



HAL
open science

Films de diamant nanocristallin synthétisés à très basse température par plasma micro-onde distribué : du procédé de croissance aux applications

Damia Dekkar

► To cite this version:

Damia Dekkar. Films de diamant nanocristallin synthétisés à très basse température par plasma micro-onde distribué : du procédé de croissance aux applications. Autre. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2020. Français. NNT : 2020PA131006 . tel-03342582

HAL Id: tel-03342582

<https://theses.hal.science/tel-03342582v1>

Submitted on 13 Sep 2021

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.

Université Sorbonne Paris Nord

Institut Galilée

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ SORBONNE PARIS NORD

Discipline Génie des Procédés

Soutenue publiquement par

Damia DEKKAR

Le 20 novembre 2020

Films de diamant nanocristallin synthétisés à basse température par plasma micro-onde distribué : du procédé de croissance aux applications

Directeur de thèse :

M. Fabien BENEDIC

Jury

| | | |
|-----------------------|---|--------------------|
| M. Samuel Saada | Ingénieur Recherche HDR-CEA, France | Rapporteur |
| M. Gérard Henrion | Directeur de Recherche CNRS –IJL, France | Rapporteur |
| Mme Agnès Granier | Directrice de Recherche CNRS-IMN, France | Examinatrice |
| M. Ken Haenen | Professeur, Université d'Hasselt, Belgique | Examineur |
| M. Jürgen Röpcke | Professeur, Université de Greifswald, Allemagne | Examineur |
| M. Stéphane Béchu | Directeur de Recherche CNRS-LPSC, France | Examineur |
| M. Guillaume Lombardi | Professeur, Université Sorbonne Paris Nord, France | Examineur |
| M. Fabien Bénédic | Maitre de Conférences HDR, Université Sorbonne Paris Nord, France | Directeur de thèse |

Thèse préparée au sein du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux LSPM,
CNRS-UPR 3407, Villetaneuse

À mes Parents, mes Sœurs
À mon Epoux

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux LSPM, unité propre du CNRS. Ainsi, je remercie Monsieur Dominique Vrel, Directeur de Recherche CNRS et Directeur du laboratoire de m'avoir accueillie au LSPM afin de réaliser cette thèse.

Cette thèse est le fruit d'un travail participatif de nombreux collaborateurs, collègues et amis avec qui j'ai partagé des moments mémorables et avec qui j'ai pris plaisir à travailler durant ces trois années de thèse, je souhaite bien évidemment leur témoigner toute ma gratitude.

Je tiens tout d'abord à rendre un hommage appuyé à mon directeur de thèse Fabien Bénédic, alias **Fabioche**, Maître de Conférences HDR à l'Université Sorbonne Paris Nord, qui m'a assuré un encadrement exemplaire tout au long de ces trois années de thèse. L'histoire retiendra qu'un jour, dans sa quête du savoir, petite Padawanne « communément appelée Cindy » a fait la rencontre d'un grand maître Jedi qui lui a tendu la main et l'a guidé pour rejoindre le côté lumineux de la force. Ce fût vraiment une très belle rencontre. Je t'exprime mes affectueux remerciements pour m'avoir accordé une grande indépendance, pour tes recommandations et encouragements et pour ta disponibilité. Pour toutes ces blagues (oula-oula, il te l'a dit mon frère....), ces imitations inoubliables à tomber de rire, ces discussions philosophiques et pour tous ces moments qui resteront gravés à jamais dans ma mémoire, je te dis encore une fois MERCI.

Je remercie également Monsieur Guillaume Lombardi, Professeur à l'Université Sorbonne Paris Nord, d'avoir présidé mon jury de thèse et de m'avoir permis de participer à la collaboration avec l'équipe de Jürgen Röpcke de l'INP de Greifswald en Allemagne dans le cadre du projet Procope.

J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur Samuel Saada, Ingénieur Recherche HDR au CEA de Saclay et à Monsieur Gérard Henrion, Directeur de Recherche CNRS à l'institut Jean Lamour de Nancy, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit de thèse ainsi que pour leurs questions, remarques et commentaires avisés le jour de la soutenance.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur Ken Haenen, Professeur à l'Université d'Hasselt en Belgique, à Monsieur Jürgen Röpcke, Professeur à l'Université de Greifswald en Allemagne, à Madame Agnès Granier, Directrice de Recherche CNRS à l'Institut des Matériaux de Nantes, à Monsieur Stéphane Béchu, Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire de Physique Subatomique et Cosmologie de Grenoble pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je vais à présent remercier l'ensemble des collaborateurs externes nationaux et internationaux qui ont fortement contribué à l'établissement de certains des résultats décrits dans ce manuscrit. Un grand merci pour commencer à Stéphane Béchu pour ton aide dans les traitements des caractéristiques de sonde et pour les précieuses informations que tu m'as partagées. Merci également à Céline Falentin-daudré, Maître de Conférences HDR à l'Université Sorbonne Paris Nord, pour les échanges sur le domaine de la biologie qui m'était jusqu'alors inconnu. Je remercie également Cécile Floer, Sami Hage-Ali et Omar Elmazria de l'Institut Jean Lamour de l'université de Lorraine pour la jolie collaboration concernant les dispositifs électroniques.

I would like also to thank Dr Jürgen Röpcke for being part of my defense committee. It was an honor for me. I am grateful for the warm welcome, the moments and words of encouragements during my stay in Greifswald, I still remember when you used to pass by the laboratory and you find us working at midnight, the expression you were always saying to us: « no pain no gain ».

Je remercie l'ensemble de l'équipe Diamant et Matériaux carbonés que j'ai eu plaisir à côtoyer pendant ces trois années : Jocelyn pour ses conseils et sa bonne humeur contagieuse, Alex Vianney, Audrey, André, Corinne et Ovidiu pour leur aide et leur disponibilité et enfin Riadh qui a été comme un grand frère pour moi. Je tiens à remercier particulièrement Ludo alias Captain qui n'a jamais hésité à mettre les mains avec moi dans le cambouis quand j'en avais besoin.

J'arrive maintenant à mes chers compagnons d'infortune, mes amis doctorants : Amal, Nabil, Ahmed et Lahcene sans qui ces années de thèse n'auraient été autant merveilleuses. Une pensée à mes adorables stagiaires (Arnaud, Pauline et Olivier) avec qui j'ai adoré travailler et surtout faire la « daronne ». Une dédicace à l'ensemble des doctorants que j'ai rencontré et avec qui j'ai pu discuter et passer de bons moments.

Merci à toute l'équipe administrative : Nathalie, Sandrine et Chrystel, les Wonder Women du labo.

Je souhaiterais bien entendu remercier Mamadou qui était à l'origine de ma rencontre avec mon maitre Jedi et Samir Farhat avec qui les échanges sur les nanotubes de carbone étaient très, très intéressants. Je tiens à remercier l'ensemble des collègues de laboratoire qui ont pu contribuer à mes travaux de thèse, que ce soit sur les plans scientifiques, techniques, administratifs, philosophiques et autres...

Enfin je remercie mes proches et tout particulièrement mes parents, mes sœurs, mon époux et ma maman de cœur Françoise qui m'auront soutenu lors de cette jolie aventure riche en émotions.

Merci encore à toutes et à tous, et à présent bonne lecture...

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale..... | 15 |
| Chapitre I : Etat de l'art..... | 19 |
| I.1 Le carbone sous forme diamant : propriétés et applications..... | 19 |
| I.1.1 Propriétés et applications mécaniques..... | 21 |
| I.1.2 Propriétés et applications électriques | 21 |
| I.1.3 Propriétés et applications thermiques..... | 22 |
| I.1.4 Propriétés et applications optiques | 22 |
| I.1.5 Propriétés et applications chimiques et électrochimiques..... | 22 |
| I.2 Synthèse du diamant..... | 23 |
| I.2.1 Principe..... | 23 |
| I.2.2 Synthèse par HPHT | 24 |
| I.2.3 Synthèse par CVD | 24 |
| I.2.3.1 Les trois formes du diamant CVD..... | 26 |
| I.2.3.2 Synthèse par MPACVD..... | 27 |
| I.2.3.2.1 Principe | 27 |
| I.2.3.2.2 Espèces de croissance et de gravure | 28 |
| I.2.4 Mécanismes de croissance..... | 30 |
| I.2.4.1 Modèle de Goodwin | 30 |
| I.2.4.2 Croissance des films de diamant nanocristallin..... | 31 |
| I.2.4.2.1 Germination | 31 |
| I.2.4.2.2 Croissance | 32 |
| I.2.5 Synthèse à basse température | 33 |
| I.2.5.1 Système micro-onde à antenne linéaire | 34 |
| I.2.5.2 Système à plasma à ondes de surface | 36 |
| I.2.5.3 Système micro-onde à antennes distribuées (DAA)..... | 37 |
| I.2.5.4 Etat de l'art sur la croissance des films de DNC dans le réacteur Plasmodie | 38 |
| I.3 Objectifs de la thèse..... | 40 |
| PARTIE A : DU PROCEDE DE CROISSANCE DE FILMS DE DIAMANT NANOCRISTALLIN A BASSE TEMPERATURE A DE NOUVELLES APPLICATIONS..... | 42 |
| Chapitre II : Dispositif expérimental de synthèse des films de diamant nanocristallin et techniques de caractérisations..... | 42 |
| II.1. Le réacteur à plasma micro-onde distribué Plasmodie | 42 |

| | |
|--|----|
| II.1.1. Description générale..... | 42 |
| II.1.2. Générateur micro-onde et distribution par réseau d'antennes..... | 45 |
| II.1.3. Système de pompage..... | 46 |
| II.1.4. Système gazeux utilisé..... | 47 |
| II.1.5. Le porte échantillon..... | 48 |
| II.1.6. Contrôle et mesure de la température..... | 48 |
| II.2. Méthodes de prétraitement des substrats..... | 49 |
| II.3. Protocole de dépôt..... | 51 |
| II.4. Techniques de caractérisation des films de DNC..... | 52 |
| II.4.1. Observation des films par microscopie..... | 52 |
| II.4.1.1. La microscopie électronique à balayage..... | 52 |
| II.4.1.1.1. Principe..... | 52 |
| II.4.1.1.2. Matériel..... | 53 |
| II.4.1.2. La microscopie à force atomique..... | 55 |
| II.4.1.2.1. Principe..... | 55 |
| II.4.1.2.2. Matériel..... | 56 |
| II.4.2. La spectroscopie Raman..... | 57 |
| II.4.2.1. Principe..... | 57 |
| II.4.2.2. Matériel..... | 58 |
| II.4.2.3. La spectroscopie Raman appliