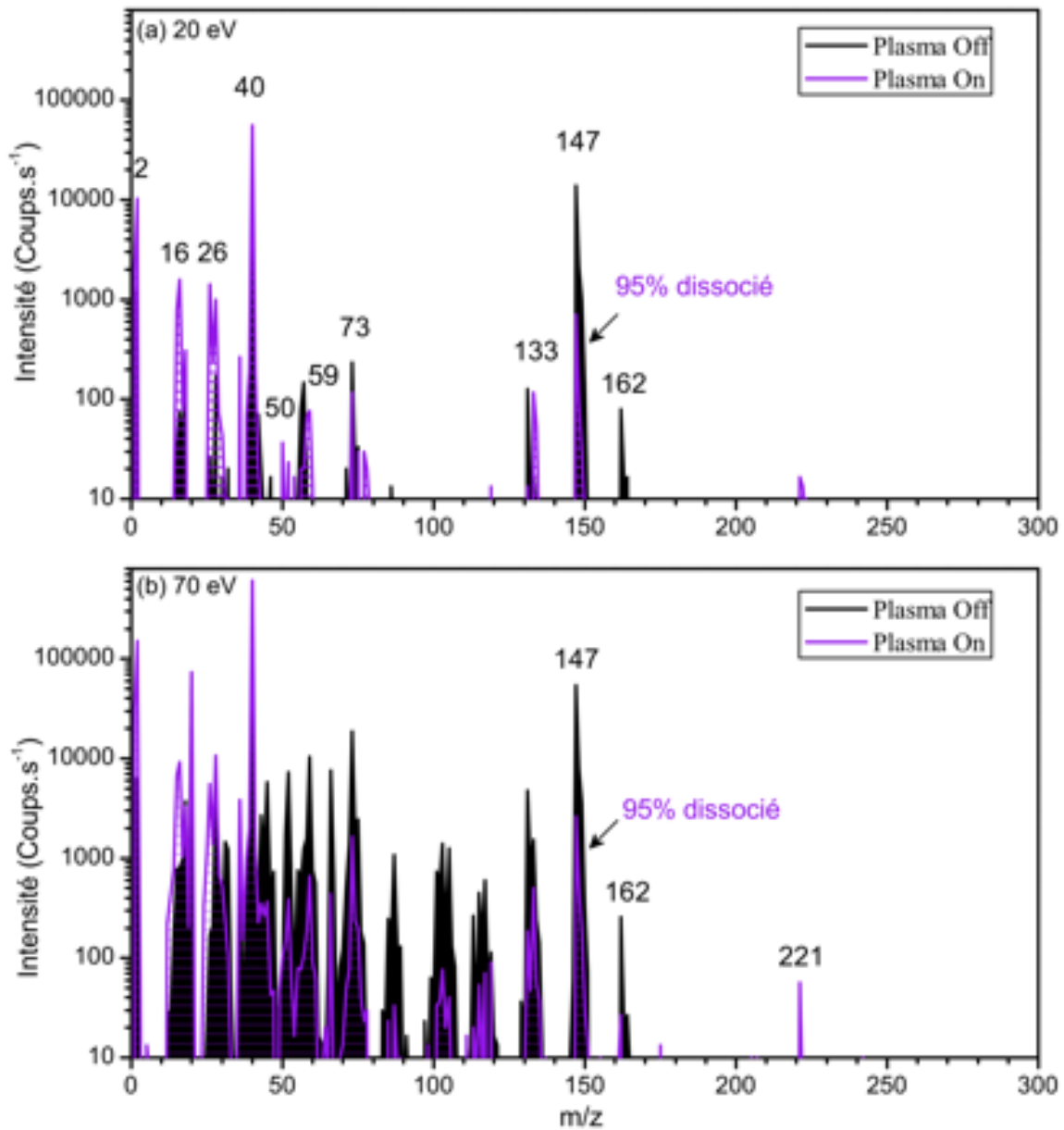


Figure 3-5 : Spectres de masse en absence (off) et en présence de plasma (on) pour une énergie d'ionisation de (a) 20 eV et (b) 70 eV. Argon : 2,8 sccm, flux moyen d'HMDSO = 0,224 sccm ( $R_c = 56\%$  ton = 2,8 s,  $T = 5$  s) et  $P = 30$  W (puissance seulement pour plasma on)

L'analyse du spectre à 20 eV (cf. figure 3-5 a) à plasma off montre des fragments liés, à l'HMDSO, notamment les masses 131 u ( $\text{Si}_2\text{OC}_4\text{H}_{11}^+$ ), 73 u ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ ) et 57 u ( $\text{SiC}_2\text{H}_5^+$ ). En revanche, à 70 eV (cf. figure 3-5 b) la fragmentation est beaucoup plus intense et le nombre de bandes détectées est plus important. Des espèces autres que des fragments directs de l'HMDSO sont détectées, par exemple les masses à 59 u ( $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2^+$ ) et à 133 u ( $\text{Si}_2\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_9^+$ ).

L'ionisation à 70 eV a donc le désavantage d'induire de la chimie à partir de l'HMDSO et de ces fragments. L'avantage que peut offrir une énergie d'ionisation à 70 eV est de détecter des molécules difficilement ionisables à 20 eV comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

Suite à l'observation de l'injection d'HMDSO sans plasma (plasma off), le plasma est allumé (plasma on) afin de comparer les différences obtenues au niveau du spectre. Le signal d'HMDSO-15 chute largement et indique que 95 % de l'HMDSO-15 est fragmenté lorsque le plasma est allumé. Du côté des fragments déjà présents lors de l'analyse à plasma off le fragment à 73 u. ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ ) évolue de façon similaire, indiquant que les observations faites sur ce fragment sont principalement liées à la quantité d'HMDSO entrant dans le spectromètre. En revanche, de nouvelles bandes font leur apparition sur les spectres à 20 eV et 70 eV.

À 20 eV le signal augmente fortement à 16 u ( $\text{CH}_4$ ), 26 u. ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) et  $\text{H}_2$  par rapport à plasma off. L'augmentation du signal pour ces masses indique nécessairement une production des espèces à l'intérieur du réacteur. D'autre part, la masse à 131 u ( $\text{Si}_2\text{OC}_4\text{H}_{11}$ ) semble être convertie en masse à 133 u ( $\text{Si}_2\text{OC}_4\text{H}_{13}$ ) qui peut être liée à une recombinaison de l'hydrogène atomique présent dans la phase plasma.

À 70 eV, on retrouve les mêmes fragments à plasma off avec une intensité plus forte et une largeur de bande plus grande. En revanche, une nouvelle espèce à 221 u ( $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{Si}_3\text{O}_2$ ,  $\text{HMDSO}_{1,5}$ ) peut être observée à plasma on. Cette masse peut être issue de processus d'oligomérisation de l'HMDSO [98,99]. La limite fixée à 300 u de notre spectromètre ne nous permet pas d'observer les étapes suivantes de cette oligomérisation telles qu'observées par Alexander *et al.*[99,100] pour un plasma RF.

Suivant ces résultats et l'analyse nous avons donc choisi de suivre l'évolution temporelle des molécules de  $\text{H}_2$  (2),  $\text{CH}_4$  (16),  $\text{C}_2\text{H}_2$  (26),  $\text{Si}_2\text{OC}_4\text{H}_{13}$  (133) et HMDSO-15 (147) avec une énergie d'ionisation de 20 eV et du  $\text{HMDSO}_{1,5}$  (221) avec une énergie d'ionisation de 70 eV. D'autres molécules ont pu être suivies, mais ne sont pas présentées dans les résultats de ce chapitre.

### 3-2-2-b Évolution des espèces suite à l'injection pulsée d'HMDSO

Afin de mieux comprendre la relation entre l'HMDSO et les espèces issues de sa décomposition ( $\text{H}_2$  (2),  $\text{CH}_4$  (16),  $\text{C}_2\text{H}_2$  (26),  $\text{Si}_2\text{OC}_4\text{H}_{13}$  (133)), nous avons réalisé une étude pour un pulse d'injection d'HMDSO de  $t_{\text{on}} = 3,5$  s sur une période de 30 s à une énergie d'ionisation de 20 eV afin d'analyser la dynamique de l'évolution des différentes espèces dans

le plasma après chaque pulse (cf. figure 3-6). Aucune des espèces n'est réellement observée à plasma off excepté l'HMDSO-15.

À plasma on, la molécule à 133 u ( $\text{Si}_2\text{OC}_4\text{H}_{13}$ ) suit parfaitement l'évolution temporelle de l'HMDSO-15 (cf. figure 3-6 b), car ce sont des produits issus de la fragmentation de l'HMDSO. En revanche, le méthane et l'acétylène apparaissent avec un certain retard par rapport à l'injection d'HMDSO (cf. figure 3-6 b). Ceci implique une succession de réactions supposant un délai entre le pulse et la formation de ces espèces. De même, pour le dihydrogène qui se forme en dernier.

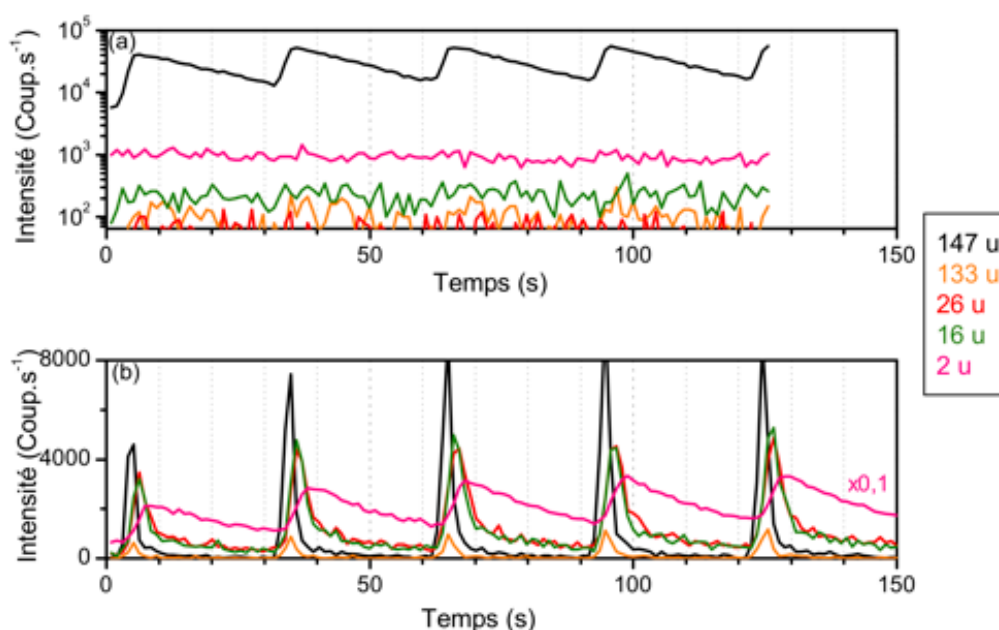


Figure 3-6 : Suivi du temps de résidence de différents fragments de l'HMDSO à (a) plasma off et (b) plasma on. HMDSO  $t_{on} = 3,5$  s,  $T = 30$  s,  $A = 0,4$  sccm,  $P = 10$  W (Puissance seulement à plasma on). A plasma on l'intensité de la masse 2 u ( $\text{H}_2$ ) est divisée par 10 pour plus de lisibilité.

Le méthane ( $\text{CH}_4$ ) et l'acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) et le dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) sont trois produits majoritairement issus de la réactivité en présence du plasma. Le dihydrogène est connu pour se former par recombinaison d'atomes d'hydrogène sur une surface (les parois et les grains dans notre cas). Les deux molécules hydrocarbonées ( $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) peuvent se former en surface ou en phase gaz à partir du méthyle. Parmi ces deux éléments, l'acétylène est considéré comme le précurseur à la formation des poussières via la formation de l'anion  $\text{C}_2\text{H}^-$  [61,62,67] et/ou du radical  $\text{C}_2\text{H}$  avec une première étape qui serait la formation du  $\text{C}_4\text{H}_2$  (50 u). L'injection d'HMDSO favorise donc la formation des poussières.

### 3-2-2-c *Suivi temporel de la composition du plasma corrélé à la présence de poussière*

Le suivi temporel des molécules sélectionnées est représenté dans la figure 3-7. La condition étudiée correspond à la condition C1 ( $R_c = 70\%$   $t_{on} = 3,5$  s  $T = 5$  s,  $F_{HMDSO} = 0,28$  sccm). Le choix de cette condition permet de suivre l'évolution des espèces présentes dans le plasma durant la formation des poussières.

Sans plasma, l'HMDSO-15 suit l'injection pulsée de l'HMDSO. Une accumulation de l'HMDSO peut s'observer à plasma off signifiant que le pompage ne suffit pas à évacuer tout l'HMDSO entre chaque pulse (cf. figure 3-7, colonne2), d'autant plus qu'il n'y a pas de consommation de précurseur. La forte quantité d'hydrogène observé et sa lente décroissance à plasma off indiquent qu'il est difficile à pomper dans le réacteur<sup>2</sup>. Enfin, les trois autres molécules ne sont présentes que sous forme de résidus à l'intérieur du réacteur, confirmant que celles-ci ne proviennent pas de la décomposition de l'HMDSO dans le spectromètre de masse.

Le suivi de la composition lorsque le plasma est allumé est réalisé en parallèle d'un suivi OES représenté avec le spectre de l'HMDSO-15 (cf. figure 3-7). L'OES indique la formation des poussières dans le plasma. L'ensemble des molécules suit la formation des poussières. Une partie de ces éléments est donc consommée lors de la formation des poussières. De plus, considérant les processus de perte de l'HMDSO-15 lors de la formation des poussières nous avons estimé que les effets cycliques observés en spectrométrie de masse peuvent être liés aux variations de température électronique observées pendant la formation des poussières. Comme présenté précédemment, la température électronique augmente lors de la formation des poussières (cf. figure 3-4) ce qui accélère la fragmentation de l'HMDSO-15 dans le plasma, diminuant ainsi sa présence. Le dihydrogène étant issu de la fragmentation de la plupart des molécules dans le plasma couplé à des processus de recombinaison, l'augmentation de la température électronique favorise sa formation. De ce fait, on observe une légère baisse de sa présence lorsqu'il n'y a pas de poussières dans le réacteur. La tendance générale du dihydrogène allant à l'augmentation du fait de la difficulté à son évacuation du réacteur.

---

<sup>2</sup> L'hydrogène présent à plasma off provient de l'expérience à plasma on qui est réalisé en amont afin d'avoir un état de paroi à plasma off similaire à plasma on.

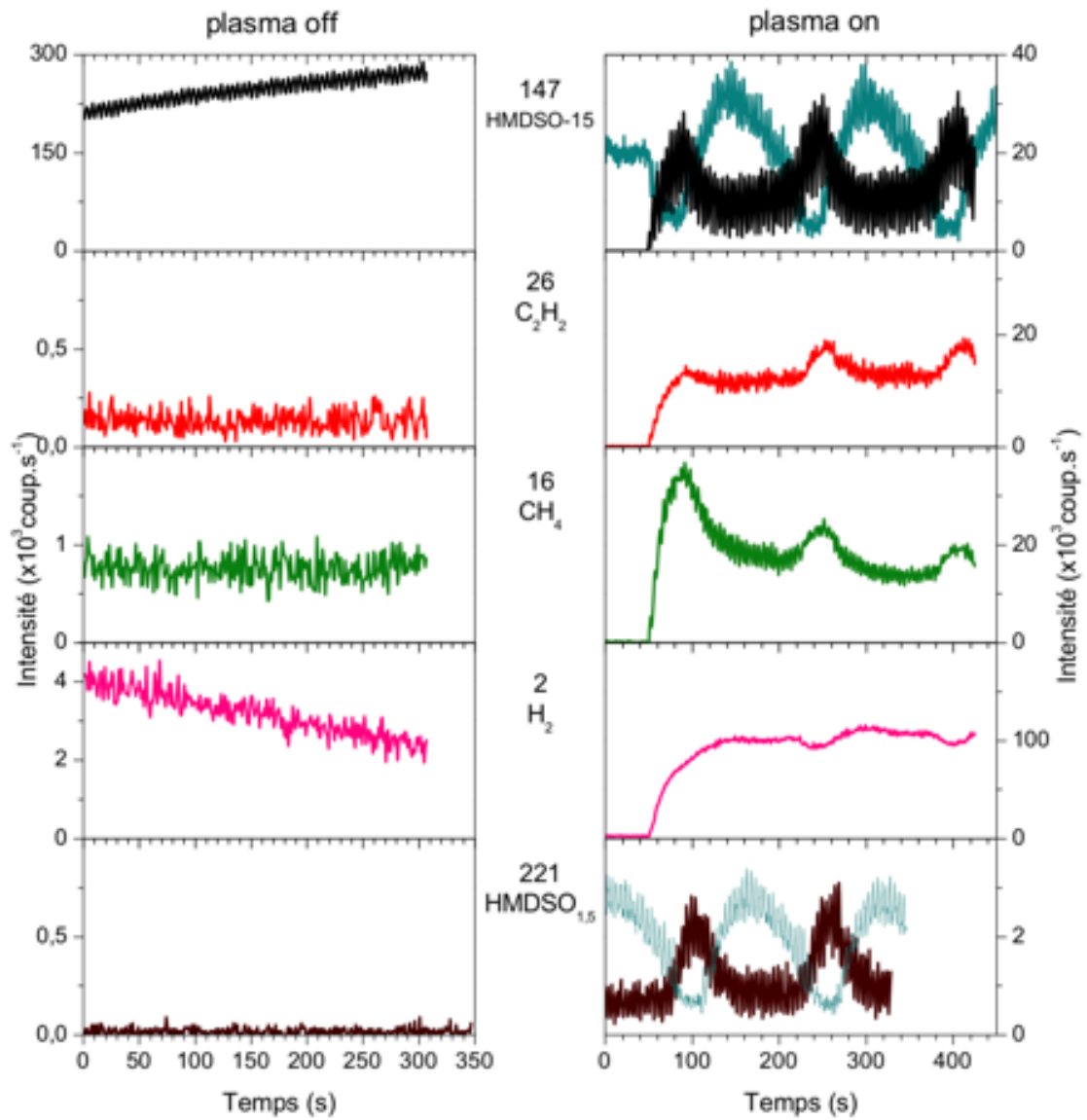


Figure 3-7 : Évolution temporelle de différentes molécules lors de la formation de poussières dans la phase gaz à plasma off et on. Le signal OES des poussières est indiqué en cyan sur le suivi de la masse 147 (analyse à 20 eV) et à la masse 221 (analyse à 70 eV).

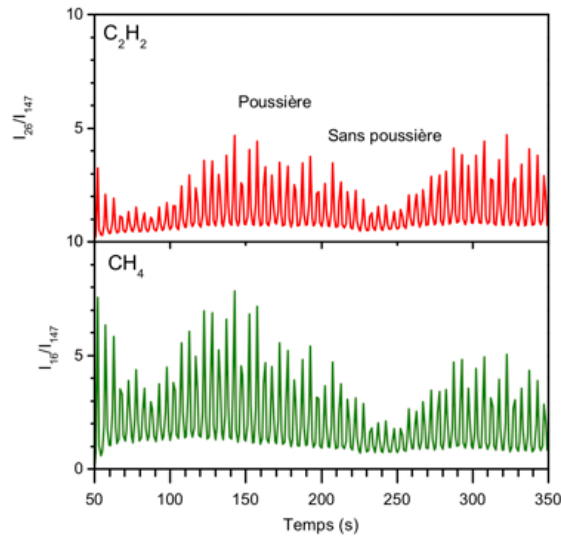


Figure 3-8 : Rapport d'intensité des masses 16 u et 26 u par rapport à la masse 147 durant la formation des poussières dans le plasma d'HMDSO.

La figure 3-8 montre l'évolution des intensités de l'acétylène et du méthane par rapport à l'HMDSO-15. La présence d'acétylène (et du méthane) diminue en présence des poussières, mais proportionnellement moins que l'HMDSO. Les processus de formation de l'acétylène et du méthane sont liés à la recombinaison de l'hydrogène moléculaire avec des molécules carbonées sur une surface. Cette surface peut être celle du réacteur ou celle des poussières. Suite à des considérations basées sur la détermination de la température électronique présentées dans notre récent article [101], nous avons décrit l'évolution de l'acétylène sous la forme de :

$$n_{Acetylene} \propto \frac{[H]_{s,g} [C_x H_y]_s}{k_{diss}(T_e) n_e}$$

Avec  $[H]_{s,g}$  : l'hydrogène moléculaire présent dans le gaz ou à la surface des parois.

$[C_x H_y]_s$  : les espèces carbonées présentes sur les parois.

$k_{diss}(T_e)$  : le taux de dissociation de l'acétylène par impact électronique qui dépend de  $T_e$ .

Le numérateur exprime les processus de formation par recombinaison d'atomes d'hydrogène avec des molécules hydrocarbonées présent à la surface du réacteur. Le



dénominateur traduit des pertes dues à la fragmentation de l'acétylène par impact électronique. La température électronique augmente durant la formation des poussières (cf. figure 3-4). Le taux de dissociation de l'acétylène augmente également, mais l'impact de la variation de température électronique est assez faible [101]. Par conséquent, la présence de l'acétylène dans le plasma est principalement liée au taux d'hydrogène moléculaire. C'est pourquoi l'acétylène est proportionnellement moins impacté que l'HMDSO. En revanche, comme l'acétylène diminue en présence des poussières (cf. figure 3-7) on peut conclure que celui-ci est consommé par les poussières.

Après l'injection d'HMDSO, un pic de présence du méthane est observé. Ce pic peut indiquer la dominance de cette espèce suite à l'apport de méthyle dans le plasma. Lorsqu'un équilibre se forme avec le dépôt de molécules hydrocarbonées sur les parois du réacteur la variation de la quantité de méthane s'équilibre. Enfin, l'HMDSO<sub>1,5</sub> (221 u) suit parfaitement le signal de l'HMDSO-15. Le rapport  $I_{221}/I_{147}$  augmente en présence des poussières. Cet oligomère est probablement favorisé par l'augmentation de la fragmentation d'HMDSO augmentant ainsi le nombre de précurseurs favorables à sa formation.

Pour conclure, la variation d'abondance des différentes molécules dans la phase gaz peut être liée soit à la consommation de celles-ci par les poussières soit à d'autres processus physico-chimiques en phase gazeuse. Il est donc difficile de déterminer avec certitude quelles molécules interviennent dans la croissance des poussières. Cependant, les poussières étant chargées négativement en surface, un avantage certain est donné aux espèces positives comme les ions issus de la fragmentation de l'HMDSO. C'est pourquoi nous considérerons principalement ces fragments comme des éléments clés entrant dans la composition des poussières. Nous vérifierons cette hypothèse dans la suite de ce chapitre.

### **3-2-3 Bilan de la réponse plasma lors de la formation des poussières**

Un schéma récapitulatif, inspiré de nos résultats et des travaux effectués antérieurement sur le même plasma Ar/HMDSO [65,67] est proposé sur la figure 3-9. Ce schéma représente un cycle de formation des poussières et reprend les éléments issus de l'OES et de la spectrométrie de masse. Les informations complémentaires ajoutées sont les suivantes :

- Lors de l'expérimentation, deux phases de plasma se succèdent, la phase  $\alpha$  et la phase  $\gamma$ . Elles correspondent respectivement à un plasma dominé par les ions d'HMDSO et ses fragments (phase  $\alpha$ ) et un plasma dominé par les ions d'argon ( $\text{Ar}^+$  et  $\text{ArH}^+$ ) (phase  $\gamma$ ). La transition entre ces deux phases a lieu lorsque les poussières commencent à

piéger des électrons par attachement. La perte des électrons n'a donc plus lieu majoritairement sur les parois du réacteur, mais plutôt à la surface des poussières.

- Les poussières chargées en surface sont maintenues dans le plasma par les forces électrostatiques en opposition à la gravité et à la force d'entraînement des ions positifs [75]. Elles quittent le plasma par gravité qui est par la suite accentuée par des effets de répulsion lorsque l'ion HMDSO-15<sup>+</sup> redevient abondant dans la phase plasma.

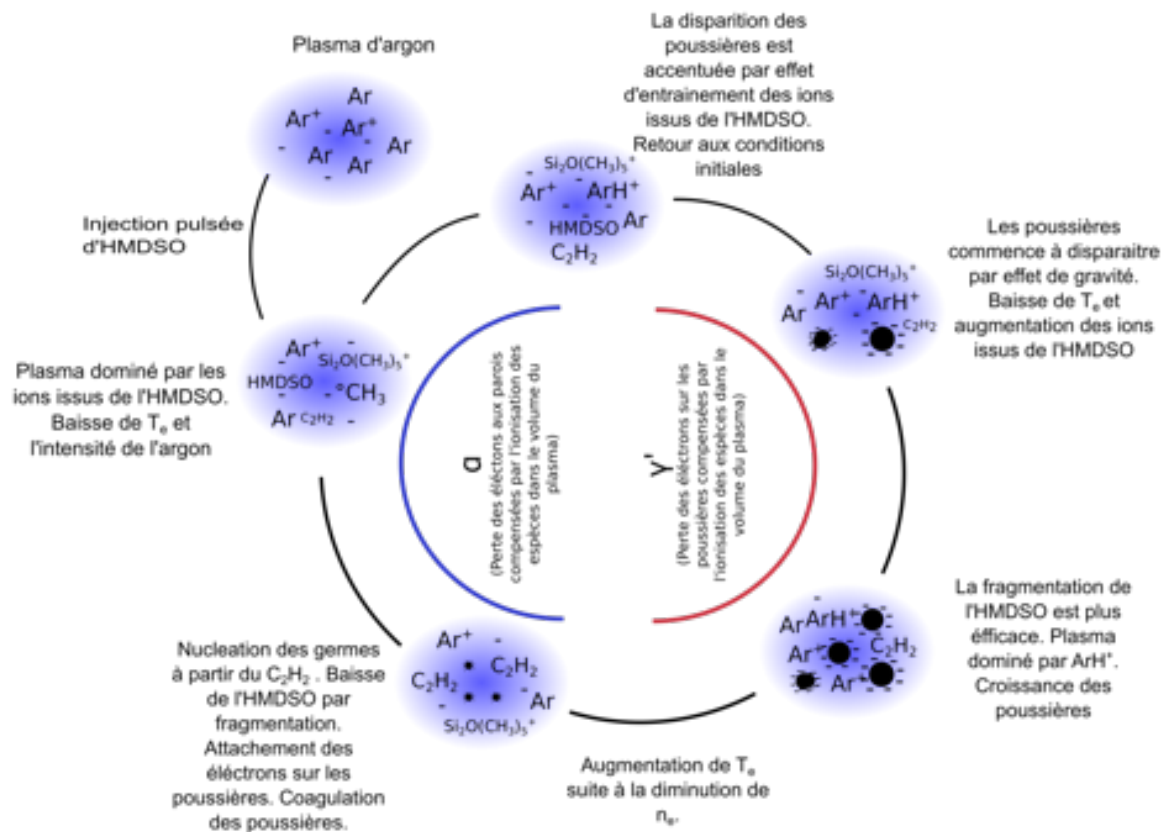


Figure 3-9 : Schéma bilan des processus plasma déduits des observations in situ et de la littérature.

### 3-3 Contrôle de la morphologie des poussières

La technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) permet classiquement de déposer de la matière en couches minces, en particulier une matrice organosiliciée dans le cas d'utilisation d'HMDSO. Il est donc probable qu'une matrice se dépose parallèlement au processus de formation des poussières et les englobe après leur échappement du plasma. L'objectif des analyses par microscopie électronique est donc principalement de vérifier que les poussières sont bien collectées sur le substrat. Elle permet de

plus de caractériser la taille des poussières obtenues et de la corrélérer avec les différents paramètres plasma. Cette étude a été réalisée pour des échantillons récoltés dans les conditions C1 à C5 (cf. tableau 3-1).

### 3-3-1 Structuration des poussières collectées

La figure 3-10 présente un ensemble de résultats obtenus pour une récolte de poussières formées dans les conditions C1 ( $R_c = 70\%$ ,  $t_{on} = 3,5$  s,  $T = 5$  s,  $F_{HMDSO} = 0,28$  sccm). Les clichés MEB présentent une vue en surface (cf. figure 3-10a) de l'échantillon ainsi qu'une vue en coupe (cf. figure 3-10 b). L'analyse des échantillons nécessite une faible énergie du faisceau d'électrons ce qui, *a priori*, est lié à un matériau peu dense et isolant. La surface présente des particules de formes rondes avec un aspect cotonneux. Ces formes rondes ont été associées à un dépôt des poussières à la surface de l'échantillon.

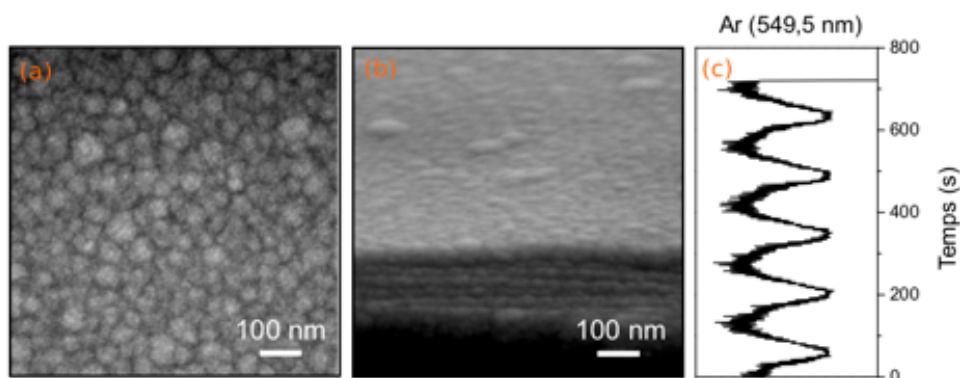


Figure 3-10 : Mise en évidence de la récolte des poussières dans le réacteur dans la condition 1 ( $R_c = 70\%$ ,  $t_{on} = 3,5$  s,  $T = 5$  s,  $F_{HMDSO} = 0,28$  sccm) (a) Imagerie MEB de la surface de l'échantillon. (b) Vue en coupe montrant une structure stratifiée. (c) Suivi temporel de la raie d'argon à 549,5 nm par OES (l'origine étant fixée à l'ouverture du cache).

Une image en coupe de l'échantillon est présentée dans la figure 3-10 b accompagnée des cycles de formation enregistrés par OES résolue dans le temps lors de la collecte (cf. figure 3-10 c). Après ouverture du cache à un maximum, 5 cycles complets ont été enregistrés ce qui correspond à 6 générations de poussières collectées. Les poussières sont structurées en 6 couches successives composées de formes ovoïdes. Cette corrélation entre la structure en couches successives et le nombre de générations de poussières observé confirme leur collecte sur le substrat au fur et à mesure qu'elles sont formées.

À la surface, des formes rondes semblent se détacher, plus larges que celle dans la tranche. Il est probable que les couches inférieures collectées s'affaissent le long du dépôt

d'autant que la dernière couche semble être plus épaisse (ceci peut être cependant un simple effet du clivage et de l'angle d'observation). En surface, certaines particules semblent composées de plus petites. On pourra donc s'interroger sur d'éventuels effets de coalescence des poussières dans la phase gaz ou en surface.

### **3-3-2 Tailles des poussières**

La figure 3-11 représente la surface de dépôts de 5 générations de poussières pour les conditions C1 à C5 (cf. tableau 3-1). La morphologie générale est similaire d'un échantillon à l'autre. Des formes rondes correspondant aux poussières se détachent à la surface des échantillons. Le contraste permet de distinguer le contour des poussières qui apparaît plus sombre. Il est possible qu'une partie du dépôt soit liée à la formation d'une matrice organosiliciée, principalement entre les poussières. Pour chaque échantillon, une série d'images MEB est enregistrée, la taille d'un ensemble de poussières a été mesurée manuellement assisté par un logiciel comme décrit dans le chapitre 2 (cf. §2.3.1).

Les répartitions en taille sont représentées sous forme d'histogramme en figure 3-12. La taille moyenne, l'écart-type et le nombre de poussières mesurées sont précisés pour chaque échantillon. Ces valeurs ont été calculées directement sur les données de mesure des poussières. Un ajustement de l'histogramme obtenu a été réalisé à l'aide d'une gaussienne pour donner une idée de la forme générale obtenue. Cette forme gaussienne est cohérente avec une formation des poussières dans la phase gaz. Une coalescence à la surface, due par exemple aux phénomènes de maturation d'Ostwald, aurait donné des répartitions dont la majorité des poussières serait répartie vers les tailles supérieures avec une queue vers les tailles plus petites [44].

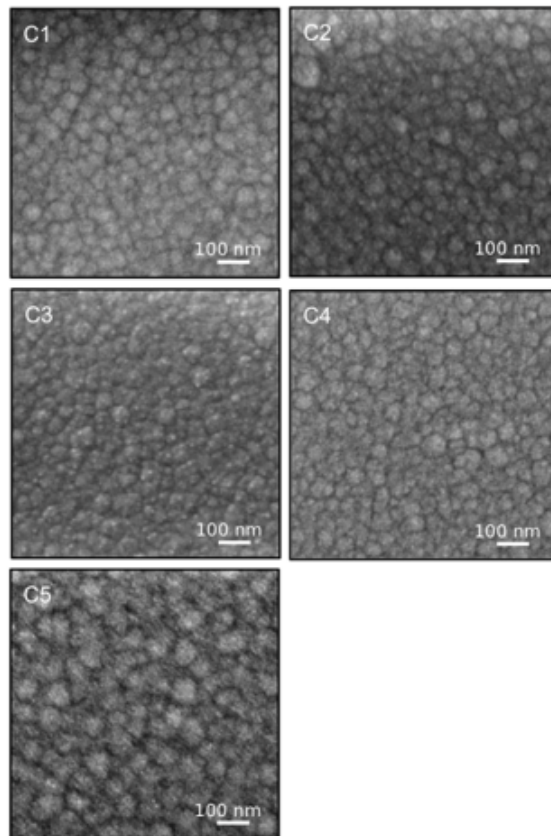


Figure 3-11 : Imagerie MEB de la surface des échantillons collectés pour chaque condition présentée dans le tableau 3-1

La répétabilité des tailles ( $\sim 55$  nm) et écarts-types ( $\sim 12$  nm) est particulièrement probante pour les conditions C1, C2 et C3 ( $R_c = 70\%$ ,  $A = 1$  V,  $F_{\text{HMDSO}} = 0,28$  sccm) montrant une bonne répétabilité de l'expérience. Pour une quantité d'HMDSO injectée égale, les cycles de formation des poussières sont égaux (cf. figure 3-2) et les tailles des poussières collectées sont proches. L'allure des poussières pour la condition C3 ( $P=30$  W) observée sur la figure 3-11, semble plus dense. Nous avons vu que l'augmentation de la puissance injectée pour l'entretien du plasma n'affecte pas la fréquence de formation de poussières. En revanche, elle pourrait avoir un rôle sur la structuration des poussières, mais des expériences supplémentaires sont nécessaires pour vérifier cette hypothèse. Des poussières, légèrement plus grandes et avec une répartition gaussienne moins marquée, ont été observées pour la condition C5 ( $R_c = 70\%$ ,  $A = 2$  V,  $F_{\text{HMDSO}} = 0,56$  sccm). La condition C4 ( $R_c = 75\%$ ,  $A = 1$  V,  $F_{\text{HMDSO}} = 0,30$  sccm) est très proche en termes de quantité d'HMDSO injecté et la répartition en taille est proche. Les similitudes et différences entre les conditions suivent les observations faites en OES. Des changements ne sont observés d'une condition à l'autre que lorsque la quantité d'HMDSO injectée varie significativement. En effet, la condition C5 présente une taille plus élevée

(73 nm). La formation de ces poussières est plus rapide (cf. figure 3-1), car plus d'HMDSO et de ses fragments sont disponibles durant la phase de croissance. L'augmentation de la taille des poussières pourrait être liée à la densité des poussières. En effet, la formation plus rapide des poussières pourrait éviter des processus de densification au niveau des poussières lors de leur croissance dans le plasma. La gravité serait moins efficace sur ces poussières, car trop légères. Elles doivent atteindre une taille plus élevée pour gagner la même masse (être plus lourdes) et sortir du plasma. D'autre part, cette condition a été réalisée sans cache dans l'enceinte, car sinon elle ne serait pas stable. L'absence de cache a donc un effet sur le plasma qui pourrait se traduire sur la taille des poussières observées. Suite à ces variations expérimentales, il est difficile de se prononcer quant à l'origine précise de cette variation en taille et des expériences complémentaires pourraient valider le rôle de la quantité d'HMDSO sur la taille des poussières. De manière générale, la reproductibilité entre les conditions est encourageante pour poursuivre une étude centrée sur un contexte purement en lien avec la physique des matériaux.

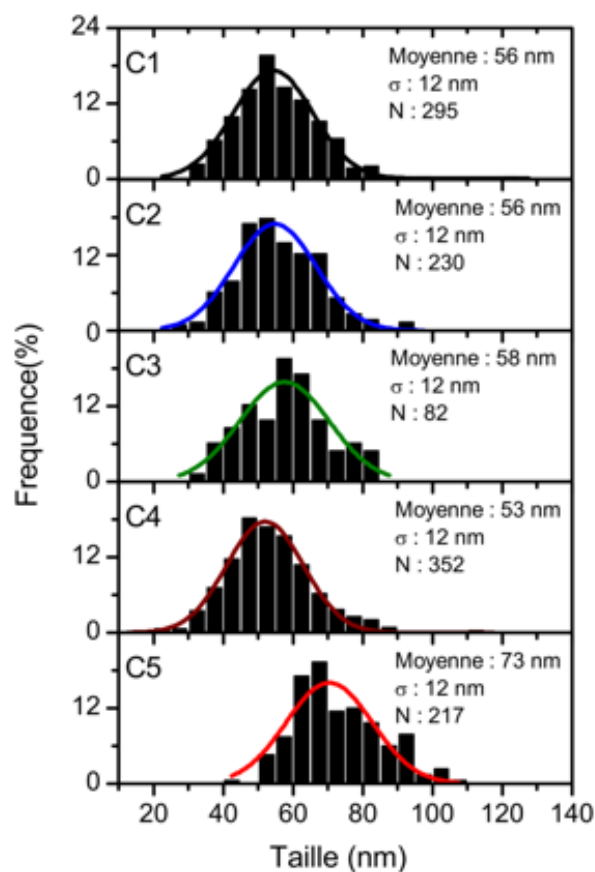


Figure 3-12 : Dispersion en taille des poussières observées par cliché MEB de la surface des échantillons collectés. La moyenne, l'écart-type et le nombre de poussières mesurées sont précisés dans les encarts pour chaque condition. Un ajustement a été réalisé par une fonction gaussienne.

Pour vérifier la validité de ces résultats, une lampe de mercure est utilisée pour en observer la diffusion des raies d'Hg à 365 nm et 546 nm par la poussière (cf. figure 3-13). Cette technique permet d'estimer la taille des grains à l'intérieur du plasma, en se basant sur les équations de Rayleigh dans le cas de poussières de silicium hydrogénées pour déterminer la limite de cette approximation [53,65] :

$$I \propto \frac{r_p^6}{\lambda^4}$$

$$\frac{2\pi r_p}{\lambda} \leq 0,7$$

Avec :

I : l'efficacité de la diffusion (rapport de l'intensité diffusée par rapport à l'intensité émise).

$r_p$  : le rayon des grains.

$\lambda$ : la longueur d'onde diffusée

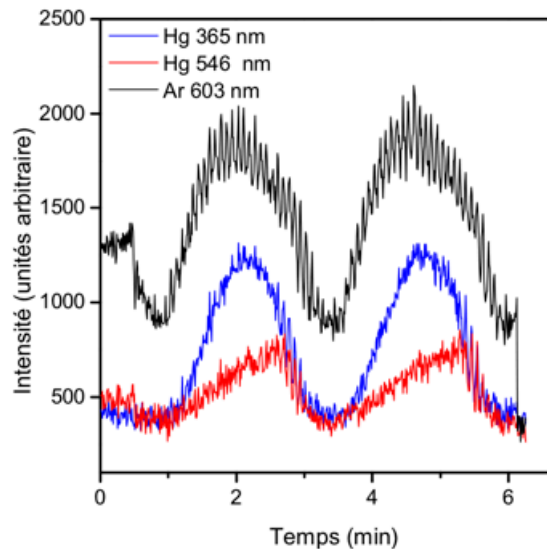


Figure 3-13 : Comparaison entre le suivi des poussières par OES et par diffusion des raies de mercure à 365 et 546 nm

Ainsi, la raie d'Hg à 365 nm est diffusée par des grains de rayon inférieur à 40 nm pendant toute la durée du cycle. La répartition en taille trouvée par microscopie électronique avoisine les 27 nm de rayon ce qui est cohérent avec la diffusion dominante par la raie à 365 nm. La diffusion de la raie d'Hg à 546 nm, indique le grossissement d'une partie des poussières, vers un rayon plus élevé, mais inférieur à 60 nm. L'intensité de cette raie croît progressivement et décroît en suivant la raie à 365 nm à la fin du cycle (à 150 s et à 320 s). Cela signifie que ce sont des poussières qui diffusent à la fois les deux raies. Leurs tailles sont donc probablement proches des 40 nm de rayon. Ces poussières correspondent aux tailles les plus élevées observées (cf. figure 3-12).

### **3-4 Composition des poussières collectées**

Les poussières ayant été collectées et analysées en fonction des différents paramètres plasma. Celles-ci sont caractérisées sur le plan de la composition afin de pouvoir corréler les paramètres du plasma et les caractéristiques de poussières formées.

#### **3-4-1 Analyse de la composition atomique des poussières**

Une première analyse de la composition des poussières collectées est réalisée lors de l'analyse par microscopie électronique à balayage par analyse dispersive en énergie (EDS). L'épaisseur de l'échantillon est inférieure au micron. De règle générale, l'analyse EDS permet de remonter à la composition élémentaire de l'échantillon. Un spectre EDS typique est présenté sur la figure 3-14. Les éléments présents dans l'échantillon sont le carbone, l'oxygène et le silicium. Les 3 éléments sont présents dans la molécule d'HMDSO. Cependant il est difficile d'établir une analyse quantitative, car à cause de la faible épaisseur de l'échantillon, le silicium présent dans les substrats est aussi visible sur le spectre.



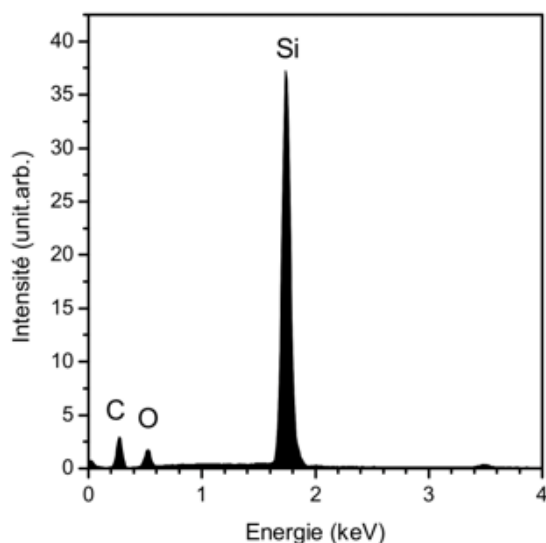


Figure 3-14 : Spectre EDS pour un échantillon issu de la condition 2 sur substrat de silicium.

Pour affiner l'analyse élémentaire du dépôt de poussière, la spectroscopie par photoélectron X (XPS) est utilisée. Cette technique est adaptée à l'analyse de la surface (5 nm) de l'échantillon. Ceci permet de s'affranchir des problèmes de substrat rencontré avec l'EDS, mais rend la technique sensible à la contamination. Nous ne ferons pas de comparaison entre les différentes conditions de plasma, car nous ne présentons ici qu'une étude réalisée sur la condition C2. Ces résultats ont été obtenus au CIRIMAT à Toulouse, mais ont pu être complétés par des analyses à l'ICMM de Madrid sur la condition C1 donnant des résultats similaires.

L'analyse en survol de l'échantillon (cf figure 3-15) permet de mettre en évidence la présence d'oxygène (532,5 eV), carbone (284 eV) et silicium (102 eV). Les résultats de l'analyse quantitative générale sont reportés dans le tableau 3-3. L'échantillon est majoritairement composé de carbone (58 %). À l'exclusion des atomes d'hydrogène non visibles en XPS, le carbone représente 2/3 des éléments de la molécule d'HMDSO. La molécule d'HMDSO a donc été fractionnée avant d'entrer dans la composition de la formation de poussières. Pour atteindre 58 %, il faut, en moyenne, retirer deux carbones de la molécule d'HMDSO (HMDSO-C<sub>2</sub>H<sub>x</sub>). En proportion, le silicium et l'oxygène sont assez proches d'une composition basée sur de l'HMDSO-C<sub>2</sub>H<sub>x</sub>. Ceci donnerait une structure polymérique de type polyméthylsiloxane (PDMS) :  $-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}-(\text{CH}_3)_2\text{Si-O})_n-$ .

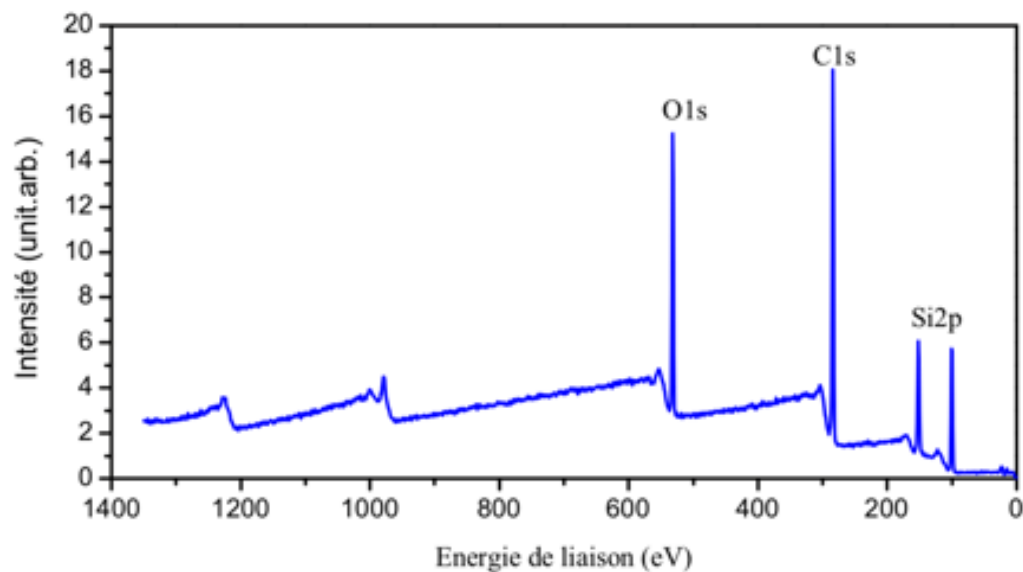


Figure 3-15 : Spectre de survol des poussières issues de la condition 2 par XPS

Tableau 3-3 : Résultats de l'analyse de la composition par XPS incluant l'analyse par déconvolution.

Éléments	Liaisons	Position du Pic (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Pourcentage atomique (%)	Pourcentage atomiques par élément (%)
Silicium	Si2p Si-O1	101,4	1,73	11,0	24,8
	Si2p Si-O2	101,95	1,79	11,1	
	Si2p Si-O3	102,65	1,78	2,7	
	Si2p Si-O4	103,25	1,75	0	
Carbone	C1s C-Si	284,44	1,58	44,4	58,0
	C1s C-C	285,1	1,31	10,7	
	C1s autres C-O	286	1,72	2,9	
Oxygène	O1s	532,58	1,76	17,2	17,2

L'oxygène est légèrement plus présent comparé au silicium. Ceci pourrait être dû soit à la rupture de liaisons Si-O-Si, amenant à l'incorporation de SiO dans les poussières, soit au remplacement de liaisons Si-C par des liaisons Si-O.

Le taux d'oxygène (~ 17 %) par rapport au silicium (~ 25 %) présuppose, à condition que chaque atome d'oxygène soit lié à deux atomes de silicium, une valeur maximale de 1,4 liaison oxygénée par atome de silicium. Dans ce cas, une partie des ponts Si-O-Si dans la structure

PDMS proposée serait remplacée par d'autres liaisons (Si-C-Si ou Si-Si par exemple). Les proportions obtenues par XPS sont en accord avec celles obtenues par Alexander *et al.* [99] après un dépôt par voie plasma avec l'HMDSO comme précurseur.

### **3-4-2 Structure organosiliciée des poussières**

#### *3-4-2-a Environnement chimique des éléments en surface*

Des spectres XPS à haute résolution des bandes de C1s, O1s et Si2p sont enregistrés afin d'établir l'environnement du carbone et du silicium par une décomposition de leurs bandes. Des valeurs expérimentales ou théoriques d'énergie de liaisons en fonction de l'environnement chimique sont retranscrites dans le tableau 3-4. La calibration est faite sur le carbone, en considérant que l'échantillon est faiblement pollué, et que le carbone est essentiellement lié à des atomes de silicium dans une structure de type PDMS. La bande est centrée à 284,4 eV comme proposé par Alexander et al [102,103]. Le choix de la calibration aurait pu se porter sur le positionnement de la bande du carbone à ~285 eV qui est généralement utilisé en XPS à cause de la présence de contamination de carbone. La calibration idéale serait probablement entre ces deux valeurs pour tenir compte des deux composantes. Cependant avec une calibration du carbone à 284,4 eV, la bande de l'oxygène se situe à 532,6 eV contre 532,4 eV présenté par Alexander et al [102] pour un échantillon plasma et PDMS. Cette valeur est plus élevée et notre compréhension sur cet effet porte sur une modification de l'environnement des oxygènes par rapport à leur expérience.

Concernant le silicium, le choix a été fait de n'étudier que le rôle du nombre d'oxygènes liés au silicium, l'HMDSO étant largement utilisé dans des plasmas oxygénés pour le dépôt en couches minces de silice [43,45,103]. L'attribution des énergies de liaisons en fonction de l'environnement des siliciums est connue [103] et reportée dans le tableau 3-4. Les valeurs sont reportées lorsque l'oxygène vient remplacer un atome d'hydrogène ou une liaison avec le carbone. Considérant la structure de l'HMDSO nous n'avons pas considéré de liaison Si-Si. De plus, l'impact d'autres types de liaisons sur le silicium est considéré comme faible devant celui de l'oxygène.

Les spectres et leur décomposition sont présentés sur la figure 3-16. L'analyse quantitative correspondant à ces attributions de bandes est reportée dans le tableau 3-3. Avec la calibration choisie, le carbone est majoritairement sous une forme liée à du silicium, avec une fraction (~10 %) de liaisons exclusivement C-C ou CH et enfin quelques traces de liaisons avec de l'oxygène (~2 %). Le silicium est majoritairement lié à un ou deux atomes d'oxygène.

Alexander *et al.* ont montré que l'HMDSO pouvait s'oligomériser dans les plasmas pour former des structures de type PDMS [99]. Nous avons pu suivre la première étape de la formation de ce type de structure par le suivi de la molécule de masse 221 (HMDSO<sub>1,5</sub>) en spectrométrie de masse *in situ* (cf. section 3-2-2). Dans ce type de structure, l'environnement du silicium est majoritairement avec deux atomes d'oxygène. Ceci implique que d'autres processus peuvent avoir lieu dans la phase plasma favorisant des liaisons de type Si-CH<sub>2</sub>-Si. Par rapport à la valeur estimée au paragraphe précédent impliquant un maximum de 1,4 liaison oxygénée par atome de silicium, la nouvelle valeur obtenue par décomposition de la bande Si2p est légèrement supérieure (1,7 liaison). Ceci montre les limites de l'analyse qui reste imprécise à cause des incertitudes sur la calibration. Néanmoins, la valeur ainsi obtenue est proche et peut être considérée comme représentative. Une calibration vers des énergies plus élevées devrait permettre d'augmenter cet écart. Il est probable que la décomposition des bandes du silicium soit incomplète ne prenant pas en compte des espèces sans oxygène par exemple.

Tableau 3-4 : Liste des valeurs d'énergie de liaisons en fonction de l'environnement du carbone ou du silicium issues de la littérature et utilisées dans la décomposition du signal. R = C ou H[103]

Environnement chimique	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R} - \text{Si} - \text{O} \\   \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{O} - \text{Si} - \text{O} \\   \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{O} - \text{Si} - \text{O} \\   \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{O} - \text{Si} - \text{O} \\   \\ \text{O} \end{array}$
Énergie de liaison	101.6 eV	102.1 eV	102.8 eV	103.4 eV
Abréviation	R <sub>3</sub> Si-(O) <sub>1</sub>	R <sub>2</sub> Si-(O) <sub>2</sub>	R <sub>1</sub> Si-(O) <sub>3</sub>	Si-(O) <sub>4</sub>
Structure type		PDMS		Silice

Cependant, l'analyse XPS à haute résolution des poussières collectées tend vers un composé organosilicié de structure type PDMS incorporant des liaisons Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Si. Ce raisonnement confirme notre hypothèse, sur les processus de formation des poussières basés sur les fragments d'HMDSO, émise suite à l'analyse par spectrométrie de masse *in situ*.

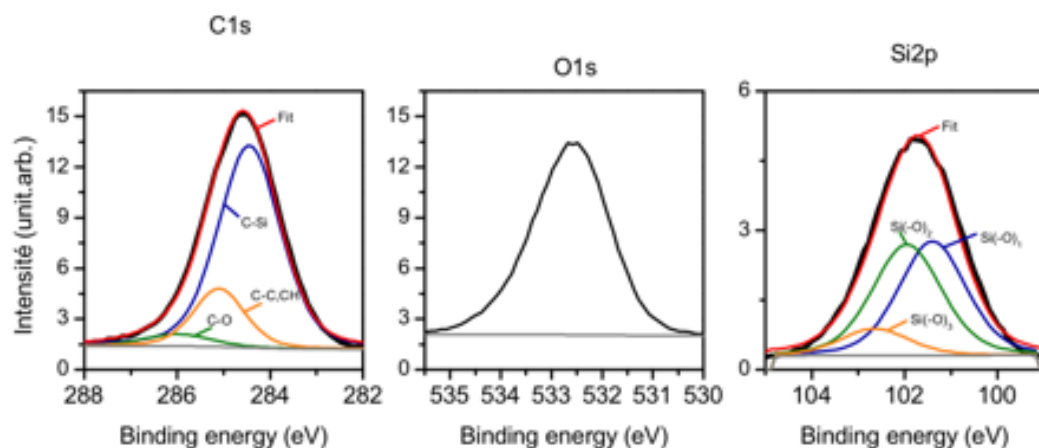


Figure 3-16 : Spectre XPS à haute résolution des éléments présents dans l'échantillon. Une décomposition donnant les environnements possibles des éléments (tracés en couleurs) a été proposée avec des environnements possibles du carbone et du silicium.

Si la composition élémentaire des échantillons de poussières collectées a pu être établie par XPS, des incertitudes persistent concernant l'environnement chimique de ces éléments. De plus la technique XPS et une technique de surface (5 nm). Dans l'optique de connaître les types de liaisons créées lors de la formation des poussières et la composition sur l'ensemble de l'échantillon, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée à l'aide du dispositif ESPOIRS à l'IRAP.

#### 3-4-2-b Confirmation par spectroscopie infrarouge de la structure organosiliciée des poussières collectées

L'analyse par spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations sur la composition globale de l'échantillon. Elle est moins sensible à la composition de la surface que l'analyse XPS et donne des informations sur les liaisons chimiques formées par les éléments présents dans l'échantillon. Nous avons précédemment supposé suite à la spectrométrie de masse *in situ* et à l'analyse XPS que les poussières étaient composées d'oligomères d'HMDSO. L'analyse infrarouge devrait permettre d'observer les liaisons caractéristiques de dépôts organosiliciés.

La figure 3-17 présente les spectres infrarouges pour les conditions C1, C2, C4 et C5 (cf. tableau 3-1). La condition C3 (P=30 W) a volontairement été écartée de cette analyse pour discuter du rôle de la puissance dans un prochain paragraphe. Les spectres sont fortement reproductibles d'une condition à l'autre et nous procéderons donc à une analyse générale dans un premier temps. Chacun des spectres présente une ligne de base linéaire entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  et

700  $\text{cm}^{-1}$  dont la pente est identique d'un spectre à l'autre et dont la contribution est négative (baisse de l'absorption). Ceci est dû à ce que la référence du signal est prise sur un substrat de silicium pour être soustraite. L'absorption négative indique que le substrat avec les poussières transmet plus de signal infrarouge. La nouvelle interface Si/échantillon pourrait favoriser la transmission du signal en diminuant les pertes liées à la réflexion par rapport à un substrat de silicium pur. Les positions des bandes observées et leurs attributions ont été reportées pour chaque condition dans le tableau 3-5.

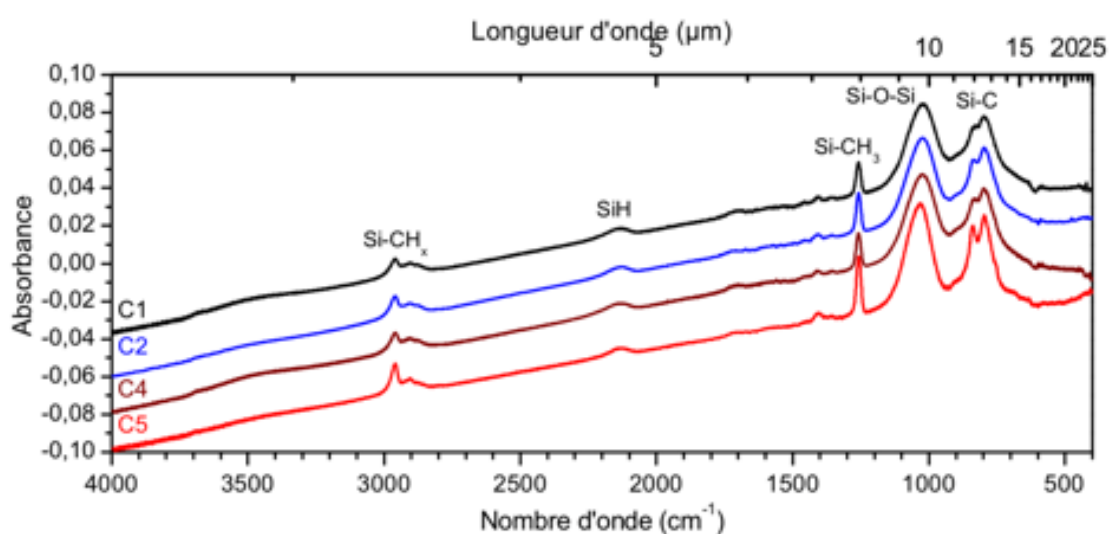


Figure 3-17 : Spectres infrarouges des différents échantillons collectés pour les conditions C1, C2, C4 et C5 (toutes conditions concernent un plasma entretenu avec la même puissance  $P = 10 \text{ W}$ ). Les spectres ont été décalés pour plus de clarté. L'axe supérieur donne la longueur d'onde en  $\mu\text{m}$ .

Les spectres des échantillons représentent un matériau de type organosilicié. Des liaisons typiques, similaires à celle de l'HMDSO ont été observées (22). Les bandes caractéristiques de groupements méthyles liés au silicium sont observables entre 2900  $\text{cm}^{-1}$  et 3000  $\text{cm}^{-1}$  et à 1259  $\text{cm}^{-1}$ . Les déformations asymétriques se retrouvent à 797  $\text{cm}^{-1}$  et 835  $\text{cm}^{-1}$ . La bande à 797  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une déformation dans un environnement où seulement 2 groupements méthyles sont liés au silicium, indiquant la perte de groupements méthyles pendant le processus de croissance des poussières par voie plasma. La position de la bande de la liaison Si-O-Si varie entre 1022  $\text{cm}^{-1}$  et 1031  $\text{cm}^{-1}$ . Raynaud *et al.* [104] ont enregistré des spectres de la molécule d'HMDSO sans plasma et ont montré que la bande de la liaison Si-O-Si était à 1072  $\text{cm}^{-1}$ . La différence entre les poussières et la molécule est attribuée à un environnement perturbé de la liaison lors de l'oligomérisation de l'HMDSO formant une structure de type  $-\text{[(CH}_3\text{)}_2\text{SiO]}_n-$  [104].

Des bandes attestent de la fragmentation et de la réactivité dans le plasma, car elles ne correspondent pas à des liaisons présentes dans la molécule d'HMDSO. La bande à 2133  $\text{cm}^{-1}$  correspond au groupement Si-H et la bande à 1712  $\text{cm}^{-1}$  de très faible intensité correspond à des liaisons C=O. Les deux bandes, à 1459  $\text{cm}^{-1}$  et 1358  $\text{cm}^{-1}$ , malgré leurs faibles intensités attirent notre attention, car assez peu observées ou décrites dans la littérature. Ces deux bandes correspondent à la déformation asymétrique et symétrique des liaisons C-H au sein de groupes -Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-2</sub>-Si- et Si-CH<sub>2</sub>-Si dont le mode « wagging » correspondant est masqué par la bande Si-O-Si. Ceci implique donc la formation de ponts carbonés entre les atomes de silicium. Ces ponts peuvent être une indication de voies supplémentaires de formation d'oligomères à partir de précurseurs HMDSO [102,105] et confirment les conclusions issues de l'analyse XPS. Ces deux bandes sont complétées par celles à 2864  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à l'élongation du groupe CH<sub>2</sub>.

Tableau 3-5 : Position des bandes principales observées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ( $\nu$  : élongation,  $\delta$  : déformation,  $\rho$  : déformation de type « rocking » et  $\omega$  : déformation de type « wagging »,  $a$  : antisymétrique,  $s$  : symétrique). Les attributions sont issues de la littérature qui est parfois imprécise quant aux modes de vibrations.

Types de vibrations	Groupes	C1	C2	C3	C4	C5	Réf
		$\text{cm}^{-1}$					
$\nu^a_{\text{CH}_3}$	Si-CH <sub>3</sub>	2960	2960	2955	2959	2960	[66,82,104,106-109]
$\nu^s_{\text{CH}_3}$	Si-CH <sub>3</sub>	2904	2904	2908	2907	2907	[66,82,104,106-109]
$\nu^s_{\text{CH}_2}$	CH <sub>2</sub>	2874	2874	2873	2875	2872	[82,104,109]
$\nu_{\text{SiH}}$	SiH	2133	2133	2138	2132	2132	[82,104,106,108]
$\nu^a_{\text{CO}}$	C=O	1711	1714	1700	1710	1713	[82,108]
$\delta^a_{\text{CH}_2}$	-Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>1-2</sub> -	1459	1458	1456	1460	1461	[110]
$\delta^a_{\text{CH}_3}$	Si-CH <sub>3</sub>	1407	1408	1408	1408	1405	[82,106,108]
$\delta^s_{\text{CH}_2}$	Si-CH <sub>2</sub> -Si	1358	1358	1354	1357	1358	[82,106]
$\delta^s_{\text{CH}_3}$	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	1259	1258	1257	1258	1258	[66,104,106-108]
$\nu^a_{\text{SiOSi}} (+ \omega_{\text{Si(CH}_2\text{)Si}})$	Si-O-Si	1022	1024	1014	1022	1031	[66,82,104,106-108]
$\rho_{\text{CH}_3}$	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	835	838	832	836	839	[66,82,104,106-108]
$\rho_{\text{CH}_3} (+\nu^s_{\text{SiO}})$	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	797	798	800	798	796	[66,82,106-108]
$\nu_{\text{SiC}}$						753	[104]

Étant donnée la forme très large des bandes entre 600  $\text{cm}^{-1}$  et 1200  $\text{cm}^{-1}$  il est très probable que d'autres bandes aient une contribution en plus de celle mentionnée. On pensera notamment aux vibrations d'élongation de Si-C ou Si-O dont les bandes caractéristiques se

situent dans cette gamme de nombres d'onde. La présence de groupements -OH est faible, mais peut être attestée par la large bande autour de  $3600\text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres présentés plus haut ont pu être complétés par des analyses de  $600$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  comprenant une bande vers  $440\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est probablement liée à une déformation de type « rocking » de la liaison Si-O-Si.

### **3-4-3 Rôle des paramètres expérimentaux sur la structure organosiliciée des poussières**

Les spectres présentés sur la figure 3-17 ont été réalisés pour les conditions C1, C2, C4 et C5. Ces conditions ont été réalisées à une puissance plasma de 10 W et présentent toutes une  $T_e$  de l'ordre de 1,75 eV. Leurs spectres FTIR présentent peu de différences et sont superposables y compris au niveau de la ligne de base. Une légère différence s'observe au niveau de la condition C5 ( $F_{\text{HMDSO}} = 0,56\text{ sccm}$ ). Les bandes correspondant aux groupements méthyles sont légèrement plus intenses que dans les autres conditions, notamment la bande à  $839\text{ cm}^{-1}$  correspondant au groupe Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> qui est plus définie. Un épaulement à  $753\text{ cm}^{-1}$ , pourrait être une indication supplémentaire de la présence plus marquée de liaisons Si-C. Cette différence s'accompagne d'un décalage de la bande de Si-O-Si à  $1031\text{ cm}^{-1}$ . Pour cette condition, la quantité d'HMDSO injectée par pulse est plus importante, la cinétique de formation des poussières est plus rapide ( $T_{\text{poussière}} = 71\text{ s}$ , cf. figure 3-2), leur taille légèrement plus importante (73 nm, figure 3-11) et la température électronique légèrement plus faible (1,7 eV cf. figure 3-4). Ces résultats complétés par la spectroscopie infrarouge laissent penser que l'HMDSO est moins fragmenté (plus de précurseurs pour une  $T_e$  légèrement plus faible) favorisant l'incorporation de liaisons Si-CH<sub>3</sub> dans la structure de la poussière et modifiant ainsi l'environnement autour des liaisons Si-O-Si par rapport aux autres conditions. Les poussières sont alors moins denses. Les poussières atteignent donc une taille plus grande avant de quitter le plasma.

La figure 3-18 permet de comparer les spectres infrarouges obtenus pour les conditions C1(P=10 W) et C3 (P=30 W). Entre ces deux conditions, seule la puissance a été changée dans les paramètres opératoires du plasma. La ligne de base a été soustraite pour plus de clarté et les spectres normalisés par l'épaisseur de la couche formée par les poussières. Lorsque la puissance augmente, les bandes d'absorption des groupements méthyles diminuent. L'apport de puissance dans les conditions plasma augmente la fragmentation de l'HMDSO et la perte des groupements méthyles. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Despax *et al.* [82] dans le même



réacteur pour le dépôt d'un film mince organosilicié issu de la polymérisation d'HMDSO par plasma. De plus, une densification du film mince organosilicié a été constatée. Les observations par imagerie MEB (C3 cf. figure 3-11) sont plus précises, les reliefs des poussières sont plus définis ce qui pourrait être lié à des poussières plus denses. En conséquence, les tailles observées devraient être plus petites. Ce n'est pas le cas (cf. figure 3-12). Toutefois, le comptage est fait dans ces conditions sur un nombre restreint de poussières. Si la taille n'est pas plus petite, c'est que la formation des poussières est un mécanisme différent du dépôt d'un film d'HMDSO. Il est possible que des paramètres physiques autres que la masse puissent influencer la taille des poussières obtenues comme la répulsion électrostatique due à l'effet d'écran des poussières dans le plasma ou la force d'entraînement des ions.

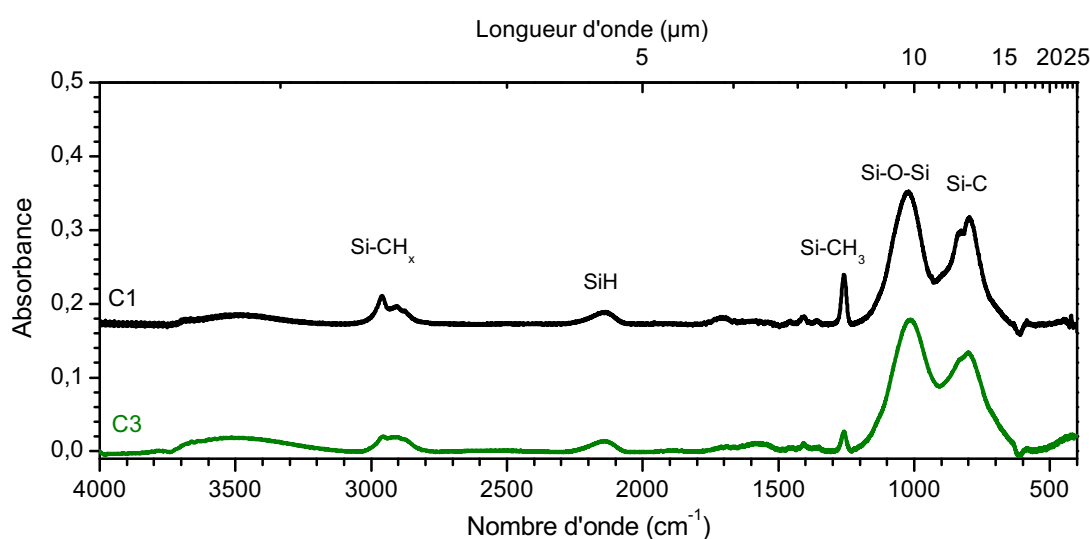


Figure 3-18 : Effet de la puissance appliquée au plasma sur les échantillons, comparaison entre deux spectres infrarouges, normalisés par l'épaisseur, obtenus pour les conditions C1 (P=10W) et C3 (P=30W)

### 3-4-4 Composition moléculaire des poussières

Les informations obtenues jusqu'à présent sur la composition des échantillons donnent une image générale de la structure des poussières. Mais les mécanismes en phase gaz du plasma peuvent impliquer la formation d'un large éventail de molécules entrant dans la composition de poussières ou se formant en parallèle.

Une analyse par spectrométrie de masse *ex situ* a donc été réalisée pour étudier la composition moléculaire des poussières collectées. La technique AROMA a été détaillée dans le chapitre 2 (cf. §2.6). L'utilisation d'un laser UV (266 nm) rend le dispositif particulièrement sensible aux espèces aromatiques. Elle ne permet donc pas *a priori* d'analyser des molécules ayant une structure organosiliciée, car non aromatique. Les différents signaux liés à la formation

de liaison CH<sub>2</sub> en spectroscopie infrarouge dans l'ensemble des conditions et la prédominance de l'acétylène et du méthane observé dans le plasma par spectroscopie *in situ* ont montré que des réactions chimiques impliquant le carbone étaient possibles dans le plasma.

Cependant pour l'ensemble des conditions, le dispositif AROMA ne donne aucun signal. *A priori*, l'absence de signal indique l'absence de molécules aromatiques dans l'échantillon. Cependant, cette absence pourrait être liée à la structure des poussières. En effet, la formation d'oligomères, voire de polymères, peut former une structure sous forme de chaînes fortement réticulées difficiles à désorber, la composante organosiliciée des poussières pourrait alors jouer un rôle de liant emprisonnant les molécules aromatiques. Bien que cette dernière idée ne puisse être écartée, nous considérerons par la suite que l'absence de signal avec AROMA traduit l'absence de molécules aromatiques. Des essais ont été réalisés en configuration LDI avec une énergie de laser infrarouge plus élevée pour essayer de voir d'autres types d'espèces qui seraient présentes dans les poussières. Nous n'avons pas obtenu de signal non plus, ce qui indique une rigidité probable de la composante organosiliciée.

### 3-5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons pu développer la synthèse et la caractérisation de poussières types par voie plasma. Les rôles des caractéristiques de l'impulsion pulsée d'HMDSO et de la puissance injectée dans le plasma ont pu être estimés via l'étude d'un éventail de conditions (cf. tableau 3-1). L'impact de la quantité d'HMDSO introduite dans le plasma par pulse se situe principalement sur la cinétique de formation des poussières (cf. figure 3-3) tandis que la puissance utilisée pour entretenir le plasma a un rôle sur la fragmentation du précurseur (cf. figure 3-18) et dans les schémas de réactions conduisant à la formation de poussières. Ces impacts restent toutefois assez faibles et une tendance a pu être dégagée au fil de ce chapitre. Un lien a pu être établi entre la composition des échantillons collectés et les phénomènes ayant lieu en phase plasma.

Il est généralement admis que la formation des poussières est induite par la formation des anions C<sub>2</sub>H<sup>-</sup> suite à la dissociation par attachement de l'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). La présence d'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) dans la phase plasma a été attestée par spectrométrie de masse *in situ*. La composition des poussières obtenues a été caractérisée par diverses techniques. Les spectroscopies XPS et infrarouge ont permis de déterminer une structure de type organosiliciée, ces résultats sont cohérents avec le suivi des fragments HMDSO-15 et de l'oligomère HMDSO<sub>1,5</sub> observés par spectrométrie de masse *in situ* (cf. figure 3-7). La similitude entre la

structure infrarouge observée sur des poussières et celle observée sur des dépôts en couches minces sans présence de poussière semble indiquer que les processus de croissance des poussières sont similaires à un dépôt de matrice organosiliciée. Ainsi, le mécanisme de formation des poussières suit la création de sites de nucléation par l'acétylène. Les premiers grains de poussière jouent par la suite le rôle de surface de dépôt pour une coquille organosiliciée. En revanche, ce mécanisme de formation rend difficile la différenciation entre les poussières formées dans la phase gaz du plasma et une matrice organosiliciée qui les lie au lors de leur arrivée sur la surface d'un substrat. La composition finale des échantillons contient nécessairement une proportion de cette matrice. De plus, compte tenu de la taille des poussières observées et la structure en strates des générations successives de poussières, le dépôt parallèle de matrice fait probablement office de liant et ne représente pas la majorité de l'échantillon. La composition étant *a priori* la même, nous considérons l'analyse de nos échantillons comme représentative de la composition des poussières formées dans le plasma.





## Chapitre 4 : Impact de l'oxygène sur la formation des poussières par voie plasma

Le chapitre 3 a permis de dégager les premières considérations quant à la formation de poussières organosiliciées par voie plasma. Les modèles de formation des poussières dans les enveloppes d'étoiles évoluées prévoient que la composition de ces poussières formées dépend du rapport C/O (Chapitre 1 ; §1-1-2) qui amène à des poussières carbonées ( $C/O > 1$ ) ou silicatées ( $C/O < 1$ ). D'autre part, l'HMDSO est souvent utilisé comme précurseur dans un plasma riche en oxygène pour le dépôt de silice en couches minces [43,45,103]. Dans un cas comme dans l'autre, l'étude de l'impact de l'oxygène sur la formation de fragments d'HMDSO, et par conséquent sur la formation des poussières est donc importante. L'analyse de la composition élémentaire dans le chapitre 3 (cf. §3. 4. 1) montre que le carbone est majoritaire dans les poussières. Dans ce chapitre, nous essayons d'observer une transition entre des poussières organosiliciées (cf. chapitre 3) et des poussières plus oxygénées, avec une structure plus proche de la silice en faisant varier le rapport C/O dans le plasma.

### 4-1 Impact de l'oxygène sur la formation des poussières *in situ*

#### 4-1-1 Estimation du rapport C/O

Dans un plasma froid, la diversité chimique est élevée. On y trouve une grande variété d'espèces : des molécules, des radicaux, des atomes, des ions (anions et cations) qui peuvent être sous forme excitée. L'apport de chaque type d'espèce dans l'entretien du plasma, ainsi que dans les réactions chimiques se produisant dans le plasma, est important. Dès lors, la définition d'un rapport C/O basé uniquement sur des mesures de concentration des atomes libres de carbone et ceux d'oxygène dans le plasma ne sera pas représentative de ce milieu complexe. Notre choix porte donc sur les paramètres opératoires. La composition du mélange gazeux dans le plasma est contrôlée par l'injection de deux gaz réactifs : l'hexamethyldisiloxane (HMDSO,  $C_6H_{18}Si_2O$ ) et le dioxygène ( $O_2$ ).

Pour pouvoir comparer les résultats en fonction de l'injection de l'HMDSO et de dioxygène, un rapport C/O élargi est donc défini. Il est noté  $[C]/[O]$  et traduit la quantité de carbone et d'oxygène dans le plasma, quelle qu'en soit la forme. Pour déterminer ce rapport, deux approximations ont été réalisées. Premièrement, étant à basse pression, le dioxygène et l'HMDSO sont considérés tous deux comme des gaz parfaits. Deuxièmement, les flux sont considérés comme représentatifs de la quantité de molécules injectées. Les autres valeurs des

équations des gaz parfaits sont considérées comme constantes d'un gaz à l'autre. Le rapport  $[C]/[O]$  s'écrit alors en fonction des flux de gaz injectés pondérés respectivement par le nombre d'atomes de carbone ou d'oxygène entrant dans leur composition :

$$\frac{[C]}{[O]} = \frac{6 \times F_{HMDSO}}{2 \times F_{O_2} + F_{HMDSO}} \quad (4-1)$$

La validité de ce rapport est limitée par les approximations réalisées. La définition de ce rapport  $[C]/[O]$  (expression 4-1) ne considère pas la dynamique des processus physico-chimiques se produisant dans le plasma. L'injection d'HMDSO se fait par pulses et cette injection pulsée est une condition nécessaire pour pouvoir obtenir des générations successives de poussières. L'injection d' $O_2$  se fait en continu. La réactivité de l'oxygène opère donc en continu sur les fragments issus de la décomposition d'HMDSO. Cette complexité physico-chimique dans le plasma ne nous permet pas de trouver une définition exacte et simple du rapport C/O.

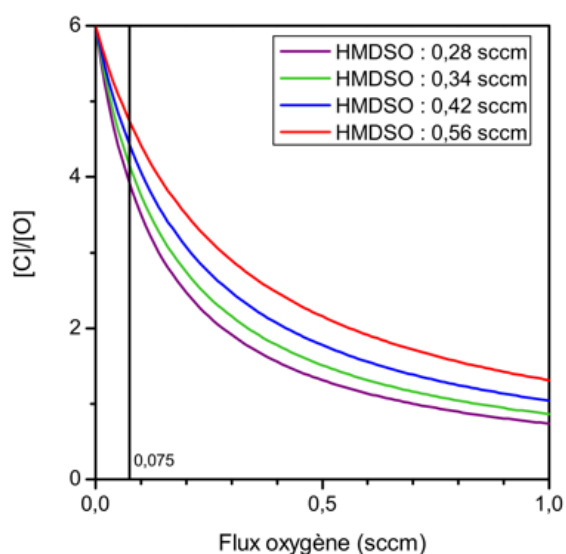


Figure 4-1 : Abaque du rapport  $[C]/[O]$  en fonction du flux d'oxygène injecté et du flux moyen d'HMDSO. Un flux de 0,075 sccm de dioxygène est le flux minimum.

En revanche, la définition d'un rapport  $[C]/[O]$  élargi selon l'expression 4-1 basée sur des conditions opératoires est appropriée pour obtenir une idée générale de la composition du plasma et déterminer les paramètres d'injection à utiliser. Dans le cas de l'injection d'HMDSO sans oxygène, le rapport  $[C]/[O] = 6$ . Il diminue avec l'ajout de dioxygène. Le tracé de ce

rapport est représenté sur la figure 4-1 pour différents flux moyens en HMDSO. Le rapport  $[C]/[O]$  varie significativement jusqu'à environ 1 sccm de dioxygène. La décroissance du rapport C/O est forte entre 0 et 0,2 sccm de dioxygène. Le contrôleur de flux possède un offset de flux d'oxygène minimum de 0,075 sccm, ce qui limite donc les valeurs accessibles du ratio  $[C]/[O]$  pour affiner l'étude sur la formation de poussières. Le flux d'HMDSO peut alors être augmenté pour accéder à des valeurs plus élevées. À l'inverse, pour obtenir un ratio  $[C]/[O] < 1$ , il est recommandé d'utiliser des flux en HMDSO plus faibles.

#### **4-1-2 Transition entre régime poussiéreux et non poussiéreux en fonction du rapport $[C]/[O]$**

Une série d'expériences a été réalisée dans le but d'observer les effets de l'injection d'oxygène durant la formation des poussières. L'injection d'HMDSO est fixée à  $R_c = 56\%$ ,  $t_{on} = 2,8$  s,  $T = 5$  s,  $A(V) = 1,5$  V ce qui donne un flux moyen de 0,336 sccm. Le choix de ces paramètres du pulse d'HMDSO permet d'envisager un rapport  $[C]/[O]$  supérieur à 4 conformément à l'abaque de la figure 4-1.

L'impact de l'oxygène sur les cycles de formation des poussières est évalué par spectroscopie d'émission optique. L'expérience consiste à former des poussières par injection pulsée d'HMDSO puis à augmenter progressivement le flux continu d'oxygène. Un exemple est présenté sur la figure 4-2. Lorsque le rapport  $[C]/[O]$  diminue, l'amplitude des cycles de formation des poussières diminue. Par exemple, elle diminue de 15 % entre  $[C]/[O] = 4,1$  et  $[C]/[O] = 3,5$  sur deux cycles (cf. figure 4-2 entre 14 min et 19 minutes). À partir d'un certain flux d'oxygène ( $3,2 < [C]/[O] < 3,4$ ), le signal cyclique est perdu indiquant la fin de la formation des poussières. Les poussières se reforment dans le réacteur quelques secondes après que l'oxygène soit coupé. La disparition des poussières est donc liée à la présence de l'oxygène dans le plasma.



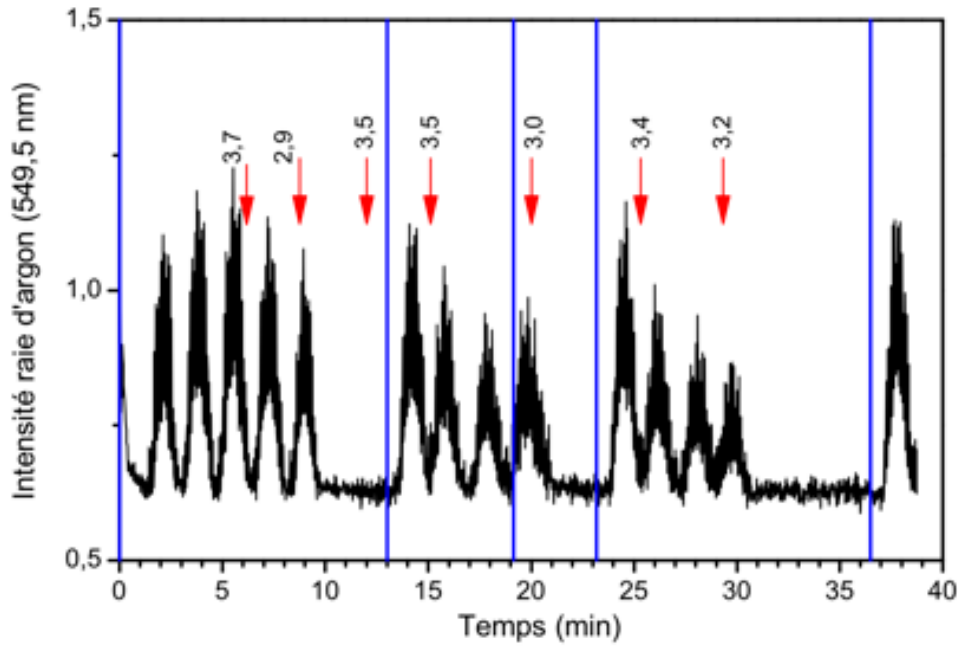


Figure 4-2 : Suivi temporel de la raie d'argon à 549,5 nm obtenue par OES indiquant la formation des poussières ( $F_{\text{HMDSO}}=0,336$  sccm,  $R_c = 56\%$ ,  $P = 10$  W) dans un plasma d'Ar/HMDSO/O<sub>2</sub>. Les flèches indiquent les variations du rapport  $[C]/[O]$  durant l'expérience. Les traits bleus correspondent à un retour au flux d'oxygène minimum ( $[C]/[O] = 4,1$ ). L'origine est fixée à l'injection de l'HMDSO dans le plasma. L'intensité est normalisée par rapport à l'intensité du plasma d'argon avant l'injection d'HMDSO.

Des expériences, reprenant le schéma présenté sur la figure 4-2 (accroissement progressif du flux d'oxygène), ont été réalisées pour des puissances injectées différentes. Les résultats obtenus sont présentés sous la forme d'un diagramme présentant la présence des poussières dans le plasma en fonction de la puissance et du rapport  $[C]/[O]$  (cf. figure 4-3). À l'aide de ce diagramme, une première transition dépendante du rapport  $[C]/[O]$  et de la puissance appliquée dans le réacteur peut être estimée. Plus la puissance est élevée, plus la formation des poussières est facilement inhibée en présence d'oxygène.

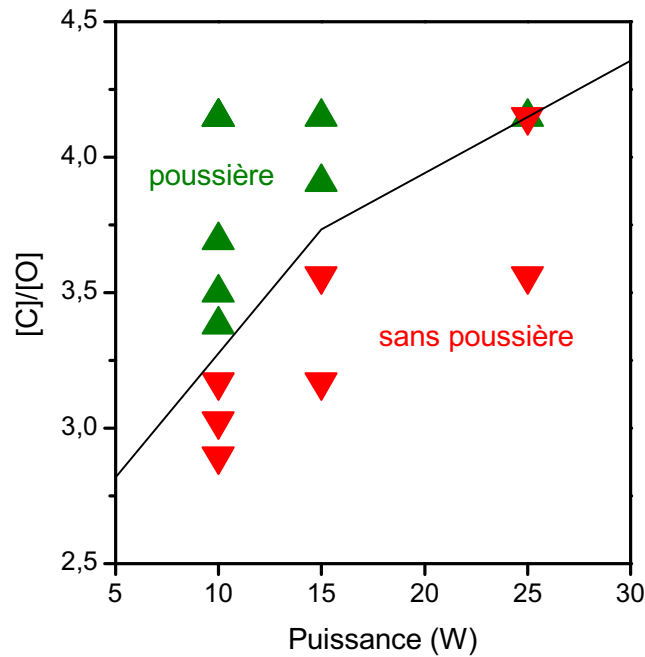


Figure 4-3 : Diagramme de l'observation des poussières dans la phase plasma en fonction de la puissance et du rapport  $[C]/[O]$ . Les pulses d'injection d'HMDSO sont constants d'une condition à l'autre ( $F_{HMDSO} = 0,336$  sccm,  $R_c = 56\%$ ,  $t_{on} = 2,8$  s,  $T = 5$  s)

La formation des poussières dans le plasma nécessite la formation de molécules pouvant former les premiers germes qui coalescent et croissent pour former les poussières dans le réacteur (cf. chapitre 1 §1. 2. 3). Nous pouvons résumer ces processus en deux parties, la nucléation, qui regroupe les processus amenant à la formation des premiers germes, et la croissance des poussières qui permet, à partir des germes, d'obtenir des poussières de tailles plus élevées. La disparition des poussières en présence d'oxygène montre son influence sur la nucléation ou la croissance. L'impact de l'oxygène sur ces deux étapes sera donc discuté dans les deux paragraphes suivants.

#### 4-1-3 Effets sur la nucléation des poussières

La phase de nucléation est une phase critique pour la formation des poussières (cf. chapitre 1 § 1. 2. 3). Sans germes, aucune poussière ne peut se former dans le plasma. L'oxygène pourrait donc avoir un impact direct sur la formation ou la survie de ces germes. La figure 4-4 suit une expérience similaire à celle présentée dans la figure 4-2 avec une puissance de 25 W. Dans cette condition, le flux d'oxygène minimum (0,075 sccm) est déjà une condition limite pour la formation des poussières (cf. figure 4-3). C'est donc une condition intéressante pour essayer d'observer si le comportement temporel du plasma évolue lorsqu'il est proche

d'une condition sans poussière. Sur la figure 4-4 deux générations de poussières sont séparées par un plateau d'environ 2 minutes pour lequel on n'observe pas de changement dans l'émission du plasma. Un délai est donc nécessaire avant d'observer la croissance des poussières. Une fois amorcé, un cycle de formation des poussières dure 115 s ce qui est de l'ordre des cycles observés sans oxygène dans le chapitre 3 (en considérant les paramètres de pulses différents). L'augmentation de l'intensité des raies d'émission du plasma commence lorsque les poussières commencent à se former, ce qui entraîne une modification de la densité électronique et donc de l'énergie moyenne des électrons pour pouvoir entretenir le plasma. La présence d'un plateau indique donc que la formation des molécules précurseurs ou des premiers germes est longue dans ce cas particulier. La présence d'oxygène modifie donc le réseau chimique impliqué dans la formation des poussières.

Des expériences dans des plasmas d'un mélange d'Ar/HMDSO/O<sub>2</sub> ont pu montrer une compétition entre la formation de l'acétylène et du méthane avec des composés oxygénés [111]. En effet, la présence d'oxygène dans ce mélange permet de nouvelles réactions chimiques dans le plasma qui conduisent à la réduction des espèces hydrocarbonées par des processus de combustion. La formation d'espèces telles que le formaldéhyde (COH<sub>2</sub>), l'acide formique (CO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et l'eau (H<sub>2</sub>O) se trouve favorisée. L'acétylène est communément considéré comme le précurseur des poussières dans les plasmas entretenus dans des gaz hydrocarbonés. L'oxygène a probablement un impact sur la quantité d'acétylène disponible soit en réagissant directement avec celui-ci dans le plasma, soit par effet de gravure sur le carbone fixé aux parois pour former du CO<sub>2</sub> qui n'est alors plus disponible pour former l'acétylène [111]. À partir d'une quantité seuil d'acétylène, la phase de nucléation peut avoir lieu, directement suivie par la phase de croissance. Sans acétylène, la formation des poussières est inhibée. Des expériences de spectrométrie de masse supplémentaires pourraient valider cette hypothèse.

Lorsque la puissance est augmentée, l'oxygène inhibe plus facilement la formation des poussières. La présence de plateaux est particulièrement mise en évidence pour une puissance de 25 W. Soit l'augmentation de la puissance cause la destruction des premiers germes, soit elle augmente le taux de réaction des espèces carbonées (acétylène, carbone aux parois) avec l'oxygène ou de la dissociation de l'O<sub>2</sub>. Ces deux mécanismes ont probablement lieu en même temps dans nos expériences.

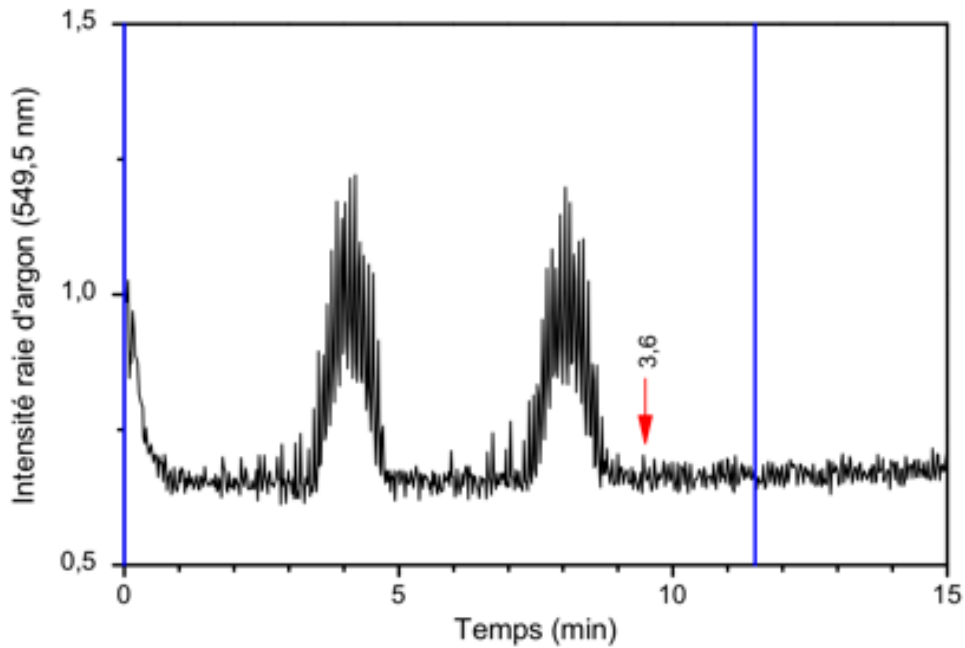


Figure 4-4 : Suivi temporel de la raie d'argon à 549,5 nm obtenue par OES ( $F_{\text{HMDSO}} = 0,336 \text{ sccm}$ ,  $R_c = 56 \%$ ,  $t_{\text{on}} = 2,8 \text{ s}$ ,  $T = 5 \text{ s}$ ,  $P = 25 \text{ W}$ ) dans un plasma d'Ar/O<sub>2</sub>. Les flèches indiquent les variations du rapport  $[C]/[O]$  durant l'expérience. Les traits bleus correspondent à un retour au flux d'oxygène minimum ( $[C]/[O] = 4,1$ ). L'origine est fixée à l'injection de l'HMDSO dans le plasma. L'intensité est normalisée par rapport à l'intensité du plasma d'argon avant l'injection d'HMDSO.

#### 4-1-4 Effets sur la croissance des poussières

La disparition des poussières est liée à la disparition des germes. En présence d'oxygène, il existe une compétition entre les éléments réagissant avec l'oxygène et ceux réagissant pour former les germes. Dans l'expérience présentée sur la figure 4-2, chaque augmentation du flux d'oxygène est réalisée lorsque des poussières sont en train de se former dans le plasma. Quelle que soit la valeur du rapport  $[C]/[O]$  atteinte, le cycle de formation de poussières continue. Une fois le cycle terminé, si le rapport  $[C]/[O]$  dépasse la limite, les poussières ne se reforment pas. Les poussières ne sont donc pas détruites par l'oxygène et la croissance aura toujours lieu si les germes sont présents. En revanche, l'oxygène peut avoir un effet sur les processus intervenant lors de la croissance, les ralentir ou les accélérer.

Ainsi pour établir l'aspect cinétique lié à la croissance des poussières, nous avons repris les paramètres de la condition C1 du chapitre 3 ( $F_{\text{HMDSO}} = 0,28 \text{ sccm}$ ,  $R_c = 70 \%$ ,  $t_{\text{on}} = 3,5 \text{ s}$ ,  $T = 5 \text{ s}$ ,  $A(V) = 1 \text{ V}$ ,  $P = 10 \text{ W}$ ). Du dioxygène est progressivement ajouté et la formation des poussières est suivie par OES (cf. figure 4-5).

La durée des cycles observée est de 120 s. Les cycles sont donc plus courts que ceux observés dans le chapitre 3 ( $C1 T_{\text{poussière}} = 145$  s). Dans le chapitre 3, nous avons pu montrer que la fréquence des cycles de formation des poussières est proportionnelle à la quantité d'HMDSO injectée par pulses (cf. chapitre 3 § 3.2.1). La durée du cycle dans les expériences précédentes de ce chapitre (cf. figure 4-2 et figure 4-4) est d'environ 100 s pour un flux en HMDSO de 0,336 sccm. Le modèle linéaire, pour ces paramètres d'injection d'HMDSO, prévoit des cycles de 120 s. La durée des cycles lors de l'injection d'oxygène semble donc diminuer de 17 %.

En présence d'oxygène, les cycles de formation des poussières sont plus courts que pour des conditions sans oxygène. Cependant, dans notre cas le flux minimum d'oxygène est de 0,075 sccm et la différence sur la durée des cycles est déjà observée pour ce flux. Lorsque de l'oxygène supplémentaire est ajouté, nous n'observons pas d'effet significatif tant que les poussières sont présentes, la durée des cycles est donc réduite de 17 %, quel que soit le flux d'oxygène.

Dans la littérature, on trouve que l'ajout d'oxygène peut interagir avec les groupements méthyles au niveau des Si-CH<sub>3</sub> en surface pour former du CO, du CO<sub>2</sub> ou de l'H<sub>2</sub>CO. Ceci favoriserait la formation de plus longues chaînes oligomères [111]. Il est probable qu'un tel processus se produise à la surface des poussières durant leur croissance amenant à la formation de poussières plus denses. Dans ce cas, le fait que les cycles ne sont pas dépendants de la quantité d'oxygène indiquerait que la cinétique liée à cette densification des poussières est déjà maximale avec le flux minimum d'oxygène.

De plus, l'oxygène semble diminuer le nombre de germes disponibles dans le plasma. Le nombre de poussières atteignant la phase de croissance est donc plus limité. Il y a donc plus d'éléments disponibles pour moins de poussières ce qui pourrait expliquer une croissance des poussières plus rapide. Cette dernière hypothèse, pourrait aussi expliquer la baisse d'amplitude des cycles de 20 % pour un rapport  $[C]/[O] = 2,9$  comparé à  $[C]/[O] = 3,7$  (cf. figure 4-5).

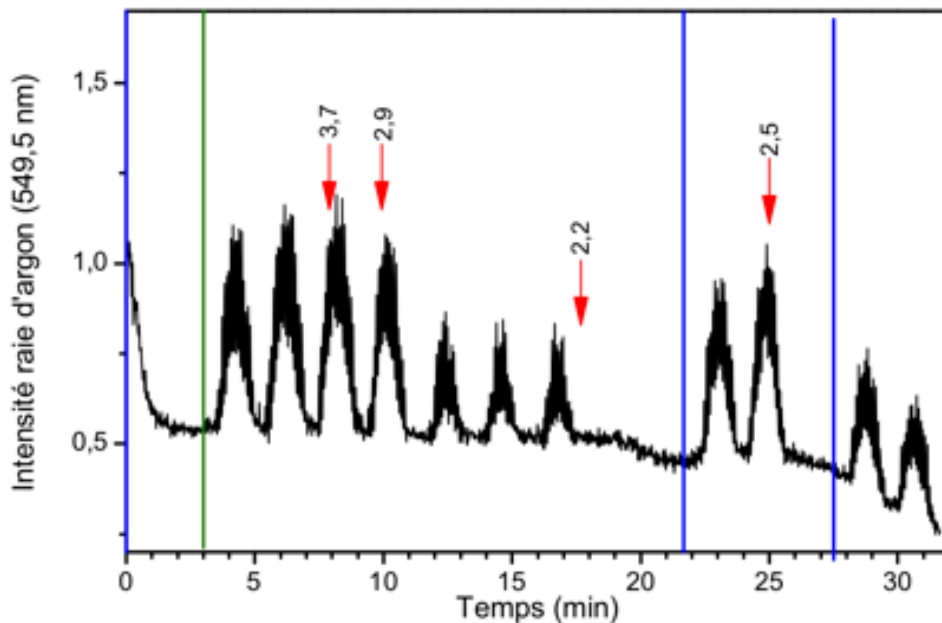


Figure 4-5 : Suivi temporel de la raie d'argon à 549,5 nm obtenue par OES ( $F_{\text{HMDSO}} = 0,28 \text{ sccm}$ ,  $R_c = 70 \%$ ,  $t_{\text{on}} = 3,5 \text{ s}$ ,  $T = 5 \text{ s}$ ,  $P = 10 \text{ W}$ ) dans un plasma d'Ar/HMDSO/O<sub>2</sub>. Les flèches indiquent les variations du rapport  $[C]/[O]$  durant l'expérience. Les traits bleus correspondent à un retour au flux d'oxygène minimum ( $[C]/[O] = 4,1$ ). L'origine est fixée à l'injection de l'HMDSO dans le plasma. Le trait vert correspond à l'ouverture du cache. L'intensité est normalisée par rapport à l'intensité du plasma d'argon avant l'injection d'HMDSO.

Avant de terminer sur cette partie, l'expérience présentée sur la figure 4-5 a été réalisée avec une quantité d'HMDSO injectée qui correspond à un flux moyen de 0,28 sccm. Ce flux est plus faible que pour les conditions ayant permis de construire le diagramme de la figure 4-3 (0,336 sccm). On remarquera que dans ce cas, la limite entre une condition avec et sans poussière se situe entre des valeurs de  $[C]/[O]$  entre 2,2 et 2,9. Ceci montre qu'indépendamment de l'oxygène, la quantité d'HMDSO disponible influence les processus de formation des poussières. Le rapport  $[C]/[O]$  permet alors de comparer des conditions similaires, mais ne peut être le seul paramètre étudié dans des études paramétriques plus larges.

## 4-2 Impact de l'oxygène sur les poussières collectées

À l'aide de la spectroscopie OES, nous avons montré que l'oxygène avait un impact fort sur le comportement du plasma et sur les processus de nucléation et de croissance des poussières dans le plasma. Il est donc possible que l'oxygène influence la composition des poussières. Dans cette partie, différents types de dépôts sont collectés et analysés pour obtenir des informations supplémentaires.

## 4-2-1 Définition des conditions

Dans la partie précédente, nous avons pu observer deux régimes lors de l'ajout d'oxygène dans la phase gaz : un régime dans lequel la formation des poussières est maintenue et un régime dans lequel les poussières ne sont plus observées par OES.

Deux échantillons sont préparés et correspondent à ces deux régimes. À l'exception du flux d'oxygène, les paramètres sont basés sur la condition C1 ( $P = 10 \text{ W}$ ,  $R_c = 70 \%$ ,  $t_{on} = 3,5 \text{ s}$ ,  $T = 5 \text{ s}$ ,  $A = 1 \text{ V}$ ) du chapitre 3 et seront comparés avec elle. Les deux conditions sont présentées dans le tableau 4-1. La première condition (C7) correspond à une collecte de poussière en présence de 0,115 sccm de dioxygène ( $[C]/[O] = 3,3$ ). Le suivi OES de cette condition est présenté sur la figure 4-6. La deuxième condition consiste à essayer de faire basculer le rapport  $[C]/[O]$  à des valeurs inférieures à 1 avec un flux d'oxygène de 1,05 sccm ( $[C]/[O] = 0,7$ ). Dans ce cas, aucune poussière n'est observée, mais une collecte est tout de même réalisée.

Tableau 4-1 : Conditions de collecte des échantillons oxygénés. Les pressions d'oxygène et d'argon sont mesurées avant l'allumage du plasma. La pression totale est la pression maximale atteinte lors de la formation des poussières

Condition	Puissance (W)	$V_{DC}(V)$	Argon		HMDSO					Oxygen			Pression totale (mbar)
			Flux (sccm)	Pression (mbar)	Paramètres			Rapport cyclique $R_c$ (%)	Flux moyen (sccm)	Flux (sccm)	$[C]/[O]$	Pression Ar/O2 (mbar)	
					$t_{on}$ (s)	T (s)	À (V)						
C1	10	-403	2,8	0,053	3,5	5	1,0	70	0,28	0	6,0	0,053	0,059
C7	10	-394 <sup>3</sup>	2,8	0,053	3,5	5	1,0	70	0,28	0,115	3,3	0,054	0,059
C8	10	-390 <sup>3</sup>	2,8	0,053	3,5	5	1,0	70	0,28	1,05	0,7	0,065	0,071

<sup>3</sup> Dans ces conditions, la tension d'auto-polarisation prend en compte un ajout d'oxygène de 0,075 et 0,75 sccm respectivement.

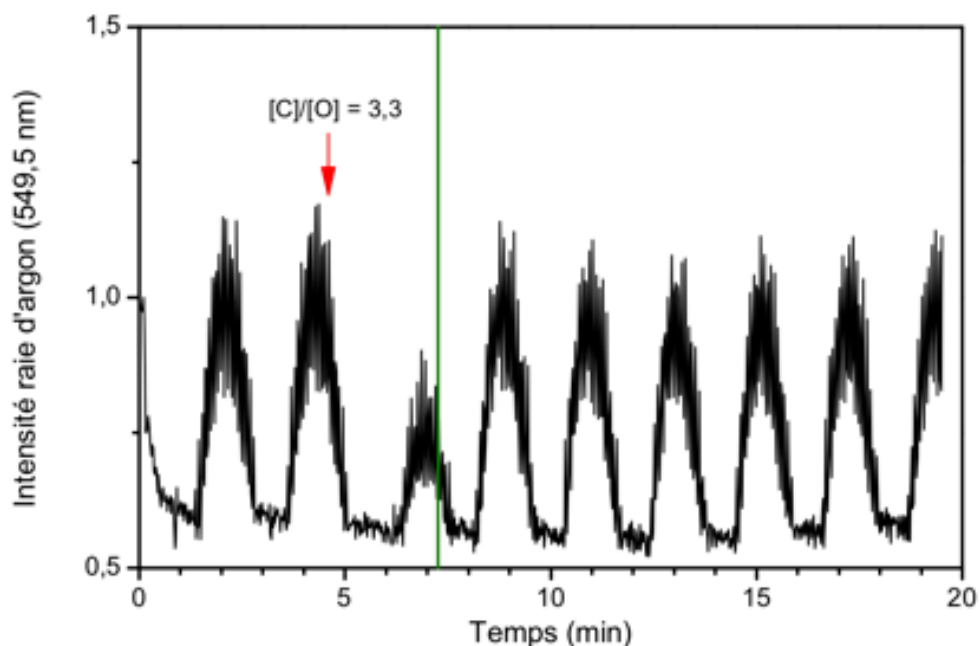


Figure 4-6 : Suivi temporel de la raie d'argon à 549,5 nm obtenue par OES indiquant la formation des poussières ( $F_{\text{HMDSO}} = 0,28 \text{ sccm}$ ,  $R_c = 70 \%$ ,  $t_{\text{on}} = 3,5 \text{ s}$ ,  $T = 5 \text{ s}$ ,  $P = 10 \text{ W}$ ,  $O_2 = 0,115 \text{ sccm}$ ) dans un plasma d'Ar/HMDSO/O<sub>2</sub>. L'intensité est normalisée par rapport à l'intensité du plasma d'argon avant l'injection d'HMDSO.

#### 4-2-2 Morphologie des dépôts : poussières ou matrice ?

Des images MEB ont été réalisées pour les 2 conditions et sont présentées sur la figure 4-7. La condition C7 ( $[C]/[O] = 3,3$ ) présente des poussières de formes rondes et assez cotonneuses réparties sur la surface. En revanche, la condition C8 ( $[C]/[O] = 0,7$ ), qui *a priori* ne devrait contenir qu'une matrice présente une rugosité à la surface de l'échantillon. Des images MEB ont déjà été réalisées sur des matrices organosiliciées au cours de cette thèse. Elles présentent en général une rugosité, mais dans ces cas-là il n'est pas possible de définir une taille de poussières. Au contraire, pour cette condition, la morphologie observée sur la photographie de la condition C8 semble assez régulière.



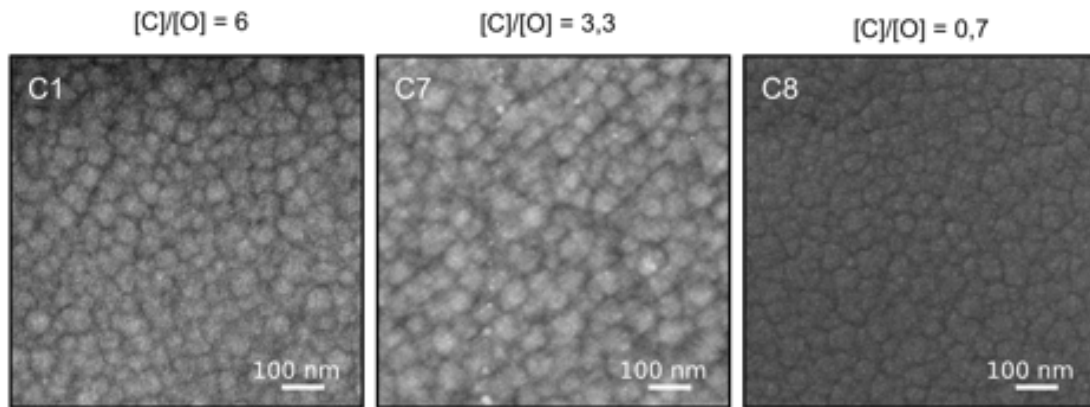


Figure 4-7 : Images MEB des trois conditions présentées dans le tableau 4-1. Grossissement  $\times 100000$ . Acquisition réalisée avec différent mode selon les échantillons.

La répartition en taille des échantillons est présentée sur la figure 4-8. Celle de la condition C7 ( $[C]/[O] = 3,3$ ) suit statistiquement celle de la condition C1 ( $[C]/[O] = 6$ ) avec une moyenne en taille à 57 nm. Le nombre de poussières analysé ne suffit pas pour retrouver une forme parfaitement gaussienne, mais nous pouvons supposer que la répartition tend vers ce type de courbe. Nous nous sommes demandés dans la première partie de ce chapitre (§4.1.4) si la présence d'oxygène ne pouvait pas jouer sur la densité. Pour étudier la densité des échantillons, nous pourrions nous baser sur leurs propriétés optiques (indice de réfraction et coefficient d'extinction). Cependant, il n'est pas possible de les déterminer à cause de la structuration des échantillons. L'espace entre les poussières n'est pas connu, ce qui rend impossible de déterminer le pourcentage d'air dans la structure. Pour avancer sur ce point, un modèle de la structuration des poussières collectées devrait d'abord être élaboré pour le lier ensuite avec un modèle basé sur une loi de dispersion dans ce matériau composite et ainsi extraire les propriétés optiques.

La condition C8 ( $[C]/[O] = 0,7$ ) présente une répartition en taille centrée à environ 50 nm. La répartition se rapproche d'une répartition gaussienne.

Plusieurs interprétations sont alors possibles :

- Les poussières ne se forment pas (pas de variation dans le spectre OES) et les observations sont des fissures à la surface liées notamment à des effets de pulvérisation par l'oxygène par exemple.
- Il y a une collecte de poussières, mais celles-ci sont liées à une pulvérisation des dépôts sur l'électrode directrice du réacteur et ne sont donc pas observées en OES.
- Un processus de croissance des poussières a lieu, mais n'est pas visible en OES. Pour vérifier cette dernière hypothèse, des expériences de diffraction dans le plasma doivent

être réalisées. Mais ce type d'expérience empêche l'utilisation d'un cache pour la collecte.

En l'absence d'expérience de diffraction dans le plasma, l'hypothèse de l'absence de poussière semble la plus probable, car il est difficile d'imaginer que les poussières ne soient pas observées par OES. Cette condition est donc considérée comme un dépôt de matrice dans la suite de ce chapitre. Mais des expériences supplémentaires seront nécessaires pour comprendre cette morphologie de surface.

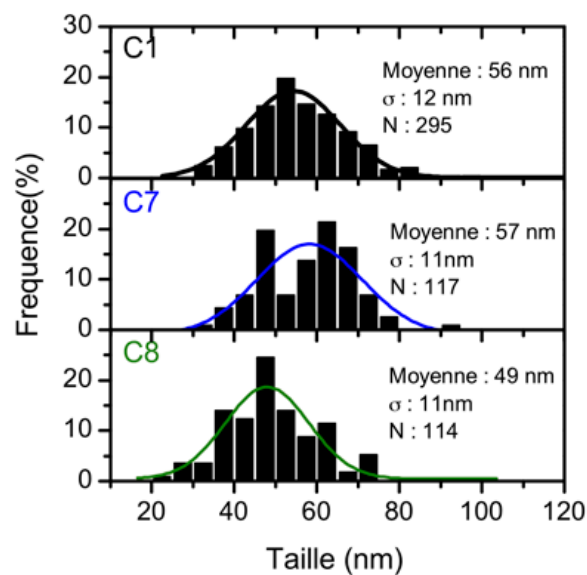


Figure 4-8 : Dispersion en taille des poussières observées par images MEB de la surface des échantillons collectés. La moyenne, l'écart-type et le nombre de poussières mesurées sont précisés dans les encarts pour chaque condition. Les ajustements gaussiens ont été tracés sur chaque histogramme pour plus de clarté.

### 4-3 Évolution de la composition avec l'oxygène

Une analyse XPS a été réalisée à l'ICMM à Madrid sur des échantillons non stockés sous argon. Les résultats de l'analyse sont présentés dans le tableau 4-2. Les conditions C1 ([C]/[O] = 6,0) et C7 ([C]/[O] = 3,3) présentent une répartition similaire des éléments à la surface des échantillons. La part de contamination à la surface de ces échantillons reste inconnue. Mais la reproductibilité des résultats sur la quantité d'oxygène et de silicium suggère que les poussières collectées sont fortement similaires.

Tableau 4-2 : Analyse élémentaire obtenue par XPS

	C (at%)	O (at%)	Si (at%)
C1 ([C]/[O] = 6)	57	20	23
C7 ([C]/[O] = 3,3)	56	21	23

Une analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée sur les poussières collectées. L'attribution des bandes observées est résumée dans le tableau 4-3. Les spectres infrarouges des poussières collectées selon la condition C7 ([C]/[O] = 3,3), comparée avec la condition C1 ([C]/[O] = 6,0), sont représentés sur la figure 4-9. Les spectres ont été normalisés par l'épaisseur de l'échantillon. Les bandes observées sont les mêmes d'une condition à l'autre que ce soit en termes de position qu'en termes d'intensité. L'unique différence entre les deux échantillons est un signal plus intense de la bande à 1022 cm<sup>-1</sup> et une légère augmentation du signal à 800 cm<sup>-1</sup>. Ceci traduit une augmentation du nombre de liaisons Si-O-Si ou Si-O.

Tableau 4-3 : Position des bandes principales observées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ( $\nu$  : élongation,  $\delta$  : déformation,  $\rho$  : déformation de type « rocking » et  $\omega$  : déformation de type « wagging »,  $a$  : antisymétrique,  $s$  : symétrique).

Types de vibrations	Groupes	C1	C7	C8	Réf
		cm <sup>-1</sup>			
$\nu^a_{\text{CH}_3}$	Si-CH <sub>3</sub>	2960	2955	2970	[66,82,104,106–109]
$\nu^s_{\text{CH}_3}$	Si-CH <sub>3</sub>	2904	2905	2936	[66,82,104,106–109]
$\nu^s_{\text{CH}_2}$	CH <sub>2</sub>	2874	2877	2882	[82,104,109]
$\nu_{\text{SiH}}$	SiH	2133	2150	2138	[82,104,106,108]
$\nu^a_{\text{CO}}$	C=O	1711	1719	1667	[82,108]
$\delta^a_{\text{CH}_2}$	-Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>1-2</sub> -Si-	1459	1463	1464	[110]
$\delta^a_{\text{CH}_3}$	Si-CH <sub>3</sub>	1407	1408	1413	[82,106,108]
$\delta^s_{\text{CH}_2}$	Si-CH <sub>2</sub> -Si	1358	1357	-	[82,106]
$\delta^s_{\text{CH}_3}$	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	1259	1260	1275	[66,104,106–108]
		-	-	1130	[66,112–114]
$\nu^a_{\text{SiOSi}} (+ \omega_{\text{Si(CH}_2\text{)Si})}$	Si-O-Si	1022	1022	1054	[66,82,104,106–108]
$\rho_{\text{CH}_3}$	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	835	837	833	[66,82,104,106–108]
$\rho_{\text{CH}_3} (+\nu^s_{\text{SiO}})$	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	797	800	801	[66,82,106–108]
$\rho_{\text{SiOSi}}$			433	440	[104]

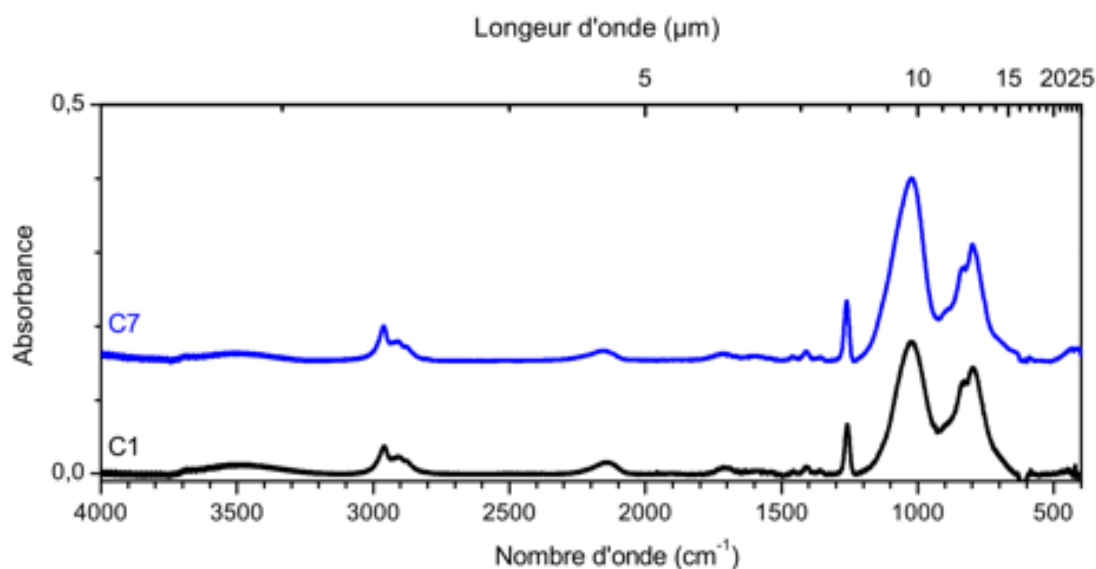


Figure 4-9 : Comparaison des spectres infrarouges de poussières collectées d'après les conditions C7 ( $[C]/[O] = 3,3$  ; bleu) et C1 ( $[C]/[O] = 6,0$  ; noire).

Le spectre infrarouge de l'échantillon issu de la condition C8 ( $[C]/[O] = 0,7$ ) présente des différences importantes avec le spectre de la condition 1 ( $[C]/[O] = 6,0$ ) (cf. figure 4-10). Pour cette condition opératoire pour laquelle le rapport  $[C]/[O]$  est inférieur à 1, l'oxygène a un rôle majeur. Les bandes observées correspondent typiquement à un composé silicié comportant quelques traces des bandes organosiliciées. Trois bandes typiquement liées à une structure  $\text{SiO}_2$  thermique sont observables à  $1054 \text{ cm}^{-1}$ ,  $801 \text{ cm}^{-1}$  et  $440 \text{ cm}^{-1}$  [45,112,115]. La bande correspondant à l'élongation symétrique de  $\text{SiOSi}$  est décalée vers  $1052 \text{ cm}^{-1}$  et présente un large épaulement à  $1130 \text{ cm}^{-1}$ . Cet épaulement est attribué au dédoublement du signal entre le mode d'absorption transverse (TO) et le mode longitudinal (LO). Ces deux modes correspondent à l'élongation symétrique de plusieurs liaisons Si-O-Si soit en phase (TO) soit en antiphase (LO) [66]. Le mode longitudinal est en règle générale dominé par le mode transverse et n'est que peu visible en transmission [114,116]. Mais la porosité du matériau permet d'observer ce mode par des effets de diffraction [113,114]. La présence de ce mode indique que le matériau est désordonné (amorphe).

La différence notable entre les deux spectres est intéressante pour comprendre la structure des poussières obtenues en condition C1. Dans les conditions d'une silice ( $\text{SiO}_2$ ), le mode « rocking » de la liaison Si-O-Si est visible à  $440 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que l'élongation symétrique à  $801 \text{ cm}^{-1}$ . Ce sont des bandes peu visibles dans les échantillons organosiliciés. La première (rocking) peut être une indication de l'environnement défavorable à ce type de vibration dans une structure type polydiméthylsiloxane (PDMS) où le silicium est entouré de peu de groupements oxygénés. La deuxième bande de Si-O-Si en élongation est faible par rapport à

l'élongation antisymétrique. Les bandes observées dans le massif du spectre organosilicié sont probablement majoritairement liées au rocking des groupements méthyles.

Avec un ajout conséquent d'oxygène, on passe donc des poussières organosiliciées à un échantillon de composition principalement siliciée. Lorsque des germes sont disponibles pour la formation des poussières, le dépôt est principalement composé d'une structure organosiliciée avec peu d'effet de l'oxygène. Il devient indispensable de réaliser des collectes de poussières aux conditions limites de leur formation pour confirmer si cette transition en composition se fait à la transition entre un régime poussiéreux et un régime non poussiéreux des plasmas.

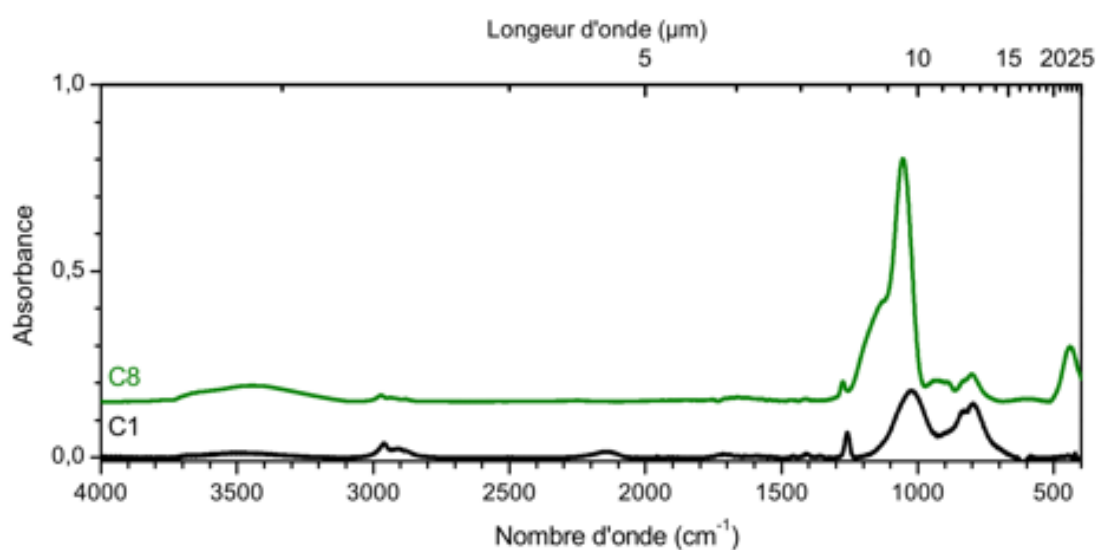


Figure 4-10 : Comparaison des spectres infrarouges entre les conditions C8 ( $[C]/[O] = 0,7$  ; vert) et C1 ( $[C]/[O] = 6,0$  ; noire).

Comme pour l'analyse des poussières observées dans le chapitre 3, aucun signal n'est observé en spectrométrie de masse AROMA pour les échantillons décrits dans ce chapitre. L'oxygène ne favorise donc pas la formation de grandes molécules carbonées. Le carbone est probablement consommé et évacué du plasma sous la forme de CO et CO<sub>2</sub> et ne peut participer à la formation de ce type de molécules.

## 4-4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons pu observer l'impact de l'injection de dioxygène dans le plasma sur l'efficacité et la nature des poussières formées.

L'oxygène affecte la formation des germes dans la phase gaz pouvant aller jusqu'à l'arrêt de la formation des poussières par l'absence de germes. L'étape de croissance est peu impactée et implique toujours majoritairement les composés organosiliciés. Ce processus a lieu dès lors que les germes sont présents dans la phase gaz.

Lorsqu'une quantité importante d'oxygène est ajoutée dans le plasma Ar/HMDSO, l'échantillon obtenu tend vers la formation de silice. C'est un effet qui a déjà été observé et est utilisé dans des dépôts en couches minces de silice par voie plasma. La formation des poussières semble, en premier lieu, ne pas avoir lieu dans ce type de conditions. D'une composition organosiliciée, on passe à une structure siliciée qui traduit de la réactivité de l'oxygène dans le plasma.

Dès lors, il est permis de se demander si la croissance de poussières siliciées est possible dans le plasma. Il est probable que cette question soit liée aux germes présents dans la phase gaz. Lorsque la formation de germes est possible grâce à l'acétylène, il n'y a probablement pas assez d'oxygène pour former une couche siliciée et/ou la surface des grains favorise des réactions de croissance organosiliciée. Lorsqu'il y a trop d'oxygène, la formation de germes n'est plus suffisante pour démarrer une croissance organosiliciée. Créer des poussières siliciées nécessiterait alors soit l'ajout d'acétylène dans la phase gaz pour créer des sites de nucléation, soit d'injecter d'autres germes plus propices à la croissance de silice. On pensera notamment à des oxydes métalliques. L'addition de métaux est le sujet du prochain chapitre.



## **Chapitre 5 : Synthèse de poussières composites organosilice/argent**

Dans le chapitre 4, nous avons fait varier le rapport  $[C]/[O]$  dans la phase plasma par addition de dioxygène. Suite à la décomposition d' $O_2$  dans le plasma l'oxygène atomique est présent dans le plasma sous forme d'espèces neutres, excitées et ionisées (ions positifs et négatifs). L'oxygène inhibe d'une part la formation des germes qui serviront à la croissance des poussières. D'autre part lorsque l'oxygène est ajouté en grande quantité ( $[C]/[O] = 0,7$ ) la composition du dépôt tend vers de la silice amorphe en raison de la recombinaison de l'oxygène avec le carbone de la phase gaz et celui déposé en surface. Nous avons émis l'hypothèse que pour former des poussières silicatées des germes correspondants doivent se former dans le plasma. Dans le cas des AGBs, certains oxydes ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $FeO$ ,  $MgO...$ ) sont considérés comme de potentiels précurseurs à la formation des poussières silicatées ou comme participant à leur formation [23,117–119]. Plusieurs facteurs rentrent en compte, la température de condensation, la stabilité des germes, la possibilité d'avoir des processus de condensation et de croissance parallèles, etc. Les métaux pourraient donc avoir un rôle essentiel dans la formation des poussières dans notre plasma et être de potentiels précurseurs pour des poussières silicatées (oxydes métalliques). Outre un possible rôle de précurseur, leur déplétion importante dans les enveloppes d'étoiles évoluées est difficile à expliquer. Des métaux comme le fer ou aluminium pourraient par exemple former des grains purement métalliques non observables en infrarouge. Dans notre cas, l'addition de métaux dans le plasma pourrait permettre la mise en évidence de certains des mécanismes évoqués. Nous pourrions ainsi observer des poussières différentes de celles organosiliciées. L'injection de métaux pourrait par exemple favoriser la formation de poussières siliciées (cf. chapitre 4) ou l'incorporation de grains métalliques.

L'originalité de notre réacteur plasma RF est la possibilité de réaliser de la pulvérisation d'une cible d'argent en même temps que la polymérisation par plasma d'un précurseur. Le choix de l'argent est lié à son utilisation dans d'autres études que celles présentées dans cette thèse. Il est notamment utilisé pour la formation de couches nanocomposites présentant un intérêt dans diverses applications (propriétés électriques ou optiques [120], biomédicales [43,44], etc.). L'objectif de ce chapitre est donc de mettre au point une méthode permettant à la fois de suivre la formation des poussières dans le plasma suite à l'injection pulsée d'HMDSO et de caractériser les poussières obtenues.



## 5-1 Formation des poussières en présence d'argent

L'électrode excitatrice du réacteur RF est équipée d'une cible d'argent. L'asymétrie du réacteur, l'électrode excitatrice plus petite en diamètre que l'électrode liée à la masse, permet d'incorporer des atomes d'argent dans le plasma par pulvérisation cathodique (cf. chapitre 2). Le suivi de la pulvérisation pour le dépôt de nanoparticules d'argent est bien renseigné pour ce type de réacteur [45,46]. Cependant, ces études sont réalisées dans le but de synthétiser des couches minces nanocomposites et n'impliquent pas des étapes dédiées à la formation de poussières dans la phase gaz. Dans cette première partie, nous montrons qu'il est possible de contrôler la présence d'argent pendant la formation de poussières.

Dans le chapitre 3, les poussières synthétisées sont des poussières organosiliciées et ne contiennent pas d'argent. Pourtant la cible est bien présente dans le réacteur. Ce phénomène s'explique par la formation immédiate d'une couche organosiliciée qui recouvre la cible dès l'injection de l'HMDSO. Dans les procédés plasma pour le dépôt en couches minces il est appelé empoisonnement de la cible. Cet empoisonnement s'observe très facilement par spectroscopie d'émission optique (OES). En effet, lorsqu'un plasma d'argon est allumé, on observe la bande de l'argent à 546,5 nm (cf. figure 5-1 a) suite à l'éjection des atomes d'argent due au bombardement de la cible par des ions d'argon. Pour une quantité importante d'HMDSO introduite dans le plasma la bande de l'argent disparaît instantanément suite à l'injection d'HMDSO dans le plasma (cf. figure 5-1 b et c). Ce phénomène permet donc de créer des poussières sans tenir compte de la présence d'argent dans le gaz (cf. figure 5-1 c).

Pour obtenir des poussières en présence de métal dans le plasma, nous devons donc arriver à pulvériser l'argent malgré la formation d'une matrice organosiliciée sur la cible. La pulvérisation et la formation de cette couche sont deux phénomènes entrants en compétition. La pulvérisation doit donc être favorisée par rapport à l'empoisonnement.

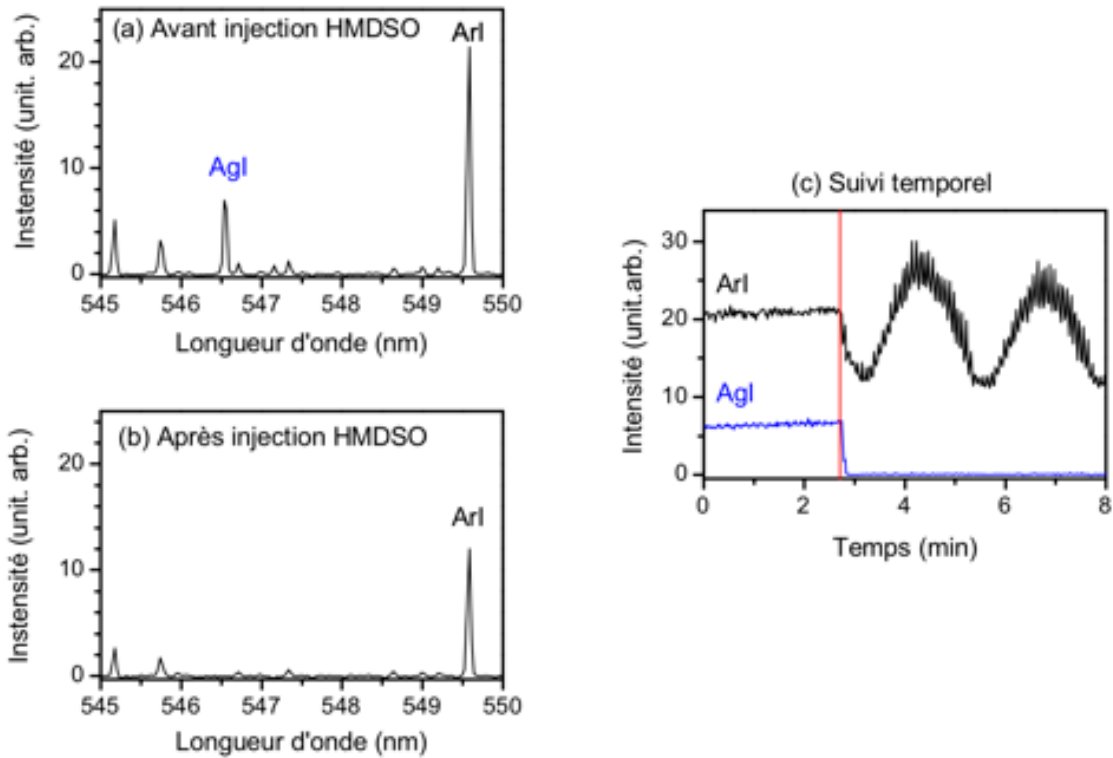


Figure 5-1 : Spectres OES d'un plasma (a) d'argon ( $P = 10\text{ W}$ ) et (b) d'un plasma d'Ar/HMDSO ( $R_c = 70\%$ ,  $t_{on} = 3,5\text{ s}$ ,  $T = 5\text{ s}$ ), 5 secondes séparent l'acquisition des deux spectres présentés sur (a) et (b). (c) : suivi temporel des raies d'argent (546,5 nm) et d'argon (549,5 nm).. Le trait rouge indique le début d'injection de l'HMDSO.

De manière générale, le rendement de pulvérisation dépend en partie de la valeur de tension d'autopolarisation (cf. équation 2-1, chapitre 2) une première solution consiste à augmenter la puissance pour pulvériser la couche se déposant sur la cible. L'augmentation de la puissance a déjà été réalisée dans le chapitre 3 avec la condition C3 ( $R_c = 70\%$ ,  $t_{on} = 3,5\text{ s}$ ,  $T = 5\text{ s}$ ,  $P = 10\text{ W}$ ,  $F_{HMDSO} = 0,28\text{ sccm}$ ). Un suivi OES de cette condition (comparés à C1) est présenté dans la figure 5-2 pour une raie d'argon et une raie d'argent. Si la perte du signal d'argent n'est pas instantanée, comme pour une puissance injectée de 10 W (cf. figure 5-2 a) on observe que l'électrode est très vite recouverte pour une puissance plus élevée ( $P = 30\text{ W}$ ) (cf. figure 5-2 b). Avec un rapport de cycle élevé  $R_c = 7,0\%$  en HMDSO (flux moyen 0,28 sccm), l'empoisonnement de la cible est trop efficace pour pouvoir résoudre le problème par une simple augmentation de la puissance injectée. Nous avons diminué le flux moyen en HMDSO (condition C9) en utilisant un rapport de cycle  $R_c = 30\%$  (flux moyen 0,12 sccm). Avec cette méthode, nous avons pu observer la formation de poussières en présence d'argent (cf. figure 5-2). Ces trois conditions expérimentales sont décrites dans le tableau 5-1.

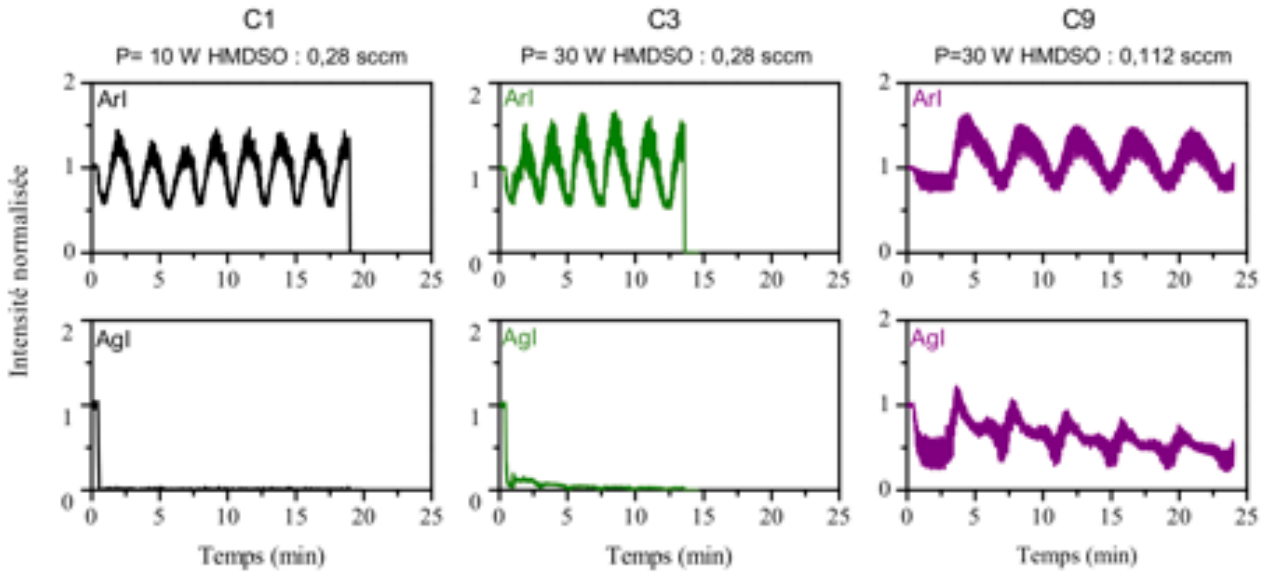


Figure 5-2 : Suivi OES de raies d'argon (549,5 nm) et d'argent (546,5 nm) pour les conditions C1, C3 et C9. L'augmentation de la puissance puis la diminution du flux moyen en HMDSO permettent d'observer la formation de poussière en même temps que l'ajout de métaux. L'origine des abscisses est définie à 20 s avant l'injection d'HMDSO.

Tableau 5-1 : Conditions expérimentales

Condition	Puissance (W)	Tension d'autopolarisation $V_{DC}(V)$	Argon		HMDSO					Pression totale (mbar)
			Flux (sccm)	Pression (mbar)	Paramètres			Rapport cyclique $R_c$ (%)	Flux moyen (sccm)	
					$t_{on}$ (s)	T (s)	A (V)			
C1	10	-403	2,8	0,053	3,5	5	1,0	70	0,28	0,059
C3	30	-635	2,8	0,053	3,5	5	1,0	70	0,28	0,061
C9	30	-630	2,8	0,054	1,5	5	1,0	30	0,12	0,056

Le suivi par OES de la condition 9 présente quelques particularités notables par rapport aux autres conditions. Le cycle de formation des poussières est plus long (241 s ou 4,1 mHz), ce qui est une conséquence d'une quantité d'HMDSO plus faible. Toutefois, la fréquence de formation de poussières est plus élevée que celle que l'on aurait pu estimer avec la relation linéaire observée en chapitre 3 (cf figure 3-3, 307s). Cette différence signifie que la relation liant le flux moyen d'HMDSO à la fréquence des cycles n'est pas linéaire sur l'ensemble de la gamme du domaine étudié. D'une part la plus faible quantité d'HMDSO injectée dans le plasma ne permet pas d'atteindre le seuil du précurseur nécessaire pour initier la formation de

poussières et d'autre part l'argent peut aussi avoir un impact sur la cinétique de formation des poussières.

Le suivi de la raie d'argent à 546,5 nm montre aussi un phénomène cyclique suivant la formation des poussières. Comme pour l'argon, l'intensité de la raie d'argent est liée à la densité électronique et à la température électronique du plasma via la densité des ions d'argon qui effectuent le bombardement de la cible d'argent. Mais contrairement à l'argon, l'argent fait partie des éléments réactifs du plasma. À la température électronique s'ajoutent les variations en proportion d'argent dans le plasma. Ainsi, lorsque le cycle de formation des poussières commence (cf. figure 3-4 chapitre 3), la température électronique augmente et le signal lié à l'argent augmente (cf. C9 figure 5-2). Mais, lorsque l'intensité de la raie d'argon approche du maximum, celle de l'argent décroît subitement. Elle ne recroît qu'à la fin du cycle avant de redescendre à la valeur sans poussière. La population d'atomes d'argent émettant des photons décroît pendant la phase de formation des poussières. Nous pouvons associer ce processus à une diminution du flux d'argent entrant par pulvérisation ou à une augmentation du flux sortant. Lors de la formation des poussières, la tension d'autopolarisation diminue d'environ 10 % pouvant impliquer une diminution du taux de pulvérisation. Une variation du recouvrement de la cible pourrait accentuer cet effet. La perte de signal est d'environ 60 % par rapport à la valeur maximale atteinte lors du cycle, ce qui suggère un mécanisme supplémentaire de perte d'argent. L'hypothèse la plus réaliste est une consommation par les poussières. L'observation de cycles de formation plus courts suggère que l'incorporation d'argent amène à une augmentation plus rapide de la masse des poussières qui vont donc sortir plus rapidement de la phase gazeuse par l'effet de la force de gravité.

## **5-2 Mise en évidence de nanoparticules d'argent**

### **5-2-1 Imagerie par microscopie électronique**

Une photographie MEB en surface et en coupe de la poussière collectée en condition C9 ( $R_c = 30 \%$ ,  $t_{on} = 1,5 \text{ s}$ ,  $P = 30 \text{ W}$ ) montre une morphologie radicalement différente des poussières observées jusqu'à présent (cf. figure 5-3). La surface présente une structure en grappe composée de nanoparticules denses (plus claires) prises dans des poussières et enrobées d'une matrice. Ces nanoparticules denses sont très probablement riches en argent. Il est en revanche difficile de mettre en évidence les poussières organosiliciées comme dans le

chapitre 3. Ce sont des particules sphériques sur lesquelles ou dans lesquelles les nanoparticules plus denses se sont ajoutées donnant ces aspects de grappe à la surface de l'échantillon.

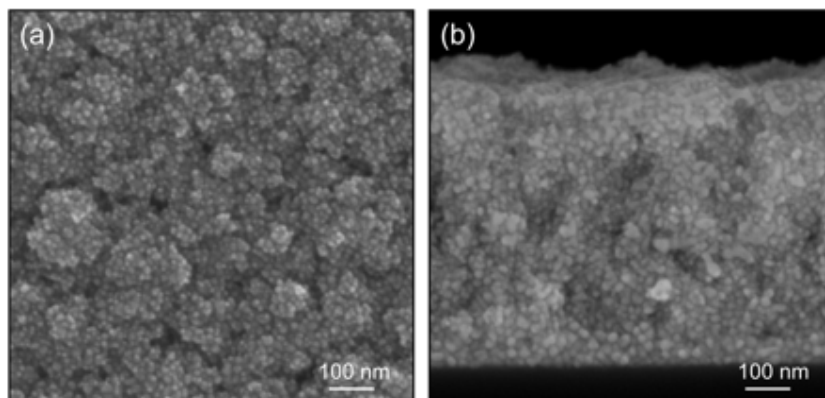


Figure 5-3 : Imagerie électronique d'un échantillon de la condition C9. (a) Vue de surface par MEB grossissement  $10^6$  (UED). (b) Vue en coupe par MEB grossissement  $10^6$  (ADD). Sur la coupe le substrat de silicium est situé vers le bas de l'image.

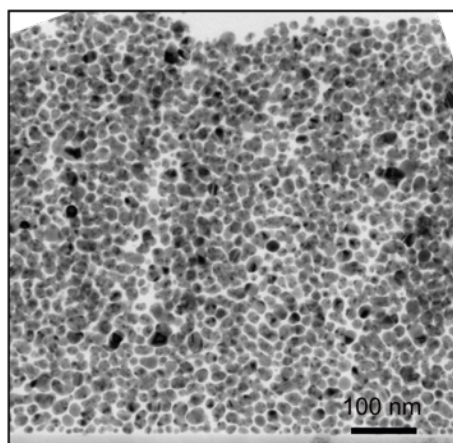


Figure 5-4 : Tranche d'un échantillon de la condition C9 observée par MET grossissement  $2,5 \cdot 10^3$ . Le substrat de silicium est situé en bas de l'image.

La présence des nanoparticules denses est mise en évidence par microscopie électronique en transmission d'une tranche amincie d'échantillon (cf. figure 5-4). La taille des nanoparticules est de l'ordre de 14 nm (cf. figure 5-5). Elles sont donc plus petites que les poussières organosiliciées observées dans les autres chapitres. Leur répartition est homogène le long de l'épaisseur de l'échantillon et il y a peu d'espace entre chaque particule dense. Cette

densité laisse supposer que les nanoparticules sont incorporées dans les poussières organosiliciées formées dans la phase gaz. En effet, si des poussières (d'environ 50 nm) s'étaient formées indépendamment des nanoparticules, nous aurions pu observer par l'imagerie MET des couches ou zones sans nanoparticules.

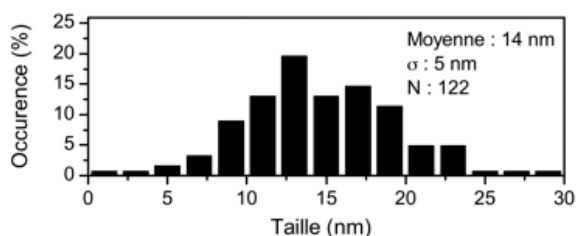


Figure 5-5 : Répartition en taille des nanoparticules denses observées dans la condition C9.

### 5-2-2 Confirmation de la composition des nanoparticules

L'analyse MET a été complétée par des spectroscopies de dispersion d'énergie (EDS) et de diffraction des électrons présentées sur la figure 5-6. L'analyse EDS focalisée sur une nanoparticule présente un fort signal de l'argent tandis que celle sur la matrice montre une composition organosiliciée, similaire à l'analyse établie dans le chapitre 3. Ceci confirme que les nanoparticules sont bien composées d'argent. Lorsque celles-ci sont observées avec un grossissement élevé, une structure ordonnée est visible. Des analyses par diffraction des électrons ont été réalisées sur plusieurs zones de l'image et présentent des résultats reproductibles. Le diagramme de diffraction (cf. figure 5-6 b) confirme une structure cristalline. Les plans cristallins sont reportés dans le tableau 5-2. La structure correspond à de l'argent pur et est de type cubique faces centrées (Fm3m). Nos valeurs sont en accord avec les bases de données cristallographiques et la littérature [121,122].

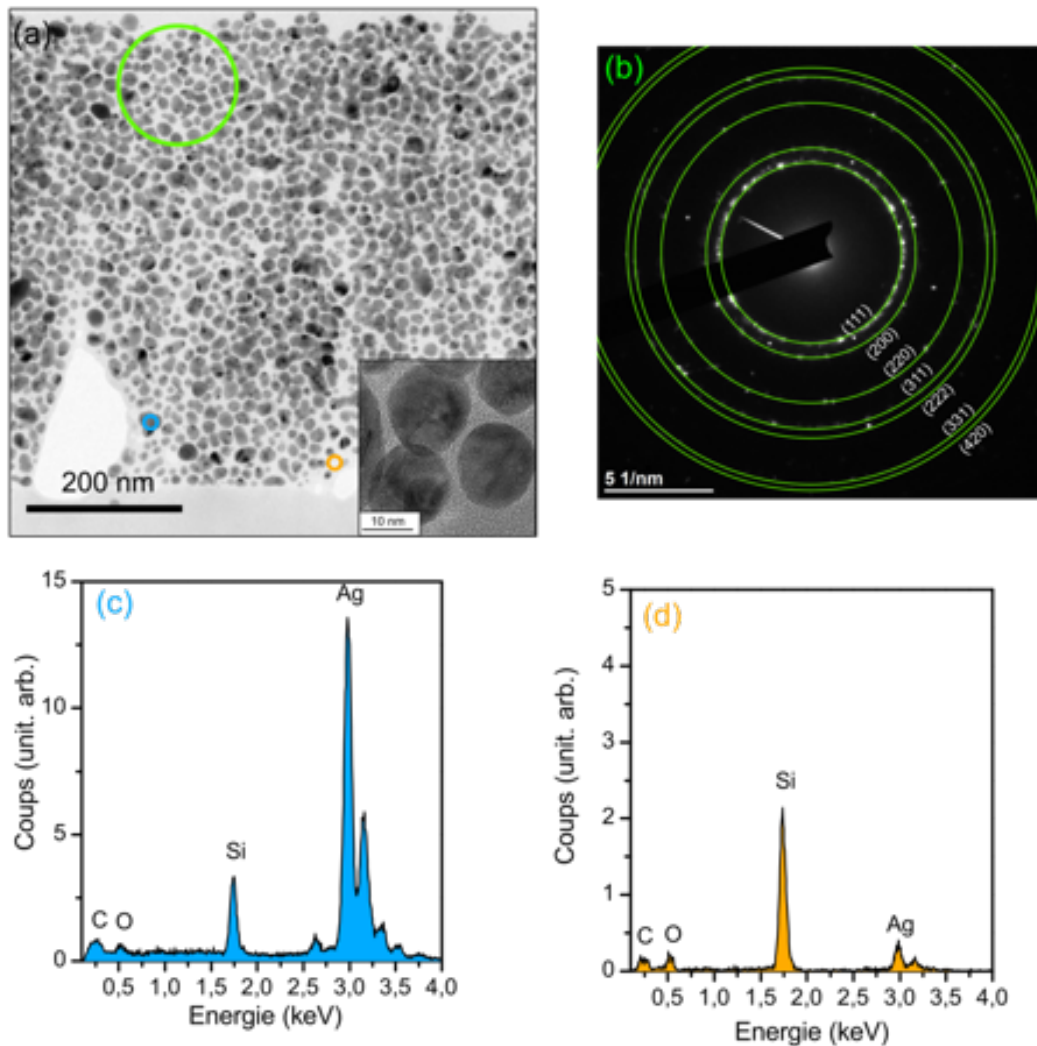


Figure 5-6 : Analyse par MET. (a) Image de la tranche de l'échantillon (C9) et position des zones d'analyse. (b) Diagramme de diffraction des électrons avec attribution des plans cristallins. (c) et (d) Analyse EDS donnant la composition qualitative respectivement d'une nanoparticule et de la matrice.

Tableau 5-2 : Calcul des distances interréticulaires à partir de l'analyse de diffraction des électrons. Le paramètre de maille  $a$  (Å) de la structure  $Fm\bar{3}m$  a été déterminé suite à ces mesures.

<b>a</b> (Å)	4,12						
<b>(hkl)</b>	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(331)	(420)
<b><math>d_{hkl}</math></b> (Å)	2,377	2,059	1,448	1,241	1,187	0,940	0,916

### **5-2-3 Considération sur la masse des nanoparticules**

Dans la section 5.1, nous avons observé que les générations de poussières sont plus courtes. Nous avons supposé que leur masse était plus importante à cause de l'incorporation d'argent. Un calcul approximatif permet de vérifier que cette hypothèse est recevable. L'argent est approximativement 10 fois plus dense ( $10,5 \text{ g.cm}^{-3}$ ) que le PDMS ( $\sim 1 \text{ g.cm}^{-3}$  sous forme liquide à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  [123]). Si on considère que les poussières organosiliciées sans argent tombent par gravité pour une taille typique de 50 nm, une nanoparticule d'argent de masse équivalente se situe autour de 23 nm. La différence avec la taille observée pour les nanoparticules d'argent de 14 nm est suffisamment grande pour considérer que les nanoparticules d'argent sont associées à une composante organosiliciée. Avec un bilan en masse, on peut déterminer une composition grossière de ces poussières composites avec des rapports de masse 0,78/0,22 entre phase organosiliciée et phase argent dans le cas de l'inclusion d'une nanoparticule d'argent de 14 nm. Pour deux nanoparticules, ce rapport passe à 0,56/0,44. Ce calcul ne s'intéresse qu'à la gravité, or les poussières sortent du plasma aussi du fait de la force d'entraînement des ions qui dépendent notamment de la taille des poussières. Des poussières trop petites, même denses auront donc plus de difficultés à sortir du plasma. Il est donc possible en prenant compte de cette force de considérer des poussières plus lourdes. Au vu de ces approximations sur les forces appliquées aux poussières, on peut considérer que les nanoparticules d'argent s'incorporent aux poussières organosiliciées avant de se déposer sur le substrat. Ces résultats ont un intérêt pour l'astrophysique de laboratoire, car cette dichotomie entre particules métalliques et matrice carbonée a pu être observée dans des expériences de Jäger *et al.* [124]. Nos résultats permettent de considérer les poussières comme des objets, dont la composition et la morphologie ne sont pas nécessairement homogènes. La section suivante nous permettra de vérifier l'effet de l'inclusion d'argent sur la composition générale des poussières.

## **5-3 Composition des poussières collectées**

### **5-3-1 Analyse XPS**

Une analyse de la composition a été réalisée par XPS avec la même calibration que celle présentée en chapitre 3. Le spectre en survol est présenté dans la figure 5-7. Il montre la présence d'argent et des bandes caractéristiques des poussières organosiliciées (cf. chapitre 3 § 3-4-1). Le tableau 5-3 résume la composition de la surface obtenue par XPS. Si l'argent est exclu de la composition, les pourcentages atomiques des autres éléments (Si, O et C) sont



similaires à ceux observés pour des poussières organosiliciées. L'oxygène est légèrement plus abondant que le silicium.

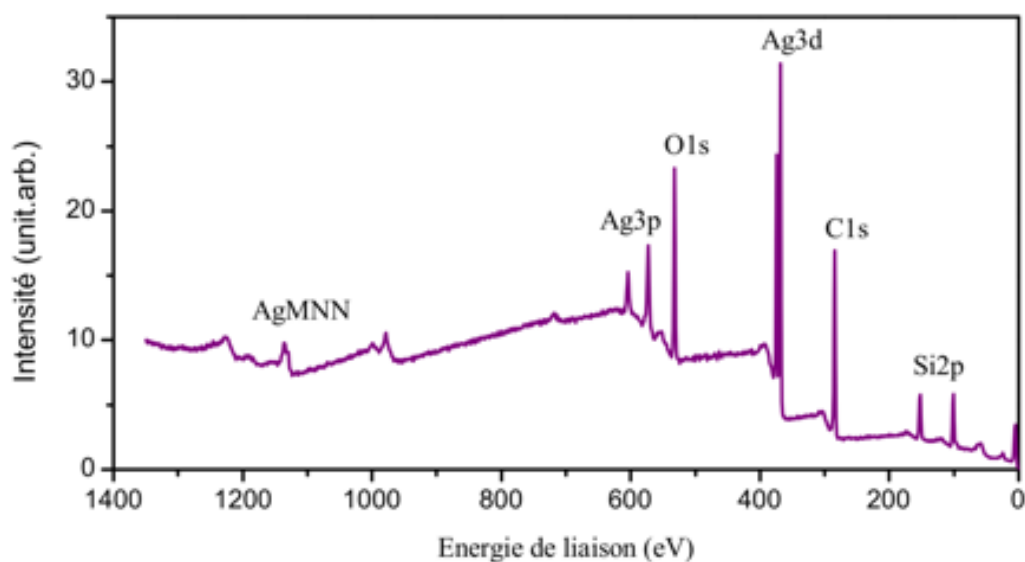


Figure 5-7 : Spectre XPS en survol de l'échantillon issu de la condition C9

Les spectres à haute résolution des bandes du carbone, du silicium et de l'oxygène sont reportés dans la figure 5-8. Les valeurs reportées pour le silicium sont basées sur des liaisons  $\text{SiR}_x\text{O}_{(4-x)}$  où R correspond à  $\text{CH}_x$  ou H. La décomposition des pics du silicium et du carbone confirme la structure de type organosiliciée. La bande du carbone présente une composante supplémentaire correspondant à des cétones. Ceux-ci pourraient être liés à la présence d'oxygènes supplémentaires dans l'échantillon et une indication de la capacité de l'argent à fixer ce type de molécules. La bande de l'oxygène est positionnée à 532,2 eV ce qui est en adéquation avec une structure Si-O-Si [102]. L'oxygène n'est donc *a priori* pas impliqué dans des oxydes d'argent (entre 528 eV et 529 eV[125]).

Tableau 5-3 : Composition d'un échantillon de la condition C9, avec résultats obtenus par déconvolutions

Éléments	Liaisons	Position du Pic (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Pourcentage atomique (%)	Pourcentage atomiques éléments (%)	Pourcentage atomique hors argent (%)
Silicium	Si2p Si-O1	101,4	1,9	9,1	17,9	19,3
	Si2p Si-O2	101,9	2,0	8,7		
	Si2p Si-O3	102,7	2,0	0,1		
	Si2p Si-O4	103,3	2,0	0		
Carbone	C1s C-Si	284,4	1,7	47,1	54,9	59,3
	C1s C-C	285,0	1,4	4,6		
	C1s autres C-O	286,4	1,9	2,4		
	C=O	288,1	1,7	0,8		
Oxygène	O1s	532,2	1,8	19,8	19,8	21,4
Argent	Ag3d	368,2	0,9	7,4	7,4	-

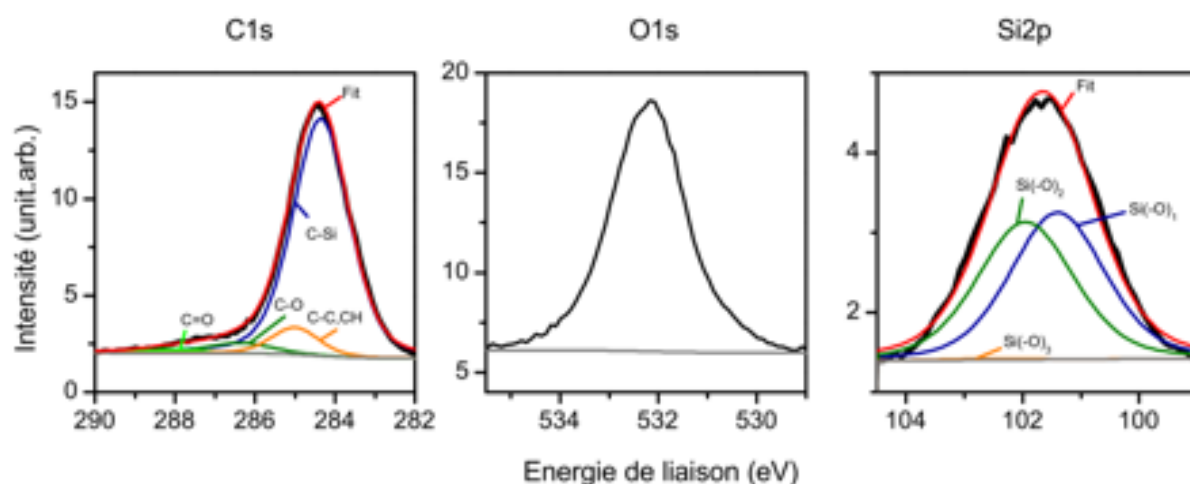


Figure 5-8 : Spectroscopie XPS à haute résolution des bandes C1s, O1s et Si2p, les bandes colorées correspondent à diverses décompositions. Les lignes de base sont représentées en gris.

Les spectres à haute résolution des bandes Ag3d sont présentés dans la figure 5-9a. Déterminer l'état d'oxydation de l'argent par XPS est difficile à cause de valeurs proches en énergie pour les différents états et de la controverse sur la position des bandes [125,126]. La position de la bande de l'argent Ag3d<sub>5/2</sub> à 368,2 eV correspond à de l'argent pur. Toutefois, la position de cette bande peut aussi être attribuée à des oxydes dans des mélanges selon certains auteurs [126].

L'analyse des bandes d'émission Auger est faite en utilisant le paramètre Auger,  $\alpha_A$ . Ce paramètre ne dépend pas de la calibration, car il traduit l'écart entre les bandes Auger et celles issues des photoélectrons. Une version modifiée,  $\alpha_A + hv$ , s'écrit [127] :

$$\alpha_A + hv = E_c(\text{Auger}) + E_l(\text{Photoelectron}) \quad (5-1)$$

Le paramètre Auger modifié correspond à la somme de l'énergie de liaison de la bande  $\text{Ag}3d_{5/2}$  et de l'énergie cinétique des électrons Auger  $\text{AgMNN}$  (cf. figure 5-9 b). Les paramètres Auger de la bande  $\text{Ag}3d_{5/2}$  avec les deux bandes Auger principales à 351,3 eV et 357,1 eV donnent les valeurs de 719,5 eV et 725,3 eV. Ces résultats sont entre les valeurs obtenues par Ferraria *et al.* [126] pour de l'argent purement métallique (720,5 eV et 726,5 eV) et  $\text{AgO}$  (718,4 eV et 724,4 eV). La forme des bandes Auger MNN est plus proche de celle observée pour une structure Ag. Compte tenu de ces différents paramètres, l'argent présent à la surface de notre échantillon est considéré comme majoritairement non oxydé avec probablement des effets d'interaction entre la matrice organosiliciée et la surface des nanoparticules d'argent. Ces résultats sont cohérents avec ceux observés en microscopie électronique.

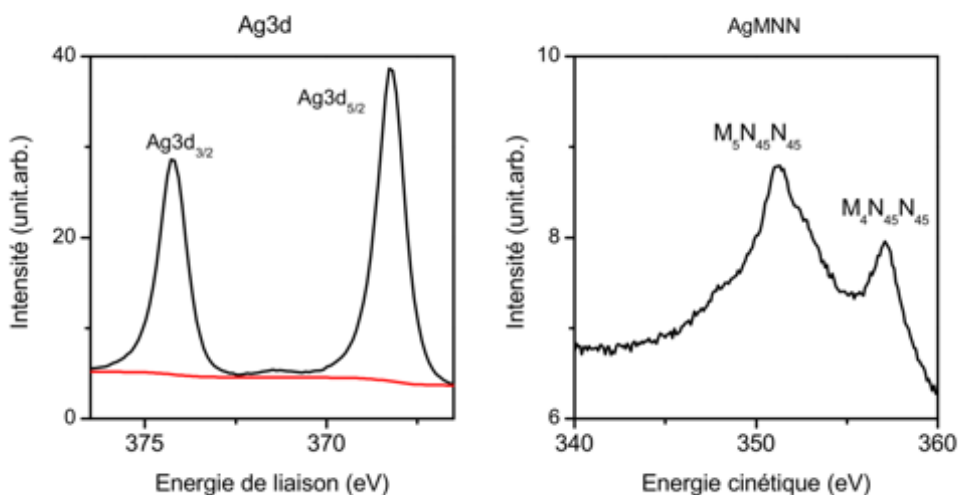


Figure 5-9 : Spectroscopie XPS à haute résolution des bandes de l'argent ( $\text{Ag}3d$  et bandes Auger  $\text{AgMNN}$ ). Les bandes Auger sont exprimées en énergie cinétique.

### 5-3-2 Analyse par spectroscopie infrarouge

Le spectre de l'échantillon contenant des nanoparticules d'argent (cf. figure 5-10) présente un continuum fort ce qui diffère du cas des échantillons contenant uniquement des poussières organosiliciées. Nous pouvons attribuer ce continuum aux propriétés électroniques des nanoparticules d'argent.

Pour pouvoir comparer les bandes des spectres, une ligne de base est soustraite aux spectres (cf. figure 5-11). Cette correction peut causer un biais sur les bandes peu intenses et larges comme celles à environ  $3500\text{ cm}^{-1}$  attribuées à des groupements hydroxyles en les faisant disparaître du spectre. Pour les bandes plus définies, la ligne de base est plus facile à tracer et les bandes restent bien définies après la soustraction de la ligne de base. Les spectres corrigés sont de plus normalisés par l'épaisseur des échantillons.

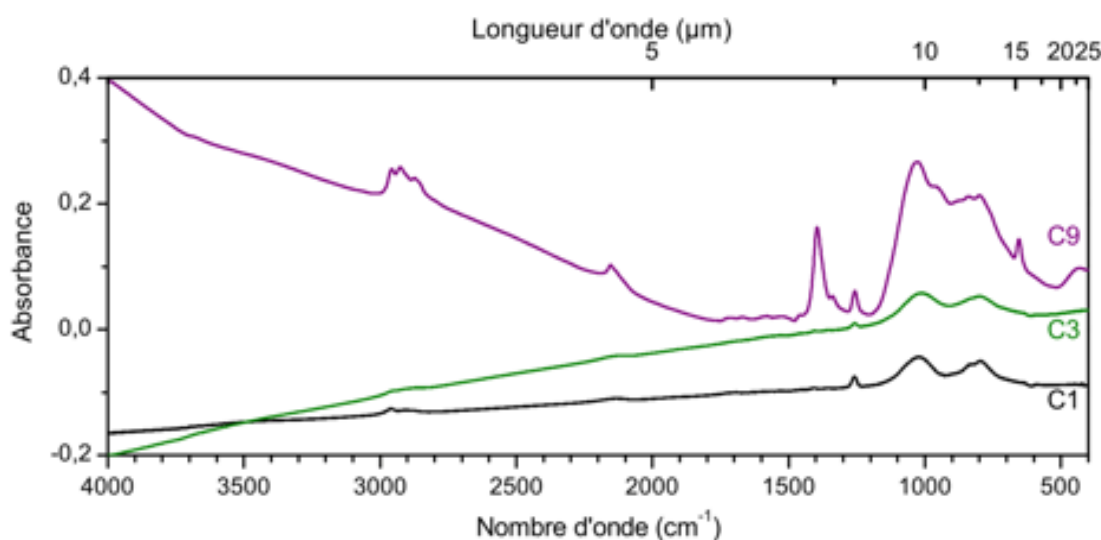


Figure 5-10 : Spectres infrarouges non corrigés pour les poussières collectées suivant les conditions C1 ( $P = 10\text{ W}$ ,  $t_{on} = 3,5\text{ s}$ ), C3 C1 ( $P = 30\text{ W}$ ,  $t_{on} = 3,5\text{ s}$ ) et C9 C1 ( $P = 30\text{ W}$ ,  $t_{on} = 1,5\text{ s}$ )

On retrouve une structure organosiliciée pour les trois types de poussières (3 conditions). L'ensemble des bandes observées sont reportées dans le tableau 5-4. Le rôle de l'augmentation de la puissance sur la composition observée par spectroscopie infrarouge a déjà été étudié dans le chapitre 3. Elle provoque une fragmentation plus élevée et une diminution du nombre de liaisons de type  $\text{Si-CH}_3$  dans les poussières.

La diminution du flux d'HMDSO et la présence de nanoparticules d'argent modifient de manière significative le spectre infrarouge. Par rapport à la condition C9 (forte puissance, faible quantité d'HMDSO), l'intensité de la bande  $\text{Si-CH}_3$  à  $1257\text{ cm}^{-1}$  augmente légèrement.

Ceci peut être une indication de l'incorporation de groupements méthyles [82]. Les trois bandes entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupements carbonés ( $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$ ) varient en intensité et en position indiquant la présence d'autres groupements aliphatiques que ceux impliqués dans les poussières organosiliciées (cf. chapitre 3 §3.4.2). La déformation « rocking » de la liaison Si-O-Si à  $423\text{ cm}^{-1}$  est aussi plus visible indiquant une possible modification structurale. Par rapport aux conditions organosiliciées, de nouvelles bandes liées à la présence d'argent apparaissent à  $2151\text{ cm}^{-1}$ ,  $1394\text{ cm}^{-1}$ ,  $952\text{ cm}^{-1}$  et  $654\text{ cm}^{-1}$ .

La formation de carbonate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  est révélée par la présence de bandes typiques des carbonates à  $1394\text{ cm}^{-1}$  et  $654\text{ cm}^{-1}$  ainsi que d'un épaulement à  $811\text{ cm}^{-1}$ . La première attribution de ces bandes a été réalisée par comparaison avec la littérature [128,129]. Elle a ensuite été validée par l'étude directe de poudre de carbonate d'argent dont les résultats sont présentés dans l'annexe B.

La bande à  $2151\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'interaction  $\text{AgCO}$ . Elle est superposée à une composante plus intense liée à la liaison SiH. La bande à  $952\text{ cm}^{-1}$  peut être liée à une liaison Si-O-Ag ou SiOH. Cette double attribution résulte d'une similitude avec le cas de métaux type manganèse [130] ou titane [131], les liaisons Si-O-Métal et SiOH/MétalOH ont été évoquées pour expliquer cette bande. En revanche, même si ceci peut être lié à la correction de la ligne de base, le faible signal pour les groupements hydroxyles vers  $3500\text{ cm}^{-1}$  semble favoriser une attribution aux liaisons types Si-O-Ag. De plus, les liaisons hydroxyles sont visibles pour les conditions C1 et C3 pour lesquelles la bande à  $952\text{ cm}^{-1}$  n'est pas présente. Dans ce cas, un épaulement à  $900\text{ cm}^{-1}$  pourrait être une contribution de ce type de groupement.

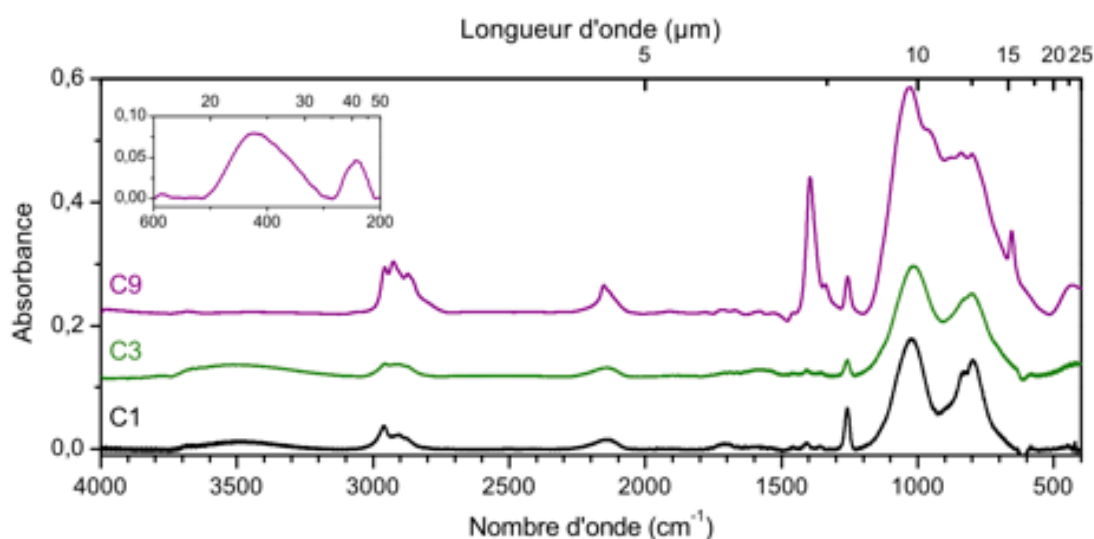


Figure 5-11 : Spectres infrarouges mesurés avec le dispositif ESPOIRS entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  pour les conditions C1, C3 et C9 après correction de la ligne de base et normalisation par l'épaisseur de l'échantillon. L'insert représente le spectre de la condition C9 entre  $600\text{ cm}^{-1}$  et  $200\text{ cm}^{-1}$

Un spectre a été enregistré entre 600 cm<sup>-1</sup> et 200 cm<sup>-1</sup> pour la condition C9 (cf. figure 5-10). La plupart des conditions organosiliciées présentent une bande de faible intensité à ~ 440 cm<sup>-1</sup> correspondant à la déformation « rocking » de la liaison SiOSi. Une deuxième bande est présente à 243 cm<sup>-1</sup> pour laquelle nous n'avons pas trouvé d'attribution dans la littérature. Nous l'avons attribuée à un possible « rocking » de la liaison Ag-O-Si par analogie avec l'attribution à 950 cm<sup>-1</sup>. Des spectres de carbonates autres que l'argent peuvent aussi présenter ce type de bandes dans l'infrarouge lointain [132]. Le carbonate d'argent pourrait donc être une attribution de cette bande.

Tableau 5-4 : Position des bandes principales observées avec le dispositif ESPOIRS ( $\nu$  : élongation,  $\delta$  : déformation,  $\rho$  : déformation de type « rocking » et  $\omega$  : déformation de type « wagging »,  $a$  : antisymétrique,  $s$  : symétrique).

Types de vibrations	Groupes	C1	C3	C9	Réf
		cm <sup>-1</sup>			
$\nu^a_{\text{CH}_3}$	Si-CH <sub>3</sub>	2960	2955	2957	[66,82,104,106–109]
$\nu^s_{\text{CH}_3}$	Si-CH <sub>3</sub>	2904	2908	2926	[66,82,104,106–109]
$\nu^s_{\text{CH}_2}$	CH <sub>2</sub>	2874	2873	2872	[82,104,109]
$\nu_{\text{CO}}$	AgCO			2151	[133,134]
$\nu_{\text{SiH}}$	SiH	2133	2138	2140	[82,104,106,108]
$\nu^a_{\text{CO}}$	C=O	1711	1700		[82,108]
$\delta^a_{\text{CH}_2}$	-Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>1-2</sub> -Si-	1459	1456		[110]
$\delta^a_{\text{CH}_3}$	Si-CH <sub>3</sub>	1407	1408		[82,106,108]
$\nu^a_{\text{CO}}$	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			1394	[128,129]
$\delta^s_{\text{CH}_2}$	Si-CH <sub>2</sub> -Si	1358	1354		[82,106]
$\delta^s_{\text{CH}_3}$	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	1259	1257	1257	[66,104,106–108]
$\nu^a_{\text{SiOSi}} (+ \omega_{\text{Si}(\text{CH}_2)\text{Si}})$	Si-O-Si	1022	1014	1029	[66,82,104,106–108]
$\nu^a_{\text{SiOAg}} / \nu^a_{\text{SiOH}}$	Si-O-Ag			952	[135–138]
$\delta_{\text{CO}_3}$	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			881	[128,129]
$\rho_{\text{CH}_3}$	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	835	832	839	[66,82,104,106–108]
$\rho_{\text{CH}_3} (+\nu^s_{\text{SiO}})$	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	797	800	797	[66,82,106–108]
$\rho_{\text{CO}_3}$	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			654	[128,129]
$\rho_{\text{SiOSi}}$	Si-O-Si			423	[112]
$\rho_{\text{SiOAg}} ?$	Si-O-Ag or Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			243	

L'ensemble des nouvelles bandes montre que si l'argent est majoritairement présent sous forme de nanoparticules pures, des interactions se font entre le métal et les autres éléments chimiques. Le carbonate se forme par interaction avec CO<sub>2</sub> ou avec CO. Les liaisons SiOAg peuvent se former par substitution du silicium par de l'argent ou par une interaction matrice / nanoparticules d'argent. Ce type de liaisons pourrait expliquer le décalage du paramètre Auger dans les observations en XPS. De nouvelles bandes aliphatiques indiquent aussi de potentiels changements dans la composition carbonée de l'échantillon.

## **5-4 Conclusion : lien entre poussières et nanoparticules d'argent**

Dans ce chapitre, nous avons réussi à observer un processus de formation de poussières en phase plasma en présence d'argent. Nous avons pu montrer par microscopie électronique et par l'analyse de la composition de l'échantillon que des nanoparticules d'argent cristallines se forment et sont prises dans une structure organosiliciée amorphe. L'analyse OES montre que l'argent est consommé lors de la formation des poussières organosiliciées. Ces résultats suggèrent que les nanoparticules d'argent et les poussières organosiliciées pourraient se former de façon concomitante pour former une poussière composite dès la phase gaz.

Il s'agit, *a priori*, de la formation de particules couplées, mais dont les processus de croissance sont indépendants. Il existe d'une part des processus physico-chimiques amenant à la formation de poussières organosiliciées et d'autre part une formation de nanoparticules d'argent par une autre voie chimique. Nous n'avons pas observé de structure silicatée (oxydes métalliques). En revanche, la spectroscopie infrarouge montre de possibles interactions entre la phase cristalline et la phase amorphe. Elles pourraient indiquer un point départ à la formation de ces structures composites. L'OES montre que la consommation d'argent a lieu après le début de formation des poussières organosiliciées. Ceci indiquerait donc plutôt une croissance des nanoparticules d'argent à la surface des poussières organosiliciées.

Pour comprendre les possibles processus physico-chimiques mis en œuvre lors de cette formation composite, nous pouvons nous intéresser à l'échelle moléculaire et chercher les différents précurseurs de ces différentes voies chimiques. Une étude sur l'ensemble des processus physico-chimique est donc proposée dans le chapitre 6.







## **Chapitre 6 : Processus physico-chimiques en présence d'argent révélés par une analyse moléculaire des poussières**

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté la synthèse des poussières de structure composites : nanoparticules d'argent/organosilice. Dans ce chapitre, à l'aide d'une analyse moléculaire des poussières nous cherchons à comprendre quels sont les processus physico-chimiques mis en jeu pouvant expliquer la croissance de ces objets. Nous nous intéresserons donc principalement à la composition moléculaire des échantillons. Plus spécifiquement, il s'agit d'un travail exploratoire sur la base de différentes collectes et analyse de poussières comprenant des matériaux composites. Nous essaierons d'établir la nature des liens entre l'argent, les poussières et la composante moléculaire. La première partie consiste à présenter les différents échantillons analysés et les résultats des analyses. La deuxième partie cherchera à repérer d'éventuels précurseurs moléculaires pour la formation des poussières et des nanoparticules d'argent. Enfin, au vu des résultats nous tenterons d'éclaircir une nouvelle voie physico-chimique : celle de la formation de molécules hydrocarbonées en présence d'argent.

### **6-1 Synthèse et caractérisation moléculaire des échantillons composites**

#### **6-1-1 Conditions expérimentales**

La condition C9 présentée dans le chapitre 5 est le résumé de plusieurs essais, mais correspond principalement à un seul échantillon où 5 cycles de poussières ont été collectés<sup>4</sup>. Pour arriver à cette condition, différents essais ont été réalisés et sont présentés sur la figure 6-1. Pour le flux d'HMDSO utilisé pour cette condition ( $R_c = 30\%$ , 0,12 sccm), la formation des poussières n'est pas stable et nous pouvons obtenir des conditions ne présentant pas plusieurs générations de poussières. Cette instabilité est probablement due à la faible quantité d'HMDSO injectée dans le plasma d'argon. L'échantillon E1 correspond ainsi à un dépôt de matrice tandis que l'échantillon E2 présente la formation d'un cycle de poussière suivi d'un dépôt de matrice. Comme les paramètres de départ sont identiques (puissance injectée dans le plasma, pression du gaz et flux du précurseur), nous avons choisi de tirer avantage de cette instabilité pour étudier les différences entre matrice et poussières. La condition a pu aussi être reproduite avec une collecte de 2 et 3 cycles.

---

<sup>4</sup> Seul l'XPS avait été réalisé sur un autre échantillon (E2 dans ce chapitre)

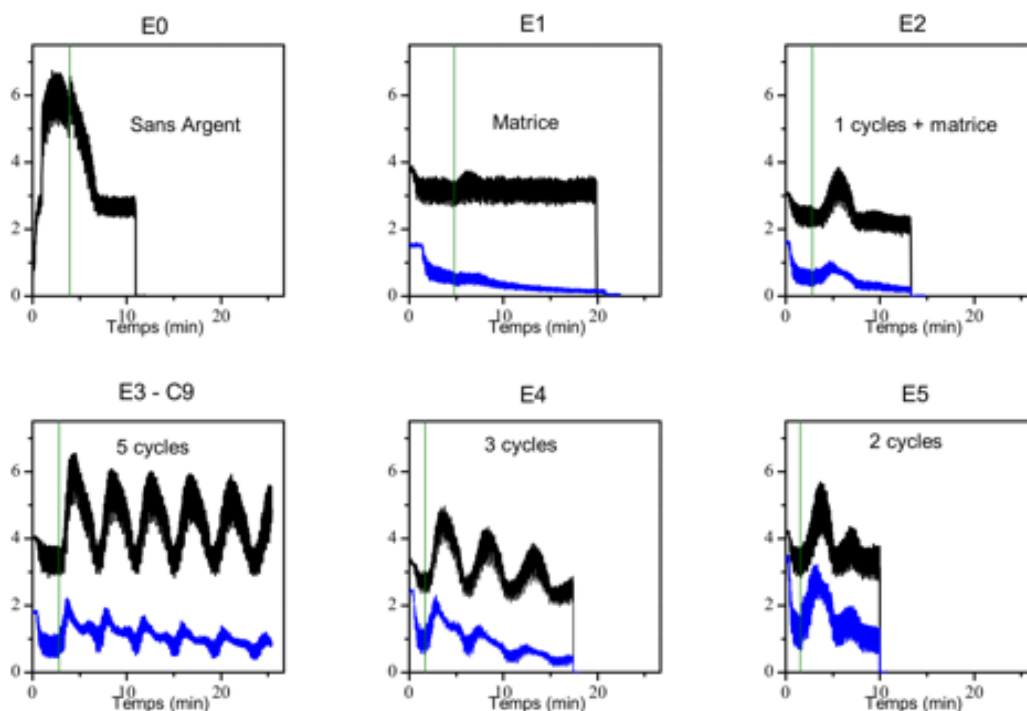


Figure 6-1 : suivi OES des raies d'argon (549,5 nm) et d'argent (546,5 nm) pour les différentes conditions présentées dans le tableau 6-1.

Une condition supplémentaire (E0) est réalisée sans pulvérisation d'argent. Pour ce faire, l'expérience est précédée par la contamination de la cible d'argent par des fragments carbonés suite à l'injection d'HMDSO dans le plasma. Pour cette condition, l'HMDSO et l'argon sont injectés avant d'allumer le plasma ce qui ne permet pas d'établir une valeur de tension d'autopolarisation sans HMDSO. Un cycle de poussière est partiellement collecté suivi par un dépôt de matrice.

La description de l'ensemble de ces conditions est reportée dans le tableau 6-1.

Tableau 6-1 : Conditions opératoires de génération des différents échantillons obtenus avec la condition C9. Toutes les conditions sauf E0 sont en présence d'Ag. La pression totale est la pression maximale relevée pendant la formation des poussières.

Condition	Puissance (W)	Tension d'autopolarisation V <sub>DC</sub> (V)	Argon		HMDSO			Pression totale (mbar)	Commentaire	
			Flux (sccm)	Pression (mbar)	Paramètres					
					ton (s)	T (s)	A (V)			
E0	30	-565	2,8	0,053	1,5	5	1,0	0,12	0,056	Sans Ag
E1	30	-565	2,8	0,052	1,5	5	1,0	0,12	-	Matrice
E2	30	-607	2,8	0,053	1,5	5	1,0	0,12	0,056	1 cycle
E3	30	-630	2,8	0,053	1,5	5	1,0	0,12	0,056	5 cycles
E4	30	-605	2,8	0,053	1,5	5	1,0	0,12	0,057	3 cycles
E5	30	-646	2,8	0,053	1,5	5	1,0	0,12	0,056	2 cycles

Les valeurs de la tension d'autopolarisation reportée dans le tableau 6-1 sont différentes selon les échantillons. La valeur la plus faible correspond au cas de dépôt d'une matrice. Le réglage d'impédance du plasma a été affiné pour les autres conditions. Ces différences pourraient être à l'origine, ou corrélées, à la présence de poussières dans le réacteur. Cependant, la condition E4 présente sensiblement la même tension d'autopolarisation que la condition E2 et son comportement n'est pas le même. La tension d'autopolarisation ne peut donc pas être la seule explication liée à la présence de poussières dans le réacteur.

Pour une faible quantité du précurseur injecté dans le plasma, l'équilibre entre une condition sans poussière et avec poussière est instable. En effet, quelle que soit la condition (excepté E0), le premier cycle de poussière ne se forme qu'à l'ouverture du cache. Cette action semble donc générer une perturbation dans le comportement du plasma qui enclenche le processus de formation de poussières. On remarquera aussi que les intensités des raies dans le suivi par OES sur la figure 6-1 ne sont pas identiques.

À l'issue de la collecte de ces échantillons, des spectres infrarouges sont enregistrés pour les échantillons E0 à E3 (E4 et E5 sont reportés en annexe C). Les spectres présentent tous une structure organosiliciée avec une évolution des bandes liées à l'argent selon les échantillons. Ces évolutions seront discutées dans les parties suivantes.

## **6-1-2 Complément d'analyse du chapitre 5**

L'objectif de ce chapitre est d'analyser les processus physico-chimiques à un niveau moléculaire amenant à la formation des poussières observées dans le chapitre 5. Cependant, la structure composite des poussières peut être confirmée par les résultats obtenus sur ces nouveaux échantillons.

Dans le chapitre précédent nous avons relié la présence d'argent à différents processus de la phase gaz du plasma. Notamment la consommation de l'argent pendant la formation des poussières organosiliciées. Cependant, les nanoparticules d'argent sont des poussières en elles-mêmes et pourraient être à l'origine des cycles observés en OES. Le cycle a une amplitude similaire à celui observé pour la condition E3 et, d'après la spectrométrie infrarouge, le matériau obtenu est de structure organosiliciée. La condition E0 permet de montrer que même sans argent (l'électrode est recouverte par une couche organosiliciée) nous avons la possibilité de former des poussières dans le plasma pour un pulse d'HMDSO de  $t_{on} = 1,5$  s,  $T = 5$  s et  $F_{HMDSO} = 0,12$  sccm.

De plus, sans argent, le cycle de poussière dure environ 400 s. La valeur exacte est difficile à déterminer, car le cycle commence dès que le plasma est allumé et l'on pourra

s'interroger sur l'impact du cache. Cependant, cette période est plus longue que celle estimée suivant la relation linéaire obtenue suite aux expériences menées en chapitre 3 pour des poussières organosiliciées (~300 s) (cf. chapitre 3 §3.2.1). La formation de poussières organosiliciées est donc plus lente lorsque le rapport cyclique d'injection d'HMDSO  $R_c$  est réduit. La diminution d'HMDSO ne peut donc expliquer une cinétique de formation des poussières plus rapide pour la condition E3. Seule la consommation d'argent par les poussières peut donc expliquer ce phénomène (cf. chapitre 5 cf. 5.2.3).

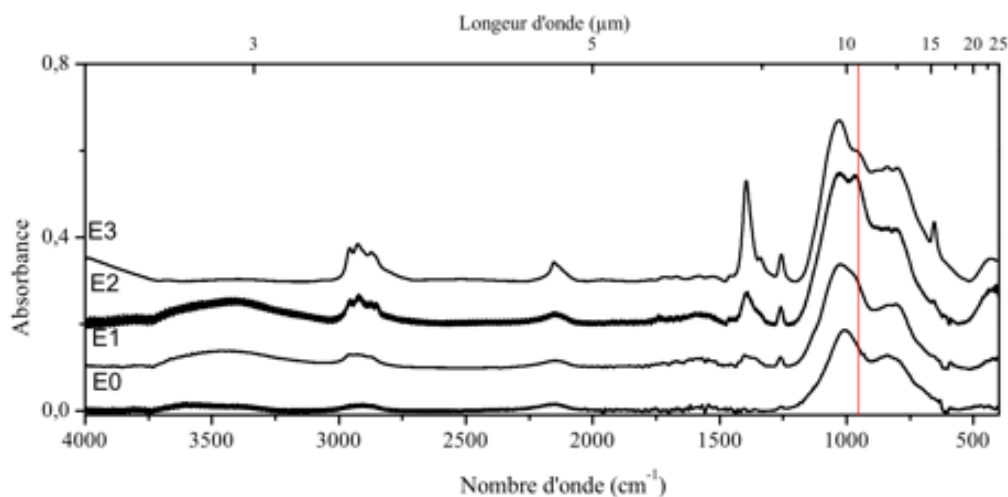
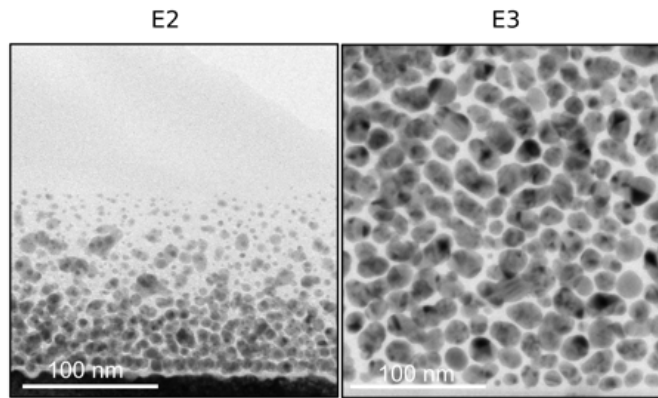


Figure 6-2 : Spectre FTIR pour les échantillons E0 à E3. Le trait rouge indique la bande attribuée à AgSiO.

Enfin, le couplage entre la croissance des nanoparticules d'argent et des poussières organosiliciées s'observe sur les images MET (cf. figure 6-3) présentent des vues en coupes des échantillons E2 et E3. La condition E2 correspond à la collecte d'une génération de poussières suivie d'une matrice. Lorsque le cache est retiré, la formation de poussières commence en même temps que la collecte. La structure de l'échantillon E2 est composée d'une couche de nanoparticules d'argent surmonté d'un dépôt de matrice organosiliciée. Cette matrice contient des nanoparticules d'argent de formes moins définies. Pour la condition E3, les nanoparticules d'argent sont réparties de façon homogène sur toute l'épaisseur de la structure. Les nanoparticules d'argent observées en E2 pourraient donc être issues du cycle de poussières observé en OES.

Dans la suite de ce chapitre, nous admettons donc qu'il existe un couplage entre les poussières organosiliciées et la formation des nanoparticules d'argent. Les origines moléculaires de ces couplages seront discutées en dans le paragraphe 6.2.1 de ce chapitre.



*Figure 6-3 : Image MET de deux échantillons. E2 est issu de la collecte d'une génération de poussières suivie d'un dépôt de matrice. E3 correspond à la collecte successive de 5 générations de poussières. Les images sont réalisées sur une tranche, le substrat de silicium est en bas.*

### **6-1-3 Composition moléculaire *in situ***

Le suivi de la composition moléculaire dans le plasma durant la formation des poussières (cf. figure 6-4) présente le même comportement qu'au chapitre 3 (§3-2-3-c) à l'exception d'une intensité plus faible due à une injection moindre d'HMDSO. On observe la fragmentation de l'HMDSO amenant à la formation d'acétylène et de méthane ainsi qu'une large quantité de dihydrogène. Les rapports d'intensité de l'acétylène ( $C_2H_2$ ) et du méthane ( $CH_4$ ) avec l'HMDSO-15 ( $Si_2O(CH_3)_5$ ) sont représentés sur la figure 6-5. Ces rapports sont plus élevés qu'au chapitre 3 montrant que les mécanismes de formation de ces molécules sont plus efficaces.

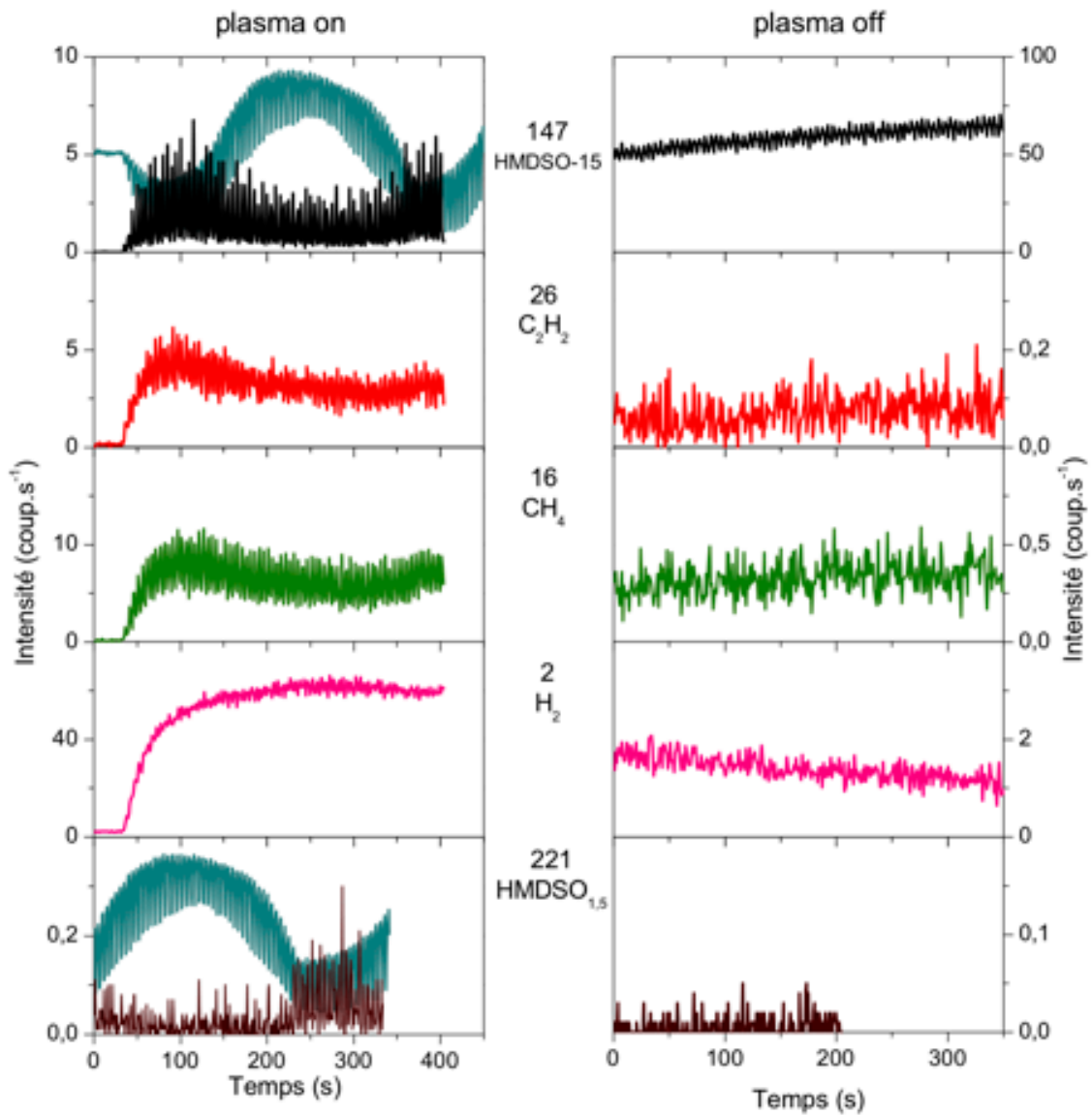


Figure 6-4 : Évolution temporelle de différentes molécules lors de la formation de poussières dans la phase gaz pour un plasma on et off. Le signal OES de la formation des poussières est indiqué en cyan sur le suivi des masses 147 et 221 (énergie d'ionisation : 20 eV).

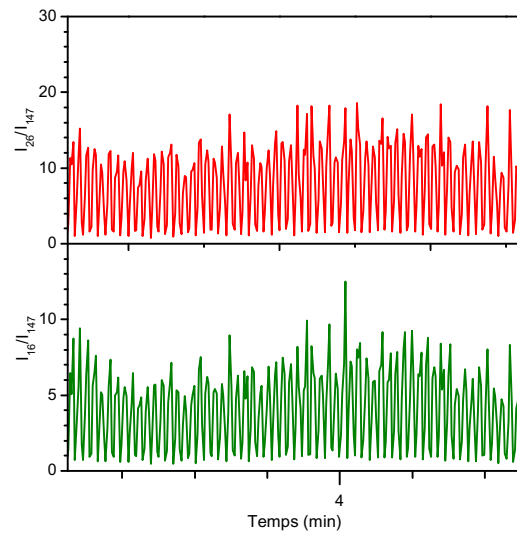


Figure 6-5 : Rapport d'intensités de l'acétylène (26 u) et du méthane (16 u) par rapport au fragment HMDSO-15 (147 u)

Nous avons de plus cherché à observer des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) directement dans la phase gaz pour pouvoir les corrélés avec ceux observés par analyse *ex situ*. Les HAP sélectionnés sont le naphtalène (128 u), l'anthracène (178 u) et le pyrène (202 u) ou leurs isomères. Le benzène (78 u) fait également partie de la recherche. Cette recherche a été réalisée pour les deux flux moyens d'HMDSO (respectivement 0,12 sccm et 0,28 sccm) et les résultats sont présentés sur la figure 6-6.

Seul le benzène a pu être observé. L'intensité mesurée n'est pas significative, par rapport à un signal à plasma off, que pour le flux le plus élevé en HMDSO. Ceci peut être lié à la difficulté d'extraire ce type de molécules hors du plasma pour pouvoir les identifier. Il est nécessaire ici de rappeler que la tête du spectromètre de masse est éloignée du plasma ce qui rend difficile l'analyse moléculaire des espèces présentes dans le plasma en faibles quantités. A noter que l'argent n'a pas pu être observé par spectrométrie de masse, bien qu'observé en OES. Par la suite nous n'utiliserons donc pas ces données sur les HAP, car trop peu sensibles.



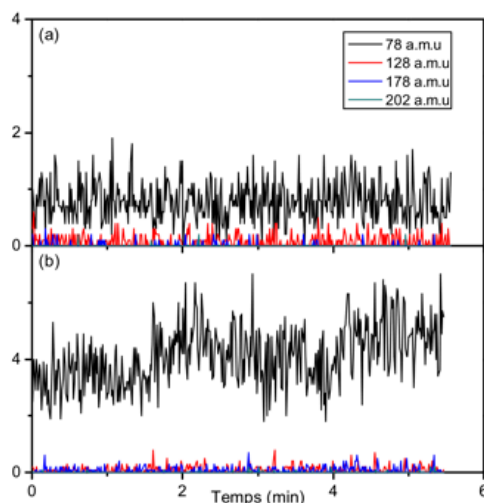


Figure 6-6 : Suivis temporels des trois premiers HAP (naphtalène (128 u), anthracène (178 u) et pyrène (202 u)) et du benzène (78 u) pour des temps d'injection de (a) 1,5 s et (b) 3,5 s

#### 6-1-4 Composition moléculaire des échantillons

Les échantillons E1 E2 et E3 ont été analysés par spectrométrie de masse L2MS avec AROMA (cf. chapitre 2 §2.6). Les échantillons E4 et E5 ne sont pas présentés, car les résultats sont similaires à ceux obtenus pour l'échantillon E3, mais sont disponibles en annexe C. L'échantillon E0 ne présente pas de signal en spectrométrie de masse *ex situ*. En revanche contrairement aux conditions présentées dans les chapitres 3 et 4, tous les échantillons présentent un signal comme le montrent des spectres présentés sur la figure 6-7. La présence d'argent est donc corrélée avec l'observation des molécules par spectrométrie de masse. La répartition des espèces évolue entre les échantillons, mais on peut distinguer trois familles de molécules.

Les signaux les plus intenses sont liés à l'ion argent  $\text{Ag}^+$  à l'agrégats  $\text{Ag}_3^+$ . Ces agrégats proviennent de la surface des nanoparticules d'argent ou sont issus d'espèces isolées dans le dépôt. De plus, quelques complexes d'argent présents en faible quantité sont intéressants à mentionner. La présence du complexe  $\text{SiOAg}^+$  est une confirmation de l'attribution de la bande observée à  $952\text{ cm}^{-1}$  par spectrométrie infrarouge dans le chapitre 5. Des complexes carbonés comme  $\text{AgC}_7\text{H}_6^+$ ,  $\text{Ag}_2\text{C}_9\text{H}_{21}^+$  ou  $\text{Ag}_3\text{C}_2^+$  sont une indication d'interaction entre le métal et les espèces carbonées.

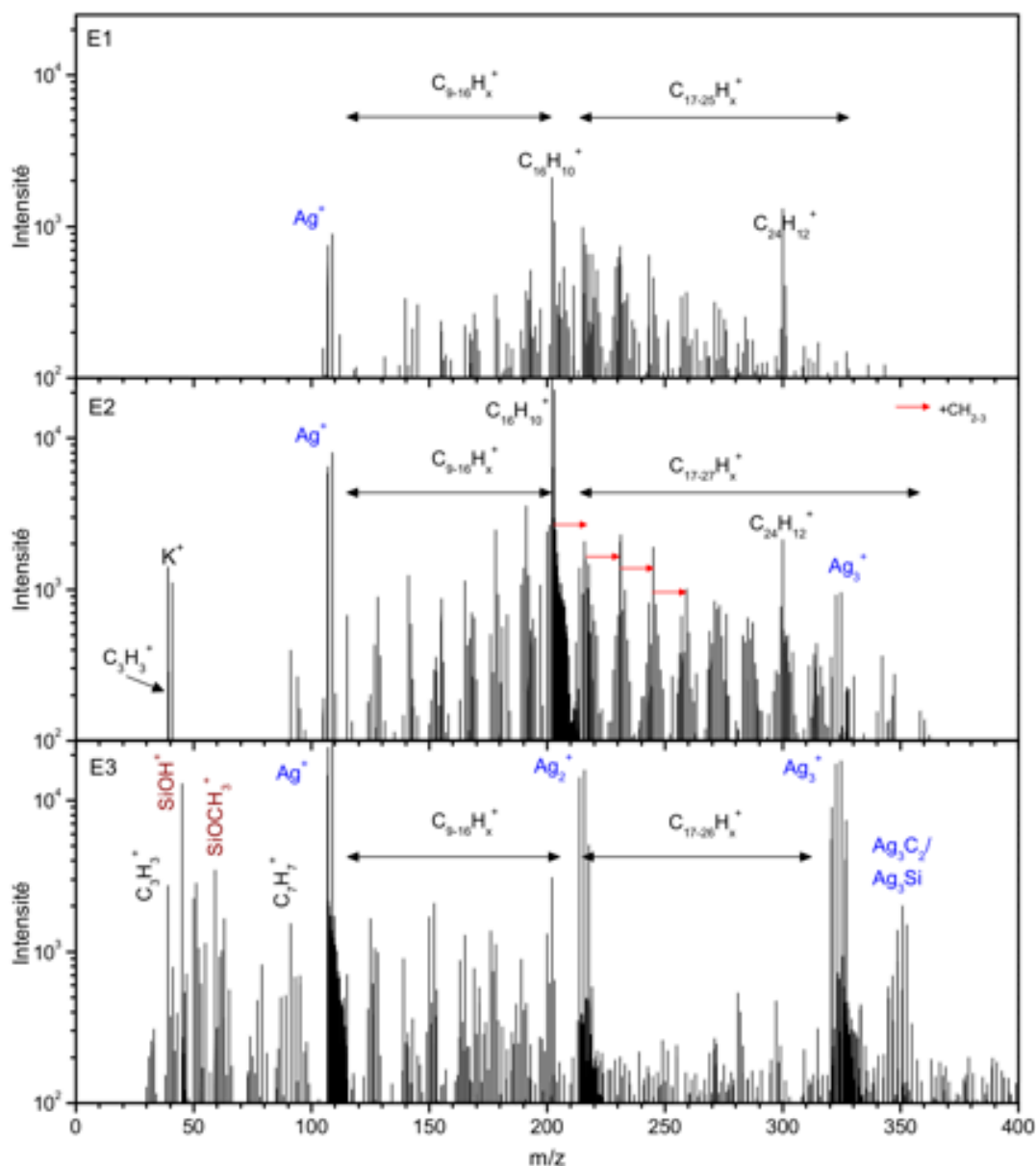


Figure 6-7 : Spectres de masse obtenus avec le dispositif AROMA pour les échantillons E1, E2 et E3.

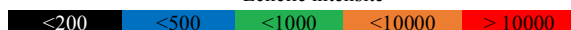
Des molécules contenant du silicium sont observées entre 10 u et 100 u. Leur composition rappelle celle de fragments d'HMDSO ( $\text{SiOCH}_3$ ,  $\text{SiOCH}_6$ , etc.). Ces fragments sont probablement issus de la composante organosiliciée des poussières. Il est étonnant qu'ils n'aient pas été observés pour les poussières organosiliciées étudiées précédemment dans cette thèse. Étant données leurs formules chimiques ces fragments contiennent des doubles liaisons, mais ne sont pas aromatiques et ne sont donc pas favorisés par l'analyse L2MS d'AROMA. La présence d'argent réparti de manière homogène dans la matrice (sous forme de nanoparticules ou d'agrégats) pourrait aider à la désorption et l'ionisation de ce type de molécules dans AROMA. Cet effet pourrait être lié à une fragilisation de la structure organosiliciée par les

nanoparticules, ou d'autres effets dus aux propriétés thermiques ou électroniques de l'argent. Les nanoparticules d'argent, et plus généralement de métaux, sont régulièrement utilisées dans des procédés de désorption/ionisation laser assistés par matrice (MALDI) [139–141]. L'ensemble des espèces contenant Ag ou Si sont reportées dans le tableau 6-2.

Tableau 6-2 : Populations d'ions métalliques observées par spectrométrie de masse L2MS avec AROMA pour les échantillons E1 (sans poussière) E2 (1 cycle de poussières) et E3 (5 cycles de poussières). Par simplicité, les composés contenant du silicium sont également inclus dans cette catégorie.

Masse théorique premier isotope	E1	E2	E3
29,99			SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
32,00			SiH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
33,03			SiH <sub>5</sub> <sup>+</sup>
43,00			SiCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
44,98			SiOH <sup>+</sup>
59,00			SiOCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
60,00			SiOCH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
60,99			Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>
61,01			SiOCH <sub>5</sub> <sup>+</sup>
62,01			SiOCH <sub>6</sub> <sup>+</sup>
81,01			SiC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>
93,02			SiC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>
95,02			SiC <sub>5</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>
106,90	Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>
111,89	Si <sub>4</sub> <sup>+</sup>		
123,91		AgOH <sup>+</sup>	AgOH <sup>+</sup>
124,92		AgH <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	AgH <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
139,89	Si <sub>5</sub> <sup>+</sup>		
140,93			AgSiH <sub>6</sub> <sup>+</sup>
143,03			SiC <sub>9</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>
150,87		AgSiO <sup>+</sup>	AgSiO <sup>+</sup>
162,86			AgSi <sub>2</sub> <sup>+</sup>
164,95			AgOC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>
166,94			AgOC <sub>3</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>
167,85	Si <sub>6</sub> <sup>+</sup>		
172,95			AgC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>
182,94			AgC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>
196,95			AgC <sub>7</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>
215,81	Ag <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Ag <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Ag <sub>2</sub> <sup>+</sup>
240,83			Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>
241,05			SiC <sub>17</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>
268,97			AgC <sub>13</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>
269,76			Ag <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> <sup>+</sup>
270,96			AgC <sub>13</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>
275,00			AgC <sub>13</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>
312,92			Ag <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>
320,71	Ag <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Ag <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Ag <sub>3</sub> <sup>+</sup>
330,97			Ag <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> <sup>+</sup>
342,47			Ag <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> <sup>+</sup>
344,71		Ag <sub>3</sub> C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Ag <sub>3</sub> C <sub>2</sub> <sup>+</sup>
348,69			Ag <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>

Échelle intensité



La majorité des pics observés par spectrométrie de masses sont liés à des molécules hydrocarbonées. Les ions majoritairement présents sont reportés pour chaque échantillon dans

le tableau 6-3. Entre 100 u et 202 u, les bandes principales observées ont été attribuées à des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP) connus. On retrouve ainsi entre autres, l'indène ( $C_9H_7^+$ ), le naphthalène ( $C_{10}H_8^+$ ), l'anthracène ( $C_{14}H_{10}^+$ ) et le pyrène ( $C_{16}H_{10}^+$ ). Bien que nous attribuions des noms de HAP à ces masses, nous devons préciser que nous ne pouvons faire de distinction entre les isomères. D'autres pics sont observables et correspondent à des espèces partiellement hydrogénées ou déshydrogénées. Des petites espèces hydrocarbonées peuvent aussi être détectées entre 10 u et 100 u comme  $C_3H_3^+$ ,  $C_5H_3^+$  et  $C_7H_7^+$  (conditions E2 et E3).

Tableau 6-3 : Populations d'ions carbonés  $C_nH_x$  observées par spectrométrie de masse LDI/L2MS avec AROMA pour les échantillons E1 ( sans poussière) E2 ( 1 cycle de poussières) et E3 ( 5 cycles de poussières).

E1		E2		E3	
Pic principal	Famille	Pic principal	Famille	Pic principal	Famille
		$C_3H_3^+$	$C_3H_3$	$C_3H_3^+$	$C_3H_{2-7}$
				$C_4H_3^+$	$C_4H_{2-7,9}$
				$C_5H_3^+$	$C_5H_{3-6}$
				$C_6H_5^+$	$C_6H_{2-7,13}$
		$C_7H_7^+$	$C_7H_{7,10,11}$	$C_7H_7^+$	$C_7H_{1-7}$
$C_8H_9^+$	$C_8H_{9,10}$	$C_8H_9^+$	$C_8H_9$	$C_8H_2^+$	$C_8H_{1-3}$
$C_9H_{11}^+$	$C_9H_{7,9-11}$	$C_9H_9^+$	$C_9H_{7,9-11}$	$C_9H_7^+$	$C_9H_7$
$C_{10}H_{11}^+$	$C_{10}H_{9,11,13,17}$	$C_{10}H_8^+$	$C_{10}H_{7-9,11,13,15,17}$	$C_{10}H_8^+$	$C_{10}H_{2,4,6-10}$
$C_{11}H_{13}^+$	$C_{11}H_{9,11,13}$	$C_{11}H_9^+$	$C_{10}H_{7,9-11}$	$C_{11}H_7^+$	$C_{11}H_{2,7-10}$
$C_{12}H_{11}^+$	$C_{12}H_{11-13,15,18}$	$C_{12}H_{11}^+$	$C_{12}H_{6,8-14}$	$C_{12}H_8^+$	$C_{12}H_{2,3,5-10,12}$
$C_{13}H_{13}^+$	$C_{13}H_{9,11-15}$	$C_{13}H_9^+$	$C_{13}H_{7,9-14}$	$C_{13}H_9^+$	$C_{13}H_{1,5-11}$
$C_{14}H_{10}^+$	$C_{14}H_{10-17}$	$C_{14}H_{10}^+$	$C_{14}H_{8-13,15,16}$	$C_{14}H_8^+$	$C_{14}H_{3,4,6,8-12}$
$C_{15}H_{13}^+$	$C_{15}H_{9-17}$	$C_{15}H_{11}^+$	$C_{15}H_{9-17}$	$C_{15}H_9^+$	$C_{15}H_{3,5-12}$
$C_{16}H_{10}^+$	$C_{16}H_{8-19}$	$C_{16}H_{10}^+$	$C_{16}H_{6,8,10-12}$	$C_{16}H_{10}^+$	$C_{16}H_{3,6-11,13}$
$C_{17}H_{11}^+$	$C_{17}H_{7-9,11-20}$	$C_{17}H_{12}^+$	$C_{17}H_{11-19}$	$C_{17}H_9^+$	$C_{17}H_7$
$C_{18}H_{15}^+$	$C_{18}H_{9,12-21}$	$C_{18}H_{15}^+$	$C_{18}H_{10-20}$	$C_{18}H_{10}^+$	$C_{18}H_{10,11}$
$C_{19}H_{15}^+$	$C_{19}H_{11,13-21,23}$	$C_{19}H_{17}^+$	$C_{19}H_{11-21}$	$C_{19}H_{11}^+$	$C_{19}H_{1-3,5,7,9,11}$
$C_{20}H_{19}^+$	$C_{20}H_{12,13,15-25}$	$C_{20}H_{19}^+$	$C_{20}H_{12,13,15-23}$	$C_{20}H_9^+$	$C_{20}H_{3,7-11}$
$C_{21}H_{19}^+$	$C_{21}H_{13,15-23}$	$C_{21}H_{19}^+$	$C_{21}H_{15-25}$	$C_{21}H_{11}^+$	$C_{21}H_{1,8,9,11}$
$C_{22}H_{20}^+$	$C_{22}H_{12,13,15-29}$	$C_{22}H_{12}^+$	$C_{22}H_{12,13,16-27,29}$	$C_{22}H_{11}^+$	$C_{22}H_{1,11,12}$
$C_{23}H_{25}^+$	$C_{23}H_{18,21-25,29,32,33}$	$C_{23}H_{23}^+$	$C_{23}H_{17,20-30}$	$C_{23}H_5^+$	$C_{23}H_{5-7,9}$
$C_{24}H_{12}^+$	$C_{24}H_{12,13,23-28,31}$	$C_{24}H_{12}^+$	$C_{24}H_{12,21,23-31}$	$C_{24}H_9^+$	$C_{24}H_{1,9-11}$
$C_{25}H_{27}^+$	$C_{25}H_{25,27-29,31,33,34,36}$	$C_{25}H_{30}^+$	$C_{25}H_{24,25,27-30,32-35}$	$C_{25}H_9^+$	$C_{25}H_{8,9,11}$
		$C_{26}H_{30}^+$	$C_{26}H_{28,30,32-35}$	$C_{26}H^+$	$C_{26}H_{1,8}$
		$C_{27}H_{34}^+$	$C_{27}H_{30,34,36,38}$		

Échelle intensité pic principal



Quelques différences notables peuvent être observées entre les échantillons. Les échantillons E1 et E2 contiennent des espèces plus hydrogénées que pour la condition E3. La répartition des pics des spectres de masse pour les échantillons E1 et E2 est centrée autour du pyrène (202 u). On distingue des groupes de pics espacés d'environ 14 u caractéristiques de la masse de  $CH_2$  (cf. figure 6-7). Les populations de molécules hydrocarbonées observées s'étendent jusqu'à 350 u. Néanmoins pour certaines conditions comme la condition E3, la

distribution est davantage centrée vers les molécules de plus petites tailles avec la majorité des molécules hydrocarbonées présentes jusqu'à 202 u.

## **6-2 Formation des poussières organosiliciées et nanoparticules d'argent**

Dans le chapitre 5 et en début de ce chapitre nous avons corrélé la croissance en phase gaz des poussières organosiliciées avec celle des nanoparticules d'argent. Dans cette partie, nous nous intéressons aux possibles précurseurs chimiques liés à la nucléation et à la croissance des poussières composites.

### **6-2-1 Poussières organosiliciées**

Le tableau 6-3 et le tableau 6-2 permettent de comparer au niveau moléculaire l'échantillon E3 (poussières) avec l'échantillon E1 (matrice). L'échantillon E2 est intermédiaire et pourrait présenter des espèces communes aux deux autres échantillons. L'analyse des espèces moléculaires présentes exclusivement dans l'échantillon E3 et donc en présence de poussières nous apporte des informations sur les processus physico-chimiques mis en jeu dans la formation de ces poussières.

Comme présenté au chapitre 3 (cf. § 3.2.2.c) la composition du plasma étudié indique la présence d'acétylène, de méthane et de fragments d'HMDSO qui peuvent être des précurseurs à la formation des poussières dans le plasma (cf. figure 6-4). La formation de l'anion  $C_2H^-$  suivi de réactions successives avec le méthane et l'acétylène est un des mécanismes proposés pour la formation des poussières dans les plasmas d'acétylène ou de méthane [62]. Le tableau 6-3 met en évidence la composition moléculaire hydrocarbonée mesurée *ex situ* avec AROMA pour des conditions sans et avec poussières. L'échantillon sans poussière ne contient pas les molécules les plus petites (< 100 u). En revanche, on les trouve dans les échantillons E2 et E3. Le  $C_3H_3$  est très intense lorsque les poussières sont présentes dans le réacteur. Il pourrait jouer un rôle important dans la formation des poussières

Les fragments de l'HMDSO comme  $SiOCH_3$  et  $SiOH$  semblent aussi être des espèces importantes pour la formation des poussières. Le  $SiOCH_3^+$  a été observé par spectrométrie de masse *in situ* mais n'a pas été suivi dans le temps. On retrouve cette masse dans des études de spectrométrie de masse *in situ* dans lesquelles le pic correspondant a été associé au  $SiOCH_3^+$

ou  $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_3\text{H}^+$  [99,100]. La structure de cet ion laisse penser qu'il pourrait participer à la croissance des poussières par réaction à la surface des poussières [104]. Comme cette espèce n'est observée que pour la formation des poussières, ceci suggère que les processus physico-chimiques impliqués dans la formation de structure organosiliciée pour les poussières et la matrice sont différents. On remarque aussi la présence d'espèces  $\text{SiC}_n\text{H}_x$  dont la teneur en carbone pourrait expliquer l'apparition de bandes aliphatiques dans des conditions avec poussières, comme montré par les spectres infrarouges de la figure 6-2.

Enfin, nous avons remarqué que la formation des poussières dans ces conditions demande une instabilité du plasma qui semble induite par l'ouverture du cache.

### 6-2-2 Nanoparticules d'argent

Nous avons supposé l'existence d'un couplage entre les poussières organosiliciées et la formation des nanoparticules d'argent. Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons donc aux précurseurs permettant de former les nanoparticules d'argent et de réaliser un couplage avec les poussières organosiliciées.

Les espèces que l'on observe à travers nos analyses qui pourraient participer à la formation des nanoparticules d'argent sont les agrégats d'argent  $\text{Ag}_n^+$ , l'ion  $\text{SiOAg}^+$  et l' $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{AgCO}$  seulement visible en infrarouge.

L' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et l' $\text{AgCO}$  ne sont pas visibles par spectrométrie de masse, mais ils pourraient se dissocier et contribuer au signal  $\text{Ag}^+$  observé avec AROMA. Il est difficile de savoir si ces espèces sont impliquées dans la formation des nanoparticules d'argent ou résultent d'autres processus physico-chimiques.

La consommation d'argent dans le plasma a lieu après que des premières poussières organosiliciées se soient formées. Ceci suggère un rôle de ces poussières organosiliciées dans la nucléation des nanoparticules d'argent, le scénario le plus évident étant que celles-ci se forment sur les poussières. Dans ce cas, un processus de croissance basé sur des neutres ou ions  $\text{Ag}^{0/+}$  peut être plus facilement envisagé, car les poussières ont un temps de résidence long dans le plasma. Il pourrait être initié par des liaisons Si-O-Ag qui sont mises en évidence sur les échantillons E2 et E3 contenant des poussières avec d'une part, la bande infrarouge à  $952\text{ cm}^{-1}$  et d'autre part la détection d' $\text{AgSiO}^+$  avec AROMA (cf. tableau 6-1). Cette espèce pourrait être mise en jeu dans une réaction de terminaison d'un processus d'oligomérisation amorcé à la surface des nanoparticules organosiliciées. Les nanoparticules d'argent pourraient ensuite croître par apports successifs d'atomes d'argent.

Compte tenu de ces différentes considérations, le schéma figure 6-8 récapitule la vision que l'on pourrait avoir de la formation des nanoparticules d'argent sur les poussières organosiliciées. La formation des poussières est amorcée par des ions  $C_2H^-$  et la croissance implique le collage de fragments d'HMDSO. L'addition de  $SiOAg^{0/+}$  permet de créer des sites de nucléation de l'argent sur la poussière. Les nanoparticules d'argent peuvent alors croître par accrétion et coalescence sur la surface des poussières organosiliciées. Les deux phases, organosiliciées ou argent, continuent de croître par collage pour donner la structure composite finale.

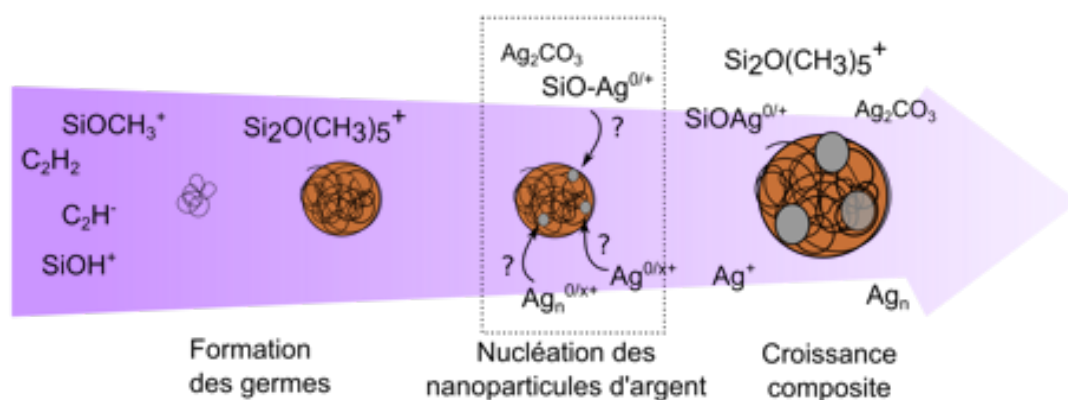


Figure 6-8 : Modèle proposé pour la croissance de nanoparticules d'argent impliquant la surface de poussières organosiliciées. La charge de certaines espèces présentes dans ce schéma reste inconnue.

### 6-3 Origine des molécules hydrocarbonées

L'analyse des échantillons par spectrométrie de masse montre l'existence de familles de molécules hydrocarbonées de type  $C_nH_y$ . Ces molécules ne sont pas présentes dans l'échantillon E0. Or, ces molécules sont relativement faciles à observer par spectrométrie de masse L2MS dans le dispositif AROMA. L'argent a donc un lien avec la présence de ces molécules. Puisque l'on peut observer la formation de poussières sans observer ces molécules par spectroscopie avec AROMA nous pouvons supposer qu'elles n'ont pas de rôle direct dans la formation des poussières organosiliciée. En revanche, leur composition est différente en fonction de la présence des poussières ou non dans la phase plasma. Il semble que les molécules hydrocarbonées sont moins hydrogénées en présence de poussières. Dans cette partie, nous essayons de comprendre l'origine de ces molécules et leur évolution en fonction des conditions plasma.

### 6-3-1 Analyse en familles

AROMA, de par la technique L2MS, permet d'être particulièrement sensible dans la détection de molécules aromatiques [11]. Pour différencier les différentes familles d'ions carbonés observées d'une condition à l'autre, nous nous sommes inspirés du travail de Koch et Dittmar [142] permettant d'évaluer le caractère aromatique de composés organiques issus d'échantillons naturels en se basant sur le calcul du nombre d'insaturations (« *Double bond equivalent* » DBE). La DBE exprime le nombre de paires d'hydrogènes manquants par rapport à un alcane. De façon simplifiée, elle traduit principalement le nombre de doubles liaisons ou de cycles dans la molécule. Dans le cadre de cette thèse, nous ne considérons que les molécules hydrocarbonées de type  $C_nH_x$ . La formule de la DBE s'écrit alors :

$$DBE = \frac{2n - x + 2}{2} = n - \frac{x}{2} + 1 \quad (6-1)$$

Diviser ce rapport par le nombre de carbones présents dans la molécule permet d'obtenir le nombre d'insaturations par atome de carbone et définit l'indice d'aromaticité :

$$\frac{DBE}{n} = 1 + \frac{2 - x}{2n} \quad (6-2)$$

Une molécule linéaire ayant un  $DBE/n = 0,5$  correspond à une chaîne dont chaque carbone est en moyenne impliqué dans une double liaison. Pour une valeur de  $DBE/n > 0,5$ , chaque atome porte en moyenne plus d'une insaturation. Ceci peut se traduire par la formation de cycles ou de structures linéaires de type cumulènes ou polyynes. Étant donnée la sensibilité de l'analyse L2MS du dispositif AROMA pour les espèces aromatiques, nous pouvons supposer que la majorité des espèces analysées contiennent une structure aromatique. Dès lors, bien que la présence de chaînes fortement insaturées reste possible, nous utilisons la valeur du benzène comme limite entre des espèces contenant plusieurs cycles condensés (HAP  $DBE/n > 0,67$ ) et les espèces comportant des ramifications aliphatiques (HAP,  $DBE/n < 0,67$ ). Nous avons fixé une deuxième valeur limite de  $DBE/n = 0,9$  pour différencier les molécules dites aromatiques de celles proches d'agrégats de carbone comme des cumulènes, des polyynes ou des structures non planes. Ces structures seront regroupées sous le terme d'agrégats de carbone hydrogénés. La valeur de 0,9 apparaît comme une limite dans les travaux de Marshall *et al.* pour un ensemble de HAP pouvant contenir jusqu'à 112 atomes de carbone [143].



Les résultats obtenus pour les échantillons E1, E2 et E3 sont présentés sur la figure 6-9. Suivant la formule de la DBE, l'ajout d'un groupement  $\text{CH}_2$  à une molécule (un méthyle remplace un hydrogène par exemple) ne change pas la valeur de la DBE. Sur les graphes la DBE en fonction de n, cet ajout correspond à une ligne horizontale. Ce type de répartition par ajout de  $\text{CH}_2$  est particulièrement visible pour les conditions E1 et E2. Les populations de molécules hydrocarbonées dans ces échantillons sont plutôt réparties du côté des espèces aliphatiques tandis que les espèces sont plutôt réparties du côté des HAP, voir fortement déshydrogénées, dans l'échantillon E3.

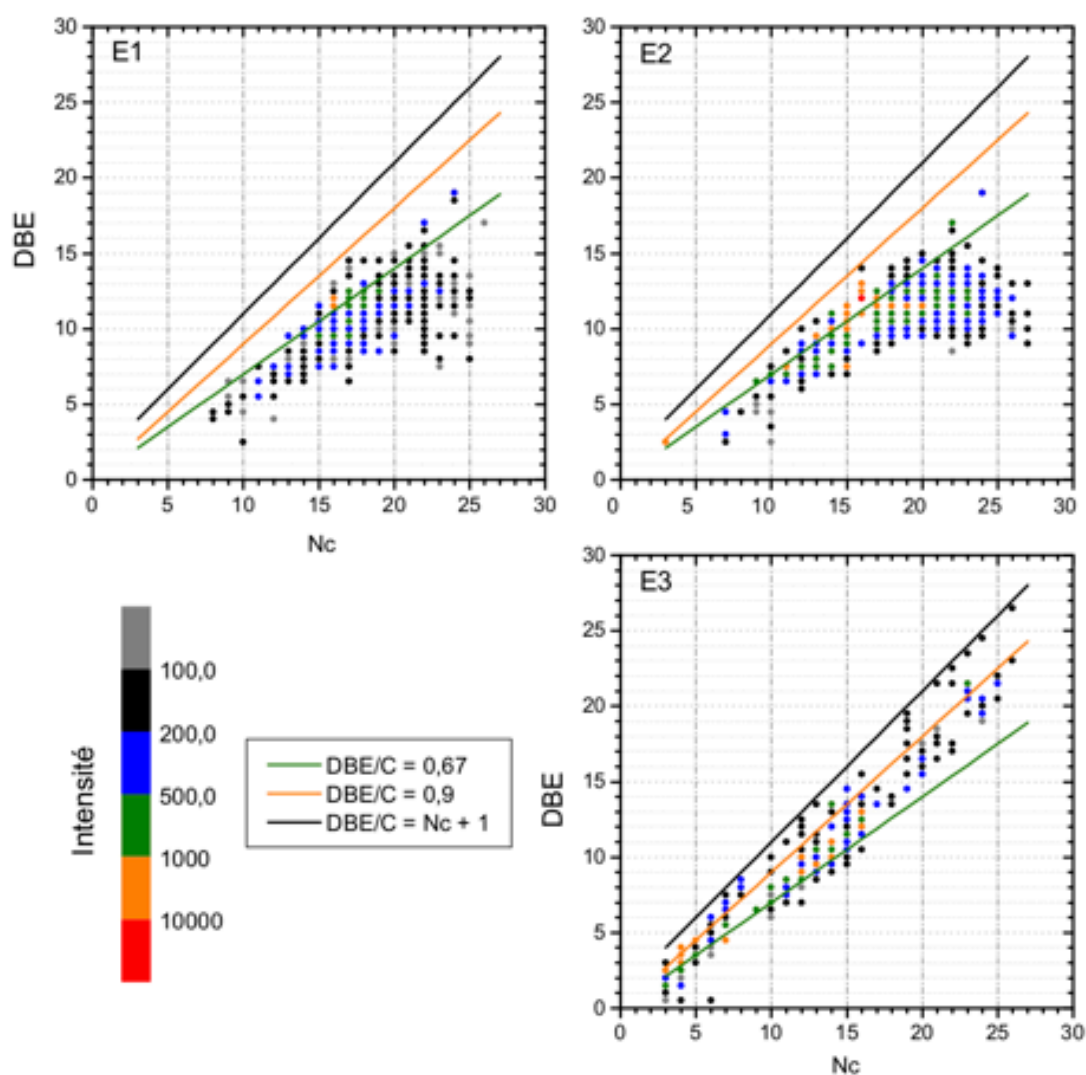


Figure 6-9 : Diagrammes de DBE en fonction du nombre de carbones dans les molécules  $\text{C}_n\text{H}_x$  pour les conditions E1, E2 et E3. Les domaines définis en 6-3-1 sont représentés à l'aide de droites.

Dans la figure 6-10, nous avons regroupé les molécules observées en trois familles : les composés aliphatiques, les composés aromatiques, et les agrégats de carbone hydrogénés, ce

qui permet de donner une idée de l'importance respective de chaque famille d'un échantillon à l'autre.

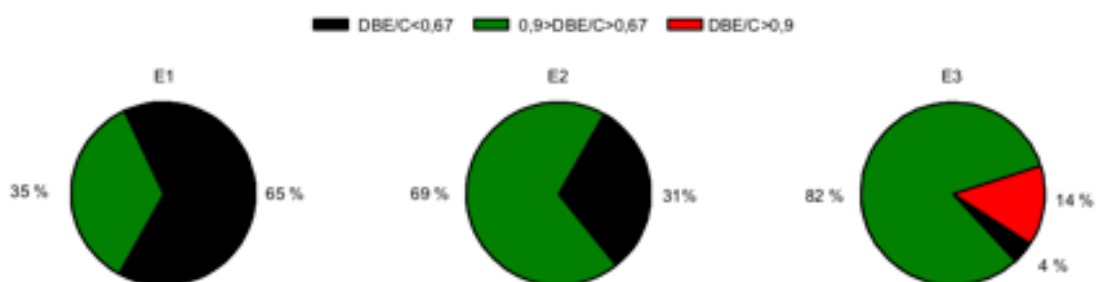


Figure 6-10 : Diagramme de répartition en intensité des molécules pour les échantillons E1, E2 et E3

Sans poussière, les composés plus aliphatiques dominent le spectre tandis qu'en présence de poussières la majorité des molécules se situent dans le domaine des HAP et agrégats de carbone hydrogénés. On notera l'importance du pyrène qui est particulièrement présent dans la condition E2 dans laquelle il représente environ la moitié des composés aromatiques. Ces répartitions suggèrent un rôle des poussières dans la composition moléculaire.

### 6-3-2 Processus physico-chimiques liés aux molécules hydrocarbonées

#### 6-3-2-a Petits précurseurs carbonés

L'analyse par spectrométrie de masse *in situ* montre la présence d'acétylène et de méthane. Le gaz contient aussi des méthyles issus de la fragmentation de l'HMDSO. Le suivi des rapports d'intensité de l'acétylène et du méthane comparés à l'HMDSO est présenté sur la figure 6-5. Ces rapports sont plus élevés qu'au chapitre 3. La fragmentation de l'HMDSO est donc plus efficace pour cette condition. Ceci est probablement dû à une température électronique plus élevée qui se rapproche de celle dans un plasma d'argon pur [88], mais aussi à des pulses plus courts ce qui laisse un temps plus long à la fragmentation de l'HMDSO avant l'ajout de nouvelles molécules. Ces deux molécules pourraient donc être des précurseurs pour la formation des molécules hydrocarbonées dans le plasma.

Les études détaillées menées dans la chimie des flammes montrent que l'acétylène et le méthyle sont des espèces clés dans la formation du premier cycle aromatique puis dans les processus de croissance amenant à la formation des HAP [144]. La voie la plus connue est celle dite HACA (pour « hydrogen abstraction and acetylene addition »). Comme son nom l'indique,

cette voie amène à la formation d'HAP par addition successive d'acétylènes [145]. Une autre voie implique l'addition de méthyles [146,147] (MAC : Méthyl addition/cyclisation).

De plus le spectre AROMA révèle la présence de radicaux stabilisés par résonance comme  $C_3H_3$ ,  $C_5H_5$ ,  $C_6H_5CH_2$  et  $C_9H_7$  ce qui montre leur rôle dans la croissance des HAP [148].

#### *6-3-2-b Rôle de l'argent*

Les interactions entre l'argent et le carbone sont particulièrement marquées dans l'échantillon E3. Bien qu'avec une intensité relativement faible, on distingue dans l'analyse avec AROMA des espèces telles que  $AgC_2H_2$  (pour E4 et E5 ; cf. annexe C),  $AgC_3H_2$ ,  $AgC_5H_6$  et  $AgC_7H_6$  qui correspondent à une coordination avec des hydrocarbures bien observés dans le spectre de masse comme  $C_2H_2$ ,  $C_3H_3$ ,  $C_5H_5$  et  $C_7H_7$ . Il est donc possible d'imaginer une interaction de l'argent avec des espèces radicalaires. Les espèces de plus grande masse (essentiellement  $AgC_{13}H_6$  et  $AgC_{13}H_8$  dans E3 et  $AgC_{24}H_8$  dans E5) pourraient résulter d'une interaction métal-HAP. Les espèces HAP les plus proches étant  $C_{13}H_{10}$  et  $C_{24}H_{12}$ , ceci suggère l'existence d'HAP déshydrogénés dans le plasma.

Les molécules contenant deux atomes d'argent sont  $Ag_2CH$  et  $Ag_2CH_2$  que l'on retrouve sur E4 et E5 (cf. annexe C). Dans E3 on observe  $Ag_2C_7H_{15}$ ,  $Ag_2C_8H_{21}$  et  $Ag_2C_9H_{21}$ . La formule  $C_7H_{15}$  laisse penser à un alcane tandis que les molécules  $C_8H_{21}$  et  $C_9H_{21}$  ne peuvent exister en tant que telles car sursaturées en hydrogène. Ces ions sont composés probablement de plusieurs alcanes.  $C_9H_{21}$  pourrait correspondre à trois propane  $C_3H_7-Ag$ . On a donc, d'une part, des structures type HAP liées à l'argent et d'autre part des structures alcanes. Enfin lorsque 3 atomes d'argent sont impliqués on observe du  $Ag_3C_2$  avec une intensité élevée. La molécule  $C_2$  pourrait être une source de carbone pour la formation d'HAP ou d'agrégats de carbones.

Ces résultats montrent la présence d'interactions organométalliques entre le carbone et l'argent est possible. Cependant, il est difficile de quantifier le rôle de ces interactions dans la formation des espèces hydrocarbonées. L'argent pourrait être un site permettant l'hydrogénation ou la déshydrogénation de ces molécules. L'argent pourrait aussi être simplement un traceur de la composition de la phase gazeuse en particulier radicalaire.

#### *6-3-2-c Conditions physico-chimiques et poussières organosiliciées*

Sur les graphes de la DBE des échantillons E1 et E2 (pas ou peu de poussières), on remarque que les pics les plus intenses se répartissent sur des lignes horizontales dont l'origine se situe dans la zone des HAP (figure 6-7). Elle suggère l'addition de groupements méthyles

sur des espèces HAP déjà formées. Les radicaux  $\text{CH}_3^{\cdot}$  se forment facilement par rupture de l'HMDSO dans le plasma [99]. Ils sont considérés comme une source de méthane par leur capacité à réagir avec des hydrogènes adsorbés sur des surfaces [104]. Dans le cas des échantillons E1 et E2, ce radical pourrait réagir avec des HAP. Le même scénario n'est pas observé en présence de poussières. Par contre, en présence de poussière on observe des espèces oxydées. Ces composés observés dans l'échantillon 3 sont détaillés dans le tableau 6-4. Au vu de leur formule ce sont vraisemblablement des HAP auxquels ont pu s'ajouter un groupement hydroxyle OH. Cette oxydation pourrait être une indication de l'état du plasma lors de la formation des poussières.

Ces observations mettent en évidence une variabilité des conditions physico-chimiques dans le plasma qui affecte à la fois la composition moléculaire et la formation des poussières.

*Tableau 6-4 : Espèces oxydées contenues dans l'échantillon E3 correspondant à des HAP en présence d'un groupe OH.*

Formule brute	Formule HAP possible	Nom de l'HAP possible
$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	Benzène
$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_9\text{H}_5$	1H-Indène-1, 2, 3-triide
$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}$	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	Naphtalène
$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}$	$\text{C}_{12}\text{H}_8$	Acénaphthylène
$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}$	$\text{C}_{13}\text{H}_8$	Fluorénylidène
$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}$	$\text{C}_{14}\text{H}_8$	Anthracène
$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	Pyrène

## 6-4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons réalisé un travail exploratoire permettant de mettre en avant la complexité des processus physico-chimiques ayant lieu dans le plasma. Nous avons montré que certaines conditions amènent à la fois à la formation de poussières composites argent/organosilice et de grandes molécules hydrocarbonées de type HAP. Nous avons pu mettre en évidence cette complexité chimique et proposer des pistes de scénarios physico-chimiques sans pouvoir néanmoins élucider les mécanismes moléculaires mis en jeu.



## Conclusion générale et perspective

Ce sujet de thèse a pour objectif de mieux comprendre la formation des poussières d'étoiles. Il s'inscrit dans le cadre du projet NANOCOSMOS (ERC Synergie) et dans la continuité du projet RTRA 3PCkeys qui a permis d'établir une collaboration entre l'IRAP (astrophysique de laboratoire) et le LAPLACE (plasmas poussiéreux). Cette multidisciplinarité s'est traduite dans le cadre de cette thèse par la définition d'une problématique commune autour des effets de la composition du gaz sur les mécanismes de formation des poussières dans un milieu complexe.

Plus spécifiquement, l'étude a porté sur l'impact de la composition de la phase gaz sur les processus de nucléation et de croissance des poussières. Cette question a pu être traitée de manière expérimentale dans le plasma et discutée dans un cadre élargi aux environnements d'étoiles. Les résultats obtenus ont aussi un intérêt pour le domaine des nanomatériaux avec en particulier la mise au point d'une nouvelle méthode de dépôt de matériaux nanocomposites.

Nous avons utilisé un plasma asymétrique, RF capacitif, entretenu à basse pression du gaz pour étudier la formation de poussières en utilisant un précurseur moléculaire, l'hexaméthylsiloxane (HMDSO :  $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$ ), qui contient des éléments d'intérêt pour l'étude des poussières d'étoiles. Nous avons en plus étudié le rôle de l'addition d'oxygène et d'atomes métalliques sur l'efficacité et la nature des poussières formées.

Nous avons pu, dans un premier temps, observer et caractériser la formation de générations successives de poussières suite à l'injection pulsée d'HMDSO dans le plasma. Nous avons montré une dépendance entre les paramètres du pulse en HMDSO et la durée du cycle de formation des poussières. L'analyse de la composition du plasma nous a montré la présence de fragments d'HMDSO ainsi que la formation d'acétylène et de méthane dans le plasma. Ce résultat est compatible avec un scénario dans lequel l'acétylène est à l'origine des germes de nucléation et les fragments d'HMDSO interviennent dans la croissance des poussières. Nous nous sommes ensuite attachés à corrélérer ces observations du plasma avec une caractérisation *ex situ* des poussières. La microscopie électronique nous a permis d'évaluer une taille typique de 50 nm pour les poussières collectées. Leur composition a ensuite été déterminée. Il s'agit d'une structure organosiliciée qui traduit les processus se produisant dans le plasma. Nous avons ainsi pu déterminer des conditions optimisées pour la formation de poussières organosiliciées.

Nous avons ensuite étudié les effets de l'oxygène sur les poussières en faisant varier le rapport  $[C]/[O]$ , par addition d'oxygène dans le plasma. En augmentant la quantité d'oxygène dans le plasma, l'efficacité de formation de poussières diminue, mais la composition reste proche à celle sans oxygène. Au-delà d'une certaine quantité d'oxygène, les poussières ne se forment plus, ce que nous interprétons comme l'inhibition de la formation de germes de nucléation dans la phase gaz. Lorsque cette limite est dépassée, une matrice est formée. Sa composition tend vers une structure siliciée ( $SiO_{x(x \rightarrow 2)}$ ). Ces résultats indiquent que la composition des poussières est fortement dépendante des germes formés dans la phase gaz et que ceux-ci pourraient déterminer le type de poussière formée.

Pour étudier le rôle des métaux dans la phase gaz, nous avons utilisé une cible d'argent présente à la surface de l'électrode excitatrice. Nous avons montré la présence d'atomes d'argent en phase gazeuse simultanément avec la formation de la poussière. Nous avons ainsi pu synthétiser des poussières de structure composite. Elles sont constituées de nanoparticules d'argent cristallines dont la croissance est associée à celle des poussières organosiliciées. Un métal comme l'argent présente donc la possibilité de former des nanoparticules métalliques sans interaction avec les autres espèces de la phase gaz. Ce résultat est à considérer dans le contexte de la formation de poussières d'étoiles dans le cas de métaux plus abondants comme le fer.

Pour finir, nous avons apporté des considérations sur les processus physico-chimiques associés à la formation des poussières. Par spectrométrie de masse *ex situ* nous avons montré la présence d'un large éventail de composés moléculaires parmi lesquels nous avons identifié des espèces contenant Ag et/ou Si et des espèces hydrocarbonées. Certaines sont représentatives des espèces impliquées dans la formation des poussières telles que  $SiCH_3$ ,  $SiOCH_3$  et des agrégats d'Ag. D'autre part des hydrocarbures pouvant contenir jusqu'à 26 carbones sont observés ainsi que des molécules organométalliques. Ceci révèle en plus de la chimie impliquée dans la formation des poussières, une chimie amenant à la formation d'hydrocarbures de grandes tailles qui n'est pas favorisée par les conditions du plasma froid hors équilibre thermodynamique. Il est possible que l'argent joue un rôle dans la formation de ces espèces moléculaires. D'autre part la structure des espèces carbonées formées varie en fonction des conditions physico-chimiques du plasma. Nous avons observé qu'en présence de poussières les espèces carbonées sont plus aromatiques qu'en l'absence de poussières.

Les avancées de cette thèse sur un problème aussi complexe montrent l'importance d'approcher la formation des poussières d'étoiles en tenant compte de toute la complexité chimique de ces milieux.

Par analogie avec la formation de poussières dans des plasmas hydrocarbonés, nous avons supposé dans cette thèse que l'acétylène est un précurseur majeur pour la formation des poussières organosiliciées. Nous avons aussi supposé que l'oxygène inhibe la formation des germes de nucléation de ces mêmes poussières. Pour asseoir ces hypothèses, et décrire le scénario d'enchaînement des mécanismes de formation de poussières, il faudrait prévoir des études de spectrométrie de masse *in situ* lors de l'ajout d'oxygène dans le plasma. Ces études pourraient nous montrer la formation de nouvelles molécules entrant en jeu, voire les voies de disparition des précurseurs des poussières. Ceci permettrait donc de comprendre à la fois quels sont les précurseurs nécessaires pour la formation des poussières et en particulier le rôle d'acétylène, mais aussi par quels moyens et comment l'oxygène inhibe les germes de nucléation des poussières.

Une autre ouverture de cette thèse est celle de l'interaction de l'argent, et de manière plus large des métaux, avec les espèces carbonées dans ces milieux. Nous avons pu observer certaines interactions du métal avec les espèces carbonées, mais il est difficile de déterminer de manière ferme si ces interactions sont une traduction directe des mécanismes se produisant dans le plasma. Pour approfondir les connaissances sur le rôle du métal dans la formation des espèces complexes, des expériences sont en cours avec la source de vaporisation laser du dispositif PIRENEA 2 (cf. Chapitre 1 §1.3.1). L'objectif est d'identifier les espèces formées lors de l'ablation laser d'un barreau d'argent au contact d'un gaz carboné ( $C_2H_2$  ou  $C_2H_4$ ). Un barreau de graphite pourra aussi être ajouté en plus de celui d'argent pour enrichir le milieu en carbone. L'analyse se fait par spectrométrie de masse *in situ* et *ex situ* sur des échantillons collectés sur des substrats d'or (AROMA). Les premiers tests, à confirmer, s'avèrent encourageants dans la perspective de montrer des interactions de l'argent avec des chaînes aliphatiques.

L'utilisation d'argent nous a permis de montrer la faisabilité et les angles d'approche possibles dans ce travail de thèse, mais l'argent n'est pas un élément d'intérêt astrophysique majeur. Toutefois, une nouvelle électrode a été conçue au LAPLACE pour pouvoir y fixer une cible de fer ou de mélange fer/carbone qui représentent des éléments d'intérêt pour la formation des poussières d'étoiles. De nouvelles expériences sont donc envisagées pour pouvoir étudier le rôle du fer dans la formation des poussières et ainsi poursuivre des études sur la formation des poussières d'étoiles. De nouvelles conditions opératoires favorables à la formation de poussières dans le plasma devront être identifiées. Le fer est un métal de transition, ferromagnétique, et de ce fait il est plus difficile à pulvériser que l'argent. Il faudra donc



envisager une augmentation de la puissance injectée dans le plasma et adapter l'injection de l'HMDSO en conséquence pour arriver à observer la formation de poussières.

Durant cette thèse, nous avons réalisé des expériences de spectroscopie infrarouge des poussières collectées avec la cellule environnementale, haute pression et haute température du dispositif ESPOIRS (cf. annexe D). Les spectres FTIR obtenus ont permis de proposer la présence de carbonate qui a été validée par la suite. En revanche, les résultats montrent un réarrangement de la structure siliciée avec l'augmentation de la température. Pour approfondir la question de la stabilité des poussières en fonction des facteurs environnementaux il est donc envisageable d'étudier l'évolution de la structure voire de la composition des analogues collectés avec la température.

Enfin, les résultats obtenus par voie plasma pourront servir à établir des stratégies pour des expériences avec la *Stardust Machine* (cf. chapitre 1 §1.3.1). Cette machine développée dans le cadre du projet NANOCOSMOS vise à reproduire un schéma de formation des poussières autour des étoiles AGB. Cette machine est équipée de 3 magnétons permettant de produire des atomes pour la nucléation et la croissance de poussières ainsi que de chambres successives permettant d'observer l'évolution des poussières en fonction des conditions environnementales (gaz, rayonnement, etc.). Les avancées de cette thèse, notamment concernant le rôle des métaux, pourront amener des perspectives intéressantes pour notre compréhension de la formation et de la croissance des poussières d'étoiles.





## **Bibliographie**

- [1] Trumpler RJ. Absorption of light in the galactic system. *Publ Astron Soc Pac* 1930;42:214-27.
- [2] Herbst E, van Dishoeck EF. Complex Organic Interstellar Molecules. *Annu Rev Astron Astrophys* 2009;47:427-80.
- [3] Draine BT. Interstellar Dust Grains. *Annu Rev Astron Astrophys* 2003;41:241-89.
- [4] Désert, F.-X, Boulanger, F, Puget, J.L. Interstellar dust models for extinction and emission. *Astron Astrophys* 1990;237:215-36.
- [5] Jenkins EB. A unified representation of gas-phase element depletions in the interstellar medium. *Astrophys J* 2009;700:1299-348.
- [6] Mauron N, Huggins PJ. Gas phase atomic metals in the circumstellar envelope of IRC+10216. *Astron Astrophys* 2010;513:A31.
- [7] Serra G, Chaudret B, Saillard Y, et al. Organometallic chemistry in the interstellar medium. I - Are organometallic reactions efficient processes in astrochemistry? *aaap* 1992;260:489-93.
- [8] Kemper F, de Koter A, Waters LBFM, Bouwman J, Tielens AGGM. Dust and the spectral energy distribution of the OH/IR star OH 127.8+0.0: Evidence for circumstellar metallic iron. *Astron Astrophys* 2002;384:585-93.
- [9] Anders E, Zinner E. Interstellar Grains in Primitive Meteorites: Diamond, Silicon Carbide, and Graphite. *Meteoritics* 1993;28:490-514.
- [10] Lodders K, Amari S. Presolar grains from meteorites: Remnants from the early times of the solar system. *Geochemistry* 2005;65:93-166.
- [11] Sabbah H, Bonnamy A, Papanastasiou D, Cernicharo J, Martín-Gago J-A, Joblin C. Identification of PAH Isomeric Structure in Cosmic Dust Analogs: The AROMA Setup. *Astrophys J* 2017;843:34.
- [12] Sabbah H, Morrow AL, Jenniskens P, Shaddad MH, Zare RN. Polycyclic aromatic hydrocarbons in asteroid 2008 TC3: Dispersion of organic compounds inside asteroids: Polycyclic aromatic hydrocarbons in asteroid 2008 TC3. *Meteorit Planet Sci* 2010;45:1710-7.
- [13] Plows FL, Elsila JE, Zare RN, Buseck PR. Evidence that polycyclic aromatic hydrocarbons in two carbonaceous chondrites predate parent-body formation. *Geochim Cosmochim Acta* 2003;67:1429–1436.
- [14] Dorschner J, Henning T. Dust metamorphosis in the galaxy. *Astron Astrophys Rev* 1995;6:271-333.
- [15] Gail H-P, Sedlmayr E. *Physics and chemistry of circumstellar dust shells*. Cambridge ;

New York: Cambridge University Press, 2014.

[16] Lattanzio JC, Wood PR. Evolution, Nucleosynthesis, and Pulsation of AGB Stars. In: Habing HJ, Olofsson H, éditeurs. In: Asymptotic Giant Branch Stars New York, NY: Springer New York, 2004:23-104.

[17] Sarangi A, Cherchneff I. The chemically controlled synthesis of dust in type ii-p supernovae. *Astrophys J* 2013;776:107.

[18] Matsuura M, De Buizer JM, Arendt RG, et al. SOFIA mid-infrared observations of Supernova 1987A in 2016 – forward shocks and possible dust re-formation in the post-shocked region. *Mon Not R Astron Soc* 2019;482:1715-23.

[19] Jäger C, Gail H-P, Rietmeijer FJM, Nuth JA, Mutschke H, Mennella V. Formation of Nanoparticles and Solids. In: Schlemmer S, Mutschke H, Giesen T, Jäger C, éditeurs. In: Laboratory Astrochemistry Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014:419-500.

[20] Lodders K, Fegley B. Condensation chemistry of circumstellar grains. Cambridge University Press, 1999.279-90.

[21] Ebel DS. Variations on solar condensation: Sources of interstellar dust nuclei. *J Geophys Res Space Phys* 2000;105:10363-70.

[22] Gobrecht D, Decin L, Cristallo S, Bromley ST. A global optimisation study of the low-lying isomers of the alumina octamer (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>8</sub>. *Chem Phys Lett* 2018;711:138-47.

[23] Decin L, Richards AMS, Waters LBFM, et al. Study of the aluminium content in AGB winds using ALMA: Indications for the presence of gas-phase (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> clusters. *Astron Astrophys* 2017;608:A55.

[24] Pascoli G, Polleux A. Condensation and growth of hydrogenated carbon clusters in carbon-rich stars. 2000;799-810.

[25] Cherchneff I. The formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in evolved circumstellar environments. *EAS Publ Ser* 2011;46:177-89.

[26] Biennier L, Sabbah H, Klippenstein SJ, Chandrasekaran V, Sims IR, Rowe BR. Insights into the condensation of PAHs in the envelope of IRC +10216. *EAS Publ Ser* 2011;46:191-9.

[27] Speck AK, Corman AB, Wakeman K, Wheeler CH, Thompson G. Silicon carbide absorption features: dust formation in the outflows of extreme carbon stars. *Astrophys J* 2009;691:1202-21.

[28] Cernicharo J, McCarthy MC, Gottlieb CA, et al. DISCOVERY OF SiCSi IN IRC+10216: A missing link between gas and dust carriers of si-c bonds. *Astrophys J* 2015;806:L3.

[29] Henning T. Laboratory Astrophysics of Cosmic Dust Analogues. In: *Astromineralogy*,

Springer Berlin Heidelberg, 2010:

- [30] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* 1985;318:162-3.
- [31] Carpentier Y, Féraud G, Dartois E, et al. Nanostructuring of carbonaceous dust as seen through the positions of the 6.2 and 7.7  $\mu$  m AIBs. *Astron Astrophys* 2012;548:A40.
- [32] Jäger C, Huisken F, Mutschke H, Jansa IL, Henning Th. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonaceous solids in gas-phase condensation experiments. *Astrophys J* 2009;696:706-12.
- [33] Contreras CS, Salama F. Laboratory investigations of polycyclic aromatic hydrocarbon formation and destruction in the circumstellar outflows of carbon stars. *Astrophys J Suppl Ser* 2013;208:6.
- [34] Kovačević E, Stefanović I, Berndt J, Pendleton YJ, Winter J. A Candidate Analog for Carbonaceous Interstellar Dust: Formation by Reactive Plasma Polymerization. *Astrophys J* 2005;623:242-51.
- [35] Tielens AGGM. Infrared Spectroscopy of Interstellar Dust. *EAS Publ Ser* 2009;35:33-56.
- [36] Brucato JR, Mennella V, Colangeli L, Rotundi A, Palumbo P. Production and processing of silicates in laboratory and in space. *Planet Space Sci* 2002;50:829-37.
- [37] Demyk K, Meny C, Leroux H, et al. Low-temperature MIR to submillimeter mass absorption coefficient of interstellar dust analogues: II. Mg and Fe-rich amorphous silicates\*. *Astron Astrophys* 2017;606:A50.
- [38] Pendleton YJ, Allamandola LJ. The Organic Refractory Material in the Diffuse Interstellar Medium: Mid-Infrared Spectroscopic Constraints. *Astrophys J Suppl Ser* 2002;138:75-98.
- [39] Zhao TQ, Li Q, Liu BS, Gover RKE, Sarre PJ, Cheung AS-C. Laboratory astrochemistry: catalytic conversion of acetylene to polycyclic aromatic hydrocarbons over SiC grains. *Phys Chem Chem Phys* 2016;18:3489-96.
- [40] Peláez RJ, Maté B, Tanarro I, et al. Plasma generation and processing of interstellar carbonaceous dust analogs. *Plasma Sources Sci Technol* 2018;27:035007.
- [41] Langmuir I, Foud CG, Dittmer AF. A new type of electric discharge: the streamer discharge. *Science* 1924;60:392-4.
- [42] Winter J. Dust in fusion devices - experimental evidence, possible sources and consequences. *Plasma Phys Control Fusion* 1998;40:1201-10.
- [43] Scarangella A, Soumbo M, Mlayah A, et al. Detection of the conformational changes of *Discosoma* red fluorescent proteins adhered on silver nanoparticles-based nanocomposites via

surface-enhanced Raman scattering. *Nanotechnology* 2019;30:165101.

- [44] Pugliara A, Makasheva K, Despax B, et al. Assessing bio-available silver released from silver nanoparticles embedded in silica layers using the green algae *Chlamydomonas reinhardtii* as bio-sensors. *Sci Total Environ* 2016;565:863-71.
- [45] Pugliara A, Bonafos C, Carles R, Despax B, Makasheva K. Controlled elaboration of large-area plasmonic substrates by plasma process. *Mater Res Express* 2015;2:065005.
- [46] Milliere L, Makasheva K, Laurent C, Despax B, Boudou L, Teysseire G. Silver nanoparticles as a key feature of a plasma polymer composite layer in mitigation of charge injection into polyethylene under dc stress. *J Phys Appl Phys* 2016;49:015304.
- [47] Milliere L. Maîtrise des interfaces pour le contrôle de l'injection de charges dans les polymères isolants électriques. Université Paul Sabatier de Toulouse, 2015.
- [48] Barbé J, Xie L, Leifer K, et al. Silicon nanocrystals on amorphous silicon carbide alloy thin films: Control of film properties and nanocrystals growth. *Thin Solid Films* 2012;522:136-44.
- [49] Moisan M, Pelletier J. *Physics of Collisional Plasmas*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012.
- [50] Fauchais P. *Gaz ionisés et plasmas*. Tech Ing Sci Fondam 2000;
- [51] Belenguer Ph, Blondeau JPh, Boufendi L, et al. Numerical and experimental diagnostics of rf discharges in pure and dusty argon. *Phys Rev A* 1992;46:7923-33.
- [52] Mikikian M, Boufendi L, Bouchoule A, et al. Formation and behaviour of dust particle clouds in a radio-frequency discharge: results in the laboratory and under microgravity conditions. *New J Phys* 2003;5:19.1-19.12.
- [53] Bouchoule A, éditeur. *Dusty plasmas: physics, chemistry, and technological impacts in plasma processing*. Chichester ; New York: Wiley, 1999.
- [54] BILLARD A, PERRY F. Pulvérisation cathodique magnétron. *Tech Ing Trait Surf Métaux Par Voie Sèche En Milieu Fondu* 2005;base documentaire : TIB360DUO.
- [55] BERGMANN E. Dépôts sous vide par procédés plasma Principes. *Tech Ing Trait Surf Métaux Par Voie Sèche En Milieu Fondu* 2014;base documentaire : TIB360DUO.
- [56] Samsonov D, Goree J. Instabilities in a dusty plasma with ion drag and ionization. *Phys Rev E* 1999;59:1047-58.
- [57] Martínez L, Lauwaet K, Santoro G, et al. Precisely controlled fabrication, manipulation and in-situ analysis of Cu based nanoparticles. *Sci Rep* 2018;8:7250.
- [58] Bouchoule A, Boufendi L. Particulate formation and dusty plasma behaviour in argon-silane RF discharge. *Plasma Sources Sci Technol* 1993;2:204-13.
- [59] Strahm B, Hollenstein Ch. Powder formation in SiH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> discharge in large area

capacitively coupled reactors: A study of the combined effect of interelectrode distance and pressure. *J Appl Phys* 2010;107:023302.

[60] Al Makdessi G, Glad X, Dap S, Rojo M, Clergereaux R, Margot J. Influence of a magnetic field on the formation of carbon dust particles in very low-pressure high-density plasmas. *J Phys Appl Phys* 2017;50:155203.

[61] Kovacevic E, Berndt J, Strunskus T, Boufendi L. Size dependent characteristics of plasma synthesized carbonaceous nanoparticles. *J Appl Phys* 2012;112:013303.

[62] Winter J, Berndt J, Hong S-H, Kovačević E, Stefanović I, Stepanović O. Dust formation in Ar/CH<sub>4</sub> and Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> plasmas. *Plasma Sources Sci Technol* 2009;18:034010.

[63] Massereau-Guilbaud V, Pereira J, Géraud-Grenier I, Plain A. Influence of the power on the particles generated in a low pressure radio frequency nitrogen-rich methane discharge. *J Appl Phys* 2009;105:033302.

[64] Granier A, Vervloet M, Aumaille K, Vall e C. Optical emission spectra of TEOS and HMDSO derived plasmas used for thin film deposition. *Plasma Sources Sci Technol* 2003;12:89-96.

[65] Despax B, Makasheva K, Caquineau H. Cyclic powder formation during pulsed injection of hexamethyldisiloxane in an axially asymmetric radiofrequency argon discharge. *J Appl Phys* 2012;112:093302.

[66] Ricci M, Dorier J-L, Hollenstein C, Fayet P. Influence of Argon and Nitrogen Admixture in HMDSO/O<sub>2</sub> Plasmas onto Powder Formation. *Plasma Process Polym* 2010;108-17.

[67] Despax B, Gaboriau F, Caquineau H, Makasheva K. Influence of the temporal variations of plasma composition on the cyclic formation of dust in hexamethyldisiloxane-argon radiofrequency discharges: Analysis by time-resolved mass spectrometry. *AIP Adv* 2016;6:105111.

[68] Magni D, Deschenaux CH, Courteille C, Howling AA, Hollenstein CH, Fayet P. Gas Phase and Particle Diagnostic of Hmdso Plasmas by Infrared Absorption Spectroscopy. *MRS Proc* 1998;544.

[69] Perrin J, Bohm C, Etemadi R, Lloret A. Possible routes for cluster growth and particle formation in RF silane discharges. *Plasma Sources Sci Technol* 1994;3:252-61.

[70] Hollenstein C. The physics and chemistry of dusty plasmas. *Plasma Phys Control Fusion* 2000;42:R93-104.

[71] Mitic S, Pustylnik MY, Morfill GE, Kovačević E. In situ characterization of nanoparticles during growth by means of white light scattering. *Opt Lett* 2011;36:3699.

[72] Mikikian M, Labidi S, von Wahl E, et al. Optical diagnostics of dusty plasmas during



- nanoparticle growth. *Plasma Phys Control Fusion* 2017;59:014034.
- [73] Kovačević E, Stefanović I, Berndt J, Winter J. Infrared fingerprints and periodic formation of nanoparticles in Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> plasmas. *J Appl Phys* 2003;93:2924-30.
- [74] Boufendi L, Bouchoule A. Particle nucleation and growth in a low-pressure argon-silane discharge. *Plasma Sources Sci Technol* 1994;3:262-7.
- [75] Berndt J, Kovačević E, Stefanović I, et al. Some Aspects of Reactive Complex Plasmas. *Contrib Plasma Phys* 2009;49:107-33.
- [76] Massereau-Guilbaud V, Geraud-Grenier I, Lagrange J, Tawidian H, Mikikian M. Electron Temperature Evolution in a Low-Pressure Dusty RF Nitrogen-Rich Methane Plasma. *IEEE Trans Plasma Sci* 2013;41:816-21.
- [77] Garofano V, Stafford L, Despax B, Clergereaux R, Makasheva K. Cyclic evolution of the electron temperature and density in dusty low-pressure radio frequency plasmas with pulsed injection of hexamethyldisiloxane. *Appl Phys Lett* 2015;107:183104.
- [78] Fridman AA, Boufendi L, Hbid T, Potapkin BV, Bouchoule A. Dusty plasma formation: Physics and critical phenomena. Theoretical approach. *J Appl Phys* 1996;79:1303-14.
- [79] NANOCOSMOS – Gas and dust from the Stars to the Laboratory: Exploring the Nanocosmos. Disponible sur : <https://nanocosmos.iff.csic.es/>.
- [80] Cernicharo J, Gallego JD, López-Pérez JA, et al. Broad-band high-resolution rotational spectroscopy for laboratory astrophysics. *Astron Astrophys* 2019;626:A34.
- [81] Bonnamy A, Jusko P, Ji M, et al. PIRENEA 2: A new setup to study cosmic dust in the laboratory. Disponible sur : [https://nanocosmos.iff.csic.es/?page\\_id=49](https://nanocosmos.iff.csic.es/?page_id=49).
- [82] Despax B, Raynaud P. Deposition of “Polysiloxane” Thin Films Containing Silver Particles by an RF Asymmetrical Discharge. *Plasma Process Polym* 2007;4:127-34.
- [83] Pugliara A. Elaboration of nanocomposites based on Ag nanoparticles embedded in dielectrics for controlled bactericide properties. Université Toulouse 3, Paul Sabatier, 2016.
- [84] Sadler P, Hundt M, Kersten H. Diagnostics of particle forming process plasmas.
- [85] Renou Gilles. Dépôt de films nanométriques en pulvérisation cathodique radiofréquence. *Tech Ing Nanomatériaux Synthèse Élabor* 2006;base documentaire : TIB195DUO.
- [86] Frayret J, Mermet J-M, Paucot H. ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique. *Tech Ing Spectrométries* 2012;base documentaire : TIB390DUO.
- [87] Kramida A, Ralchenko Y. NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database 78. National Institute of Standards and Technology, 1999. Disponible sur : <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.

- [88] Garofano V, Bérard R, Boivin S, Joblin C, Makasheva K, Stafford L. Multi-scale investigation in the frequency domain of Ar/HMDSO dusty plasma with pulsed injection of HMDSO. *Plasma Sources Sci Technol* 2019;
- [89] Raizer, Yuri P. *Gas Discharge Physics*. Allen, John E. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991.
- [90] Themlin J-M. *Propriétés électroniques des surfaces solides Techniques expérimentales*. Tech Ing Struct Matière 2011;base documentaire : TIB113DUO.
- [91] Hollinger G. *Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS*. Tech Ing Arch Tech Anal 1986;base documentaire : TIP630WEB.
- [92] AROMA set-up – NANOCOSMOS. Disponible sur : [https://nanocosmos.iff.csic.es/?page\\_id=51](https://nanocosmos.iff.csic.es/?page_id=51).
- [93] Strohal M, Kavan D, Novák P, Volný M, Havlíček V. *mMass 3: A Cross-Platform Software Environment for Precise Analysis of Mass Spectrometric Data*. *Anal Chem* 2010;82:4648-51.
- [94] Basner R, Foest R, Schmidt M, Becker K, Deutsch H. Absolute total and partial electron impact ionization cross sections of hexamethyldisiloxane. *Int J Mass Spectrom* 1998;176:245-52.
- [95] Donnelly VM. Plasma electron temperatures and electron energy distributions measured by trace rare gases optical emission spectroscopy. *J Phys Appl Phys* 2004;37:R217-36.
- [96] Stefanović I, Sadeghi N, Winter J, Sikimić B. Influence of nanoparticle formation on the time and the space resolved metastable density in argon-acetylene plasmas. *Plasma Sources Sci Technol* 2017;26:065014.
- [97] Sadeghi N, Setser DW, Francis A, Czarnetzki U, Döbele HF. Quenching rate constants for reactions of Ar( $4p^1[1/2]0$ ,  $4p^1[1/2]0$ ,  $4p^3[3/2]2$ , and  $4p^5[5/2]2$ ) atoms with 22 reagent gases. *J Chem Phys* 2001;115:3144-54.
- [98] Jiao CQ, DeJoseph CA, Garscadden A. Ion chemistries in hexamethyldisiloxane. *J Vac Sci Technol Vac Surf Films* 2005;23:1295-304.
- [99] Alexander MR, Jones FR, Short RD. Radio-Frequency Hexamethyldisiloxane Plasma Deposition: A Comparison of Plasma- and Deposit-Chemistry. *Plasmas Polym* 1997;2:277-300.
- [100] Alexander MR, Jones FR, Short RD. Mass Spectral Investigation of the Radio-Frequency Plasma Deposition of Hexamethyldisiloxane. *J Phys Chem B* 1997;101:3614-9.
- [101] Garofano V, Bérard R, Glad X, Joblin C, Makasheva K, Stafford L. Time-resolved analysis of the precursor fragmentation kinetics in an hybrid PVD/PECVD dusty plasma with pulsed injection of HMDSO. *Plasma Process Polym* 2019;16:1900044.

- [102] Alexander MR, Short RD, Jones FR, Stollenwerk M, Zabold J, Michaeli W. An X-ray photoelectron spectroscopic investigation into the chemical structure of deposits formed from hexamethyldisiloxane/ oxygen plasmas. *J Mater Sci* 1996;31:1879-85.
- [103] Alexander MR, Short RD, Jones FR, Michaeli W, Blomfield CJ. A study of HMDSO/O<sub>2</sub> plasma deposits using a high-sensitivity and -energy resolution XPS instrument: curve fitting of the Si 2p core level. *Appl Surf Sci* 1999;137:179-83.
- [104] Raynaud P, Despax B, Segui Y, Caquineau H. FTIR Plasma Phase Analysis of Hexamethyldisiloxane Discharge in Microwave Multipolar Plasma at Different Electrical Powers. *Plasma Process Polym* 2005;2:45-52.
- [105] Rau C, Kulisch W. Mechanisms of plasma polymerization of various silico-organic monomers. *Thin Solid Films* 1994;249:28-37.
- [106] Benítez F, Martínez E, Esteve J. Improvement of hardness in plasma polymerized hexamethyldisiloxane coatings by silica-like surface modification. *Thin Solid Films* 2000;377-378:109-14.
- [107] Lamendola R, d'Agostino R, Fracassi F. Thin film deposition from hexamethyldisiloxane fed glow discharges. *Plasmas Polym* 1997;2:147-64.
- [108] Lopes BB, Rangel RCC, Antonio CA, Durrant SF, Cruz NC, Rangel EC. Mechanical and Tribological Properties of Plasma Deposited a-C:H:Si:O Films. In: Nemecek J, éditeur. In: *Nanoindentation in Materials Science IntechOpen*, 2012
- [109] Smith AL. Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds. *Spectrochim Acta* 1960;16:87-105.
- [110] Lazauskas A, Baltrusaitis J, Grigaliūnas V, et al. Characterization of Plasma Polymerized Hexamethyldisiloxane Films Prepared by Arc Discharge. *Plasma Chem Plasma Process* 2014;34:271-85.
- [111] Magni D, Deschenaux C, Hollenstein C, Creatore A, Fayet P. Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of *in situ* infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry. *J Phys Appl Phys* 2001;34:87-94.
- [112] Innocenzi P. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview. *J Non-Cryst Solids* 2003;316:309-19.
- [113] Lee J, Kim J, Lee BJ, et al. Characterization of mesoporous silica thin films for application to thermal isolation layer. *Thin Solid Films* 2018;660:715-9.
- [114] Innocenzi P, Falcaro P, Grosso D, Babonneau F. Order-Disorder Transitions and Evolution of Silica Structure in Self-Assembled Mesostructured Silica Films Studied through FTIR Spectroscopy. *J Phys Chem B* 2003;107:4711-7.
- [115] Kirk CT. Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on

- infrared absorption in silica. *Phys Rev B* 1988;38:1255-73.
- [116] Wang TB, Liu ZG, Tan CZ. Relationship between the frequency of the main LO mode of silica glass and angle of incidence. *J Chem Phys* 2003;119:505-8.
- [117] Decin L, Danilovich T, Gobrecht D, et al. Constraints on Metal Oxide and Metal Hydroxide Abundances in the Winds of AGB Stars: Potential Detection of FeO in R Dor. *Astrophys J* 2018;855:113.
- [118] Gobrecht D, Cherchneff I, Sarangi A, Plane JMC, Bromley ST. Dust formation in the oxygen-rich AGB star IK Tauri. *Astron Astrophys* 2016;585:A6.
- [119] Lee G, Helling Ch, Giles H, Bromley ST. Dust in brown dwarfs and extra-solar planets: IV. Assessing TiO<sub>2</sub> and SiO nucleation for cloud formation modelling\*. *Astron Astrophys* 2015;575:A11.
- [120] Makasheva K, Villeneuve-Faure C, Bonafos C, et al. Dielectric Engineering of Nanostructured Layers to Control the Transport of Injected Charges in Thin Dielectrics. *IEEE Trans Nanotechnol* 2016;15:839-48.
- [121] Ng KH, Liu H, Penner RM. Subnanometer Silver Clusters Exhibiting Unexpected Electrochemical Metastability on Graphite. *Langmuir* 2000;16:4016-23.
- [122] Downs RT, Hall-Wallace M. The American Mineralogist crystal structure database. *Am Mineral* 2003;88:247-50.
- [123] Bates OK. Thermal Conductivity of Liquid Silicones. *Ind Eng Chem* 1949;41:1966-8.
- [124] Jäger C, Mutschke H, Huisken F, et al. Iron-carbon nanoparticles prepared by CO<sub>2</sub> laser pyrolysis of toluene and iron pentacarbonyl. *Appl Phys A* 2006;85:53-62.
- [125] Kaspar TC, Droubay T, Chambers SA, Bagus PS. Spectroscopic Evidence for Ag(III) in Highly Oxidized Silver Films by X-ray Photoelectron Spectroscopy. *J Phys Chem C* 2010;114:21562-71.
- [126] Ferraria AM, Carapeto AP, Botelho do Rego AM. X-ray photoelectron spectroscopy: Silver salts revisited. *Vacuum* 2012;86:1988-91.
- [127] Wagner CD, Joshi A. The auger parameter, its utility and advantages: a review. *J Electron Spectrosc Relat Phenom* 1988;47:283-313.
- [128] Slager TL, Lindgren BJ, Mallmann AJ, Greenler RG. Infrared spectra of the oxides and carbonates of silver. *J Phys Chem* 1972;76:940-3.
- [129] Gatehouse BM, Livingstone SE, Nyholm RS. 636. The infrared spectra of some simple and complex carbonates. *J Chem Soc Resumed* 1958;3137.
- [130] Wang L, Shi J, Yu J, Yan D. Synthesis of nanostructured mesoporous silica materials containing manganese. *Nanostructured Mater* 1998;10:1289-99.
- [131] Corma A, Navarro MT, Pariente JP. Synthesis of an ultralarge pore titanium silicate

isomorphous to MCM-41 and its application as a catalyst for selective oxidation of hydrocarbons. *J Chem Soc Chem Commun* 1994;147.

[132] Brusentsova TN, Peale RE, Maukonen D, Harlow GE, Boesenberg JS, Ebel D. Far infrared spectroscopy of carbonate minerals. *Am Mineral* 2010;95:1515-22.

[133] Qu Z, Zhou S, Wu W, Li C, Bao X. CO adsorption and correlation between CO surface coverage and activity/selectivity of preferential CO oxidation over supported Ag catalyst: an in situ FTIR study. *Catal Lett* 2005;101:21-6.

[134] Dejong K. Investigations on silica-supported platinum-silver alloy particles by infrared spectra of adsorbed CO and N<sub>2</sub>. *J Catal* 1983;81:67-76.

[135] Duhan S. Microstructure and Surface Morphology of Nanocrystalline Silver Silicates. *Acta Phys Pol A* 2012;121:636-8.

[136] Duhan S, Kishore N, Aghamkar P, Devi S. Preparation and characterization of sol-gel derived silver-silica nanocomposite. *J Alloys Compd* 2010;507:101-4.

[137] Racles C, Nistor A, Cazacu M. A silica-silver nanocomposite obtained by sol-gel method in the presence of silver nanoparticles. *Open Chem* 2013;11.

[138] Gac W, Derylo-Marczewska A, Pasieczna-Patkowska S, Popivnyak N, Zukocinski G. The influence of the preparation methods and pretreatment conditions on the properties of Ag-MCM-41 catalysts. *J Mol Catal Chem* 2007;268:15-23.

[139] Hua L, Chen J, Ge L, Tan SN. Silver nanoparticles as matrix for laser desorption/ionization mass spectrometry of peptides. *J Nanoparticle Res* 2007;9:1133-8.

[140] Walton BL, Verbeck GF. Soft-Landing Ion Mobility of Silver Clusters for Small-Molecule Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry and Imaging of Latent Fingerprints. *Anal Chem* 2014;86:8114-20.

[141] Sekuła J, Nizioł J, Rode W, Ruman T. Silver nanostructures in laser desorption/ionization mass spectrometry and mass spectrometry imaging. *The Analyst* 2015;140:6195-209.

[142] Koch BP, Dittmar T. From mass to structure: an aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter. *Rapid Commun Mass Spectrom* 2006;20:926-32.

[143] Hsu CS, Lobodin VV, Rodgers RP, McKenna AM, Marshall AG. Compositional Boundaries for Fossil Hydrocarbons. *Energy Fuels* 2011;25:2174-8.

[144] Shukla B, Koshi M. Comparative study on the growth mechanisms of PAHs. *Combust Flame* 2011;158:369-75.

[145] Frenklach M, Warnatz J. Detailed Modeling of PAH Profiles in a Sooting Low-Pressure Acetylene Flame. *Combust Sci Technol* 1987;51:265-83.

[146] Hansen N, Schenk M, Moshhammer K, Kohse-Höinghaus K. Investigating repetitive

reaction pathways for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in combustion processes. *Combust Flame* 2017;180:250-61.

[147] Shukla B, Miyoshi A, Koshi M. Role of methyl radicals in the growth of PAHs. *J Am Soc Mass Spectrom* 2010;21:534-44.

[148] Sinha S, Rahman RK, Raj A. On the role of resonantly stabilized radicals in polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation: pyrene and fluoranthene formation from benzyl–indenyl addition. *Phys Chem Chem Phys* 2017;19:19262-78.



## Sigles et abréviations

AGB : Asymptotic giant branch : branche asymptotique des géantes  
AROMA : Astrochemistry Research of Organics with Molecular Analyzer  
BSD: Back Scattering Detector  
DBE : Double Bond Equivalent : Nombre d'insaturation  
EDS : Energy Dispersive X-ray Spectrometry : Analyse Dispersive en Energie  
ESPOIRS : Études Spectroscopiques des Propriétés Optiques dans l'InfraRouge et Submillimétrique  
FTIR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy,  
GACELA : GAs CELL for Laboratory Astrophysics  
HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique  
HACA : Hydrogen Abstraction and Acetylene Addition,  
HMDSO : Hexamethyldisiloxane ( $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$ )  
HMDSO-15 :  $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5$   
IRAP : Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie  
LAPLACE : Laboratoire PLAsma et Conversion d'Energie  
LDI : Laser Desorption/Ionization : Desorption  
LED : Low Electron Detector  
L2MS : Double laser desorption/ionization mass spectrometry  
MAC : Méthyl addition/cyclisation  
MEB : Microscope Électronique à Balayage  
MET : Microscope Électronique à Transmission  
MIS : Milieu Interstellaire  
PDMS : Polydimethylsiloxane ( $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_4$ )<sub>n</sub>  
PECVD : Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition  
PIRENEA : Piège à Ions pour la Recherche et l'étude de Nouvelles Especies Astrochimiques  
PVD : Physical vapor deposition  
REMPI : Resonance-enhanced multiphoton ionization  
RF : RadioFréquence  
sccm : Standard Cubic Centimeter per Minute  
SN : Supernova  
TEOS : Tetraethylorthosilicate ( $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ )  
TOF : Time Of Flight : Temps de Vol  
UED : Upper Electron Detector



UV : UltraViolet

XPS : X-ray Photoelectron Spectrometry : spectrométrie photoélectronique X

# ANNEXES



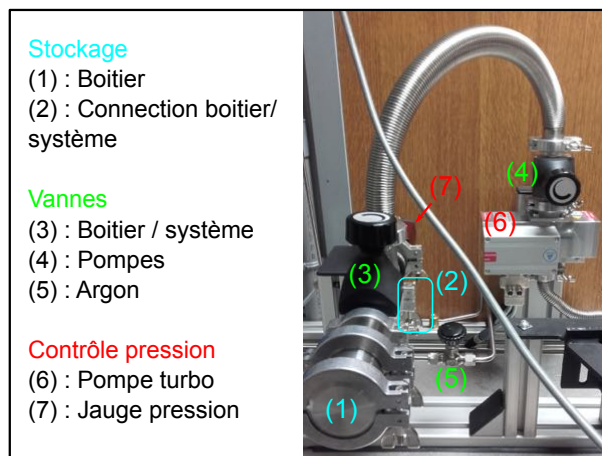
## **Annexe A : Protocole expérimental plasma**

Avant chaque expérience, le réacteur est conditionné. Les parois sont nettoyées mécaniquement par ponçage avec du papier de verre et de l'éthanol technique. Les substrats sélectionnés pour la collecte d'échantillons sont placés sur l'électrode inférieure. S'il y a lieu, le cache est positionné sur son support à l'aide d'une vis de fixation. Le réacteur est refermé et pompé à l'aide de la pompe turbo moléculaire durant au moins une nuit ( $p \sim 10^{-8}$  mbar).

Toutes les expériences sont conduites à des pressions de gaz de l'ordre de 0,053 mbar d'argon. Pour amorcer la décharge il est nécessaire de favoriser les collisions d'ionisation dans le gaz. Pour cela il faut augmenter la densité des cibles (atomes d'argon) et par conséquent la pression. On procède alors à la fermeture de la pompe primaire. La pression en argon dans le réacteur augmente, le générateur RF est allumé et délivre une puissance de 5 W. L'activation de la décharge se traduit dans un premier temps par un retour à zéro de la puissance réfléchie vers le générateur. Une fois le plasma allumé, la pompe primaire est rouverte afin d'assurer la condition souhaitée à basse pression stable ( $\sim 40$  mtorr / 0,053 mbar). La puissance peut ensuite être réglée à la valeur désirée et l'expérience démarrée. Lorsque les conditions expérimentales de formation de poussières sont atteintes, le cache peut être retiré pour collecter les échantillons sur les substrats. Si le cache n'est pas monté, la collecte commence dès que le plasma est allumé. L'utilisation du cache nous offre la possibilité de contrôler la collecte des échantillons en fonction de l'étape de formation/disparition des générations successives de poussières et d'assurer ainsi la reproductibilité de l'expérience.

En fin d'expérimentation, le plasma et les flux de gaz sont coupés. Le réacteur est ouvert à l'air. Les échantillons collectés sont placés dans des boîtes en polystyrène puis dans un système de stockage sous argon (pour les poussières) ou sous vide (pour les échantillons issus de la PVD seule). Le système de stockage sous argon est composé d'une structure sur laquelle viennent se connecter des boîtiers pouvant contenir jusqu'à trois boîtes d'échantillons chacun (figure A-1). Jusqu'à trois boîtiers peuvent être pompés entre  $10^{-3}$  mbar et  $10^{-5}$  mbar, avant d'y injecter approximativement 1,5 bar d'argon. Ce système de stockage permet de déplacer les échantillons entre les différents laboratoires et centres de caractérisation avant de procéder à toute analyse. Il a été conçu spécifiquement pour ces travaux de thèse.

La manipulation des échantillons est réalisée avec des gants et des pinces sur des surfaces nettoyées à l'éthanol, ou sur des papiers essuie-tout, afin de minimiser les sources de contamination.



*Figurea A-1 : Photographie annotée du système de stockage sous argon et de transport des échantillons.*





## Annexe B : Spectre infrarouge du carbonate d'argent

Un spectre infrarouge de carbonate d'argent ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  : Sigma Aldrich) a été réalisé à l'aide du dispositif ESPOIRS. L'échantillon de carbonate d'argent est dispersé dans du KBr est mis sous forme de pastille avant l'analyse. Les bandes observées sont répertoriées (cf. tableau B-1) et comparées à un échantillon plasma contenant de l'argent.

Les spectres (cf. figure B-1) sont proches, on observe un décalage général d'environ  $30\text{ cm}^{-1}$  entre les bandes du carbonate d'argent et celles correspondantes dans l'échantillon plasma. Ce décalage peut être lié aux différences entre du carbonate dispersé dans du KBr et dispersé dans les échantillons plasma. Les similitudes entre les deux spectres valident la présence de carbonate dans les échantillons contenant de l'argent.

Nous n'avons pas enregistré de spectre du carbonate d'argent entre  $600$  et  $200\text{ cm}^{-1}$  ; réaliser ce spectre pourrait nous permettre d'attribuer la bande à  $243\text{ cm}^{-1}$  observé dans les échantillons plasma.

Tableau B-1: Positions bandes infrarouges du carbonate d'argent et leur possible équivalent dans l'échantillon.

Attribution <sup>5</sup>	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	Équivalent dans échantillon plasma
Liaisons hydrogène	3700-2580 (3410)	3011-3724 (3375)
	1638 (massif avec 1752, 1730,1698 1638, et1616)	1580 (signal bruité plusieurs pics)
$\text{CO}_3^{2-}$ —Élongation asym.	1421	1395
$\text{CO}_3^{2-}$ —(with water)	1378	1340
C-O sym stretch in aragonite	1060 (très faible)	Dans le massif Si-O-Si
$\text{CO}_3$ déformation hors plan	890 881 865	881 (dans le massif)
Déformation plan (rocking)	703 687 672	655

<sup>5</sup> Gatehouse BM, Livingstone SE, Nyholm RS. 636. The infrared spectra of some simple and complex carbonates. J Chem Soc Resumed 1958;3137.



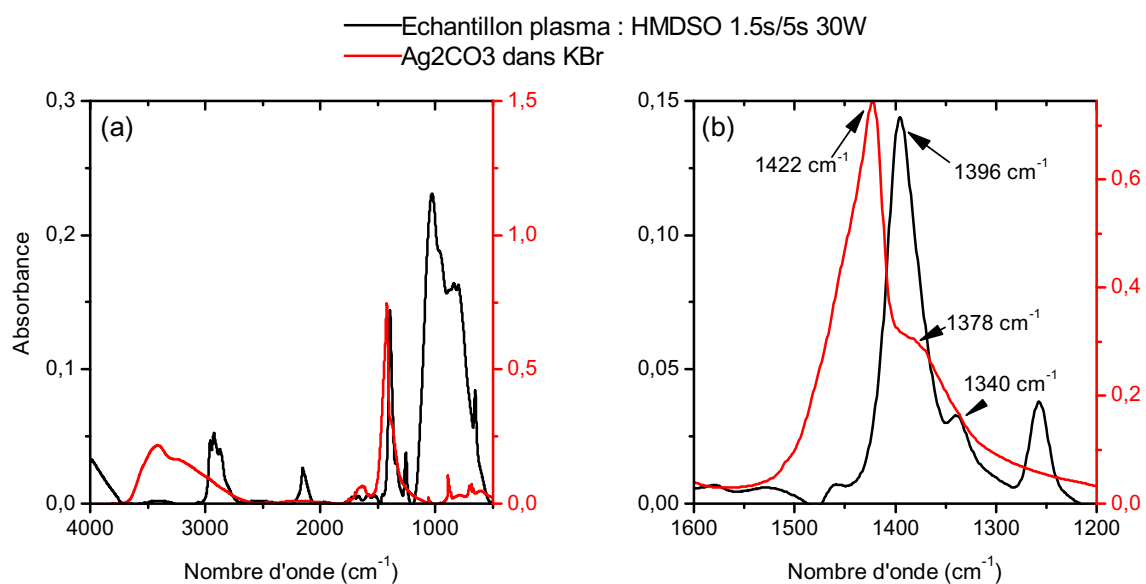


Figure B-1: Spectres IR de comparaison entre une pastille de KBr contenant du carbonate (rouge) et un échantillon issu du plasma contenant de l'argent. (a) entre 4000 et 500 cm<sup>-1</sup>, (b) entre 1600 et 1200 cm<sup>-1</sup>





## Annexe C : Résultats E4 et E5 (chapitre 6)

Les résultats obtenus ne sont pas reportés pour les échantillons E4 et E5 dans le chapitre 6, car ils sont similaires à ceux obtenus pour la condition E3. Dans cette annexe, nous reportons à titre d'information complémentaire, les résultats d'analyse obtenue pour ces deux échantillons. Un résumé des conditions du plasma est rappelé dans le tableau C-1. Les spectres infrarouges sont présentés sur la figure C-1. Les spectres de masses sont présentés sur la figure C-2 et les résultats des calculs de DBE sur la figure C-3. Les tableaux C-2 et tableau C-3 répertorient les molécules de types  $C_xH_y$  et contenant du silicium ou de l'argent.

Tableau C-1 : Résumé des conditions plasma pour les échantillons E4 et E5

Condition	Puissance (W)	Tension d'autopolarisation $V_{DC}(V)$	Argon		HMDSO			Pression totale (mbar)	Commentaire	
			Flux (sccm)	Pression (mbar)	Paramètres					
					$t_{on}$ (s)	T (s)	A (V)			
E4	30	-605	2,8	0,054	1,5	5	1,0	0,12	0,057	3 cycles
E5	30	-646	2,8	0,054	1,5	5	1,0	0,12	0,056	2 cycles

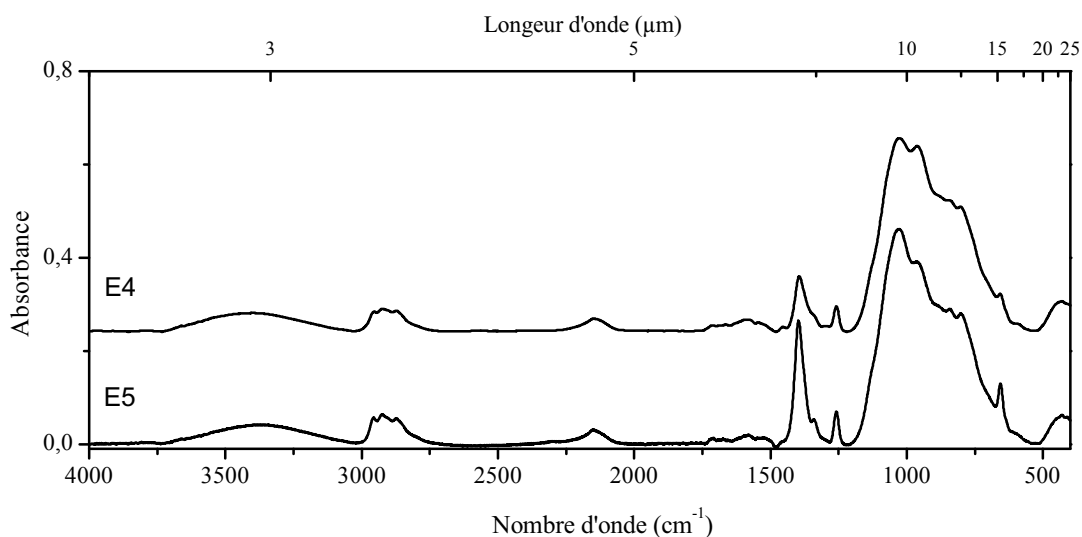


Figure C-1 : Spectre FTIR pour les échantillons E4 et E5.

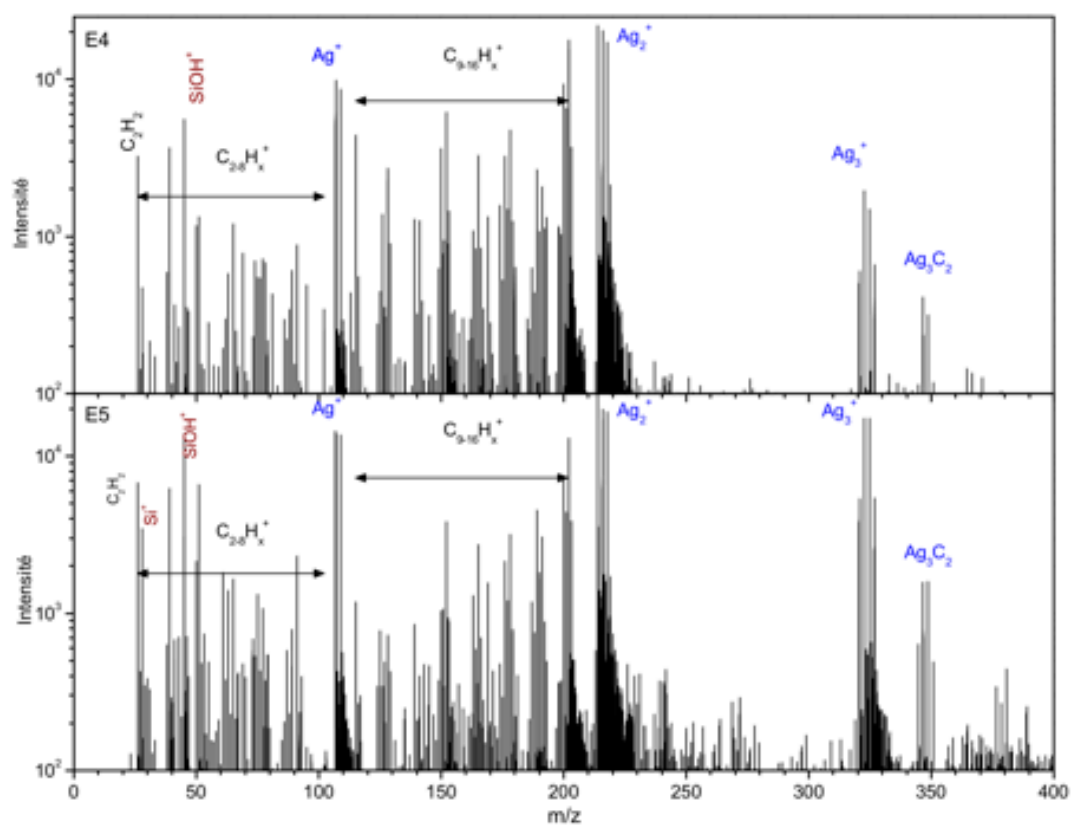


Figure C-2 : Spectres de masse obtenus avec le dispositif AROMA pour les échantillons E4 et E5

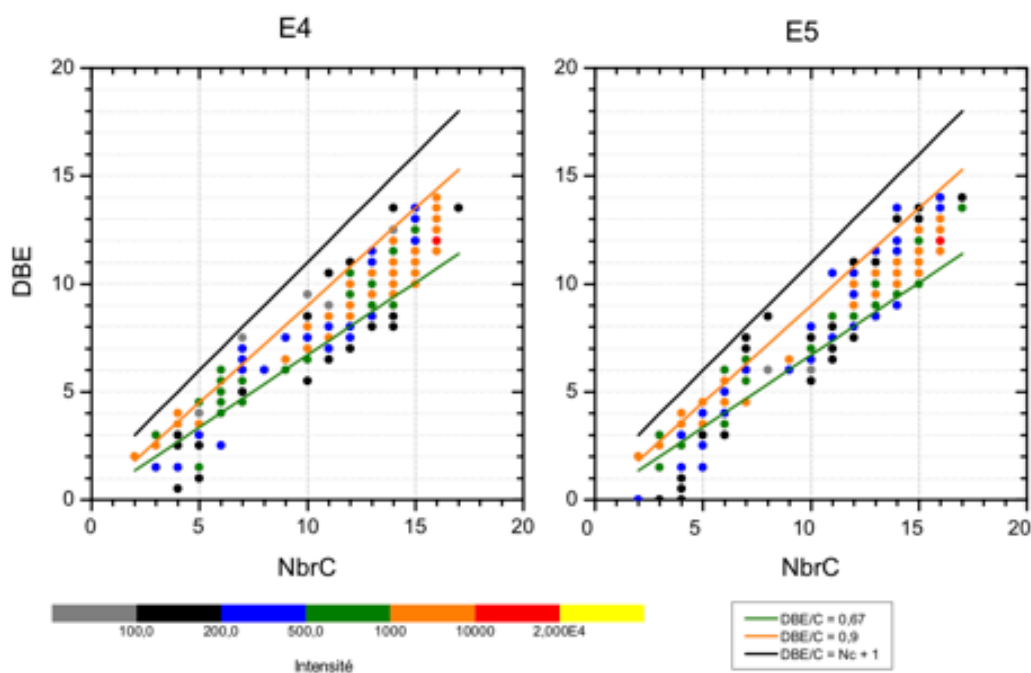


Figure C-3 : Diagrammes de DBE en fonction du nombre de carbones dans les molécules  $C_nH_x$  pour les conditions E4 et E5. Les domaines définis en 6-1-2 sont représentés à l'aide de droites

Tableau C-2 : Populations d'ions carbonés  $C_nH_x$  observées par spectrométrie de masse LDI/L2MS avec AROMA pour les échantillons E1 (sans poussière) E2 (1 cycle de poussières) et E3 (5 cycles de poussières).

E4		E5	
Pic principal	Famille	Pic principal	Famille
$C_2H_2$	$C_2H_2$	$C_2H_2$	$C_2H_{2,6}$
$C_3H_3$	$C_3H_{2,3,5}$	$C_3H_3$	$C_3H_{2,3,5,8}$
$C_4H_3$	$C_4H_{2-5,7,9}$	$C_4H_3$	$C_4H_{2-5,7-10}$
$C_5H_5$	$C_5H_{3-7,9,10}$	$C_5H_5$	$C_5H_{3-7,9}$
$C_6H_5$	$C_6H_{2-6,9}$	$C_6H_5$	$C_6H_{2-8}$
$C_7H_7$	$C_7H_{1-7}$	$C_7H_7$	$C_7H_{1-5,7}$
$C_8H_6$	$C_8H_{1,6}$	$C_8H_1$	$C_8H_{1,6}$
$C_9H_7$	$C_9H_{7,8}$	$C_9H_7$	$C_9H_{7,8}$
$C_{10}H_8$	$C_{10}H_{5-9,11}$	$C_{10}H_8$	$C_{10}H_{6-11}$
$C_{11}H_7$	$C_{11}H_{3,6-11}$	$C_{11}H_7$	$C_{11}H_{3,7-11}$
$C_{12}H_8$	$C_{12}H_{4-12}$	$C_{12}H_8$	$C_{12}H_{4-11}$
$C_{13}H_9$	$C_{13}H_{5-12}$	$C_{13}H_9$	$C_{13}H_{5-11}$
$C_{14}H_{10}$	$C_{14}H_{3,5-14}$	$C_{14}H_{10}$	$C_{14}H_{3,4,6-12}$
$C_{15}H_9$	$C_{15}H_{5-12}$	$C_{15}H_9$	$C_{15}H_{5-12}$
$C_{16}H_{10}$	$C_{16}H_{6-11}$	$C_{16}H_{10}$	$C_{16}H_{6-11}$
$C_{17}H_9$	$C_{17}H_9$	$C_{17}H_9$	$C_{17}H_{8,9}$
		$C_{18}H_{10}$	$C_{18}H_{10}$
		$C_{19}H_{11}$	$C_{19}H_{9,11}$

Échelle intensité pic principal

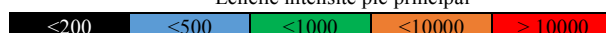
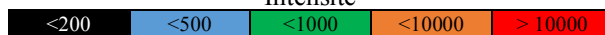


Tableau C-3: Populations d'ions métalliques observées par spectrométrie de masse L2MS avec AROMA pour les échantillons E4 (3 cycles de poussières) et E5 (2 cycles de poussières)

Masse théorique	E4	E5
27,98	Si	Si
43,00	SiCH <sub>3</sub>	SiCH <sub>3</sub>
44,98	SiOH	SiOH
58,99	SiOCH <sub>3</sub>	SiOCH <sub>3</sub>
61,01	SiOCH <sub>5</sub>	SiOCH <sub>5</sub>
62,02	SiOCH <sub>6</sub>	SiOCH <sub>6</sub>
88,97	Si <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	Si <sub>3</sub> H <sub>5</sub>
93,02	SiC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	SiC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
106,90	Ag	Ag
123,91	AgOH	AgOH
124,92	AgH <sub>2</sub> O	AgH <sub>2</sub> O
132,92	AgC <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	
138,99		SiC <sub>9</sub> H <sub>3</sub>
141,01		SiC <sub>9</sub> H <sub>5</sub>
143,03		SiC <sub>9</sub> H <sub>7</sub>
144,92	AgC <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	AgC <sub>3</sub> H <sub>2</sub>
150,88	AgSiO	AgSiO
156,92	AgC <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	AgC <sub>4</sub> H <sub>2</sub>
162,86	AgSi <sub>2</sub>	AgSi <sub>2</sub>
170,90	AgC <sub>4</sub> O	AgC <sub>4</sub> O
182,94		AgC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
196,95	AgC <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	AgC <sub>7</sub> H <sub>6</sub>
213,81	Ag <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub>
238,82	Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H	Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H
241,83	Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
320,71	Ag <sub>3</sub>	Ag <sub>3</sub>
344,71	Ag <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Ag <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
376,70		Ag <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>
402,99		AgC <sub>24</sub> H <sub>8</sub>
455,60		Ag <sub>4</sub> Si
534,52	Ag <sub>5</sub>	Ag <sub>5</sub>
566,50	Ag <sub>5</sub> Si	Ag <sub>5</sub> Si

Intensité









## Annexe D : Étude en température des poussières composites

La cellule environnementale équipée dans le dispositif ESPOIRS permet de réaliser des études en températures des poussières collectées. Nous avons réalisé une étude sur un échantillon de poussières composites présenté dans la figure D-1. Lors de la montée en température, nous pouvons observer une nette évolution de la bande autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$  qui indique un réarrangement des liaisons Si-O-Si. La forme de la bande à  $500\text{ °C}$  rappelle une structure de type  $\text{SiO}_2$ .

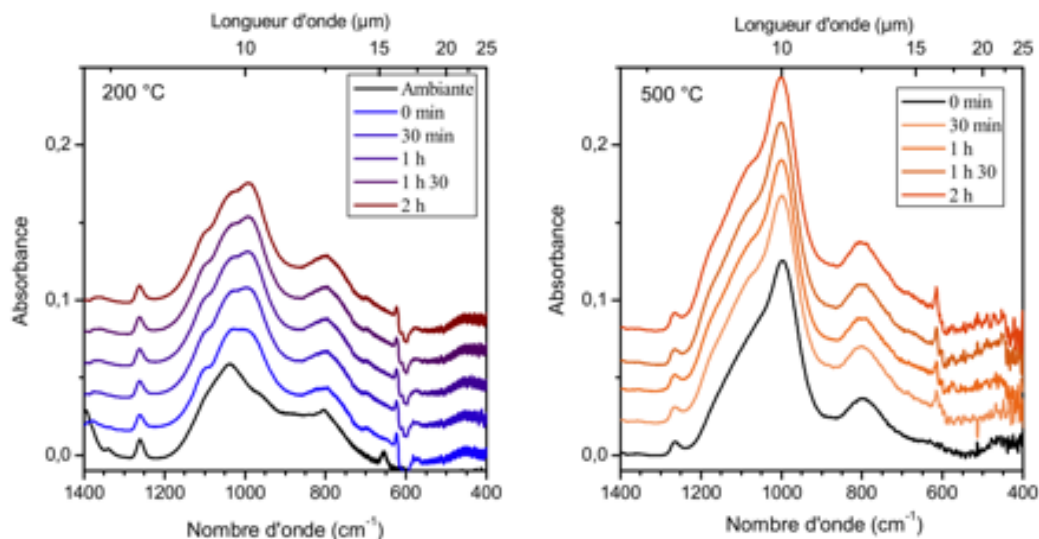


Figure D-1 : Évolution des bandes infrarouges entre  $1400\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  pour un échantillon de poussières composites. La température est dans un premier temps paramétrée à  $200\text{ °C}$ . Lorsque la température est atteinte, des spectres sont enregistrés toutes les 30 min pendant 2 h. La température est ensuite paramétrée à  $500\text{ °C}$ .



**AUTHOR : Rémi BÉRARD**

**TITLE : Formation and growth by plasma of laboratory stardust analogues : investigation of the role of the c/o ratio and metals**

---

Dust formation is a fundamental topic in both cold plasma physics and astrophysics. This PhD thesis, carried out at the interface between these two fields, aims to better understand the formation of stardust. The problem is treated experimentally in cold plasmas and discussed in the context of the environment of evolved stars.

We observe the formation of successive generations of dust due to pulsed injection of hexamethyldisiloxane (HMDSO:  $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_3$ ) in a capacitively-coupled radiofrequency asymmetric plasma sustained in argon. The used molecular precursor contains potential stardust forming elements, like carbon, oxygen, silicon and hydrogen. Our approach involves different steps: study of the dust formation in the plasma, dust collection, characterization of the dust properties and correlation of the plasma parameters with the dust characteristics. We have thus succeeded to identify optimum conditions for the formation of organosilicon dust with typical size of 50 nm.

A major factor impacting dust formation in evolved stars is the variation of the C/O ratio, which is thought to determine two large families of stardust, silicates ( $\text{C/O} < 1$ ) and carbonaceous dust ( $\text{C/O} > 1$ ). To explore this effect, we have enriched the Ar/HMDSO mixture with oxygen aiming at a variation of the C/O ratio in the plasma. Above a certain quantity of oxygen, dust is not formed anymore in the plasma. The abundance of oxygen limits dust formation through inhibition of the dust seeds in the gas phase. Instead, deposition of a silica-like matrix is favored.

The role of metals is studied through sputtering of a silver target during organosilicon dust formation. We have demonstrated the formation of dust with composite structure in this case. Dust contains crystalline silver nanoparticles that attach to the amorphous organosilicon dust during their growth phase. Moreover, the presence of silver leads to a large variety of molecules composed of species containing Ag and/or Si and hydrocarbon species. Those molecules reveal a complex chemistry around three competitive processes at molecular scale: dust formation involving molecules such as  $\text{SiCH}_3$  or  $\text{SiOCH}_3$ , metallic grains with clusters of  $\text{Ag}_n$  and aromatic molecules of large size such as  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$  and  $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ , whose formation path involves radicals and possibly an organometallic chemistry as revealed by  $\text{AgC}_5\text{H}_6$  and  $\text{AgC}_{13}\text{H}_8$ . The above results demonstrate the undoubted necessity to tackle stardust formation by taking into account the chemical complexity of these media.

---

**KEYWORDS :** laboratory astrophysics, plasma, dust, evolved star, carbon/oxygen ratio, silver nanoparticles

**AUTEUR : Rémi BÉRARD**

**TITRE : Formation et croissance par voie plasma d'analogues en laboratoire de poussières d'étoiles : exploration du rôle du rapport c/o et des métaux**

**DIRECTRICES DE THESE : Christine JOBLIN et Kremena MAKASHEVA**

**LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Toulouse, 23 septembre 2019**

---

La formation des poussières est un sujet fondamental à la fois pour la physique des plasmas froids et pour l'astrophysique. Ce travail de thèse, réalisé à l'interface entre ces deux disciplines, vise à mieux comprendre la formation des poussières d'étoiles. Le sujet est traité de manière expérimentale dans un plasma et discuté dans un cadre élargi aux environnements des étoiles.

Nous observons la formation de générations successives de poussières suite à l'injection pulsée d'hexaméthylsiloxane (HMDSO :  $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_3$ ) dans un plasma radiofréquence asymétrique à couplage capacitif et entretenu dans l'argon. Le précurseur moléculaire utilisé contient des éléments d'intérêt pour l'étude des poussières d'étoiles, tels que carbone, oxygène, silicium et hydrogène. Notre démarche permet de suivre la formation des poussières dans le milieu plasma, de les collecter, de les caractériser et de corrélérer les propriétés du plasma et les caractéristiques des poussières. Nous avons ainsi pu déterminer des conditions optimisées pour la formation de poussières organosiliciées de taille typique de 50 nm.

L'un des principaux facteurs affectant la formation des poussières dans les enveloppes d'étoiles est la variation du rapport C/O qui définit deux familles de poussières, silicatées ( $\text{C/O} < 1$ ) et carbonées ( $\text{C/O} > 1$ ). Nous avons donc enrichi le mélange Ar/HMDSO en oxygène afin de faire varier le rapport C/O dans le plasma. Au-delà d'une certaine quantité d'oxygène, les poussières ne se forment plus. L'abondance d'oxygène affecte la formation des germes de nucléation dans la phase gaz en les inhibant. A la place, le dépôt d'une matrice siliciée est favorisé.

Le rôle des métaux est étudié à l'aide de la pulvérisation d'une cible d'argent durant la formation des poussières organosiliciées. Nous avons démontré la synthèse de poussières de structure composite. Elles sont constituées de nanoparticules d'argent cristallines qui s'associent aux poussières organosiliciées amorphes durant leur phase de croissance. De plus, la présence d'argent s'accompagne d'un large éventail de molécules comprenant des espèces contenant de l'Ag et/ou du Si et des espèces hydrocarbonées. Ces molécules révèlent une chimie complexe autour de trois processus entrant en compétition à l'échelle moléculaire : la formation des poussières impliquant des molécules telles que le  $\text{SiCH}_3$  ou  $\text{SiOCH}_3$ , des grains métalliques avec des agrégats  $\text{Ag}_n$  et des molécules aromatiques de grandes tailles comme  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$  dont les chemins de formation impliquent une chimie radicalaire et possiblement organométallique comme suggéré par la détection d'espèces telles que  $\text{AgC}_5\text{H}_6$  et  $\text{AgC}_{13}\text{H}_8$ . Ces résultats démontrent l'importance d'approcher la formation des poussières d'étoiles en tenant compte de toute la complexité chimique de ces milieux.

---

**MOTS CLÉS :** astrophysique de laboratoire, plasma, poussière, étoile évoluée, rapport carbone/oxygène, nanoparticules d'argent

**DISCIPLINE :** Astrophysique, Sciences de l'Espace, Planétologie

---

Institut de recherche en astrophysique et planétologie – 9 av. du colonel Roche – 31400 Toulouse

Laboratoire plasma et conversion d'énergie – 118, route de Narbonne - Bât. 3R3 – 31062 Toulouse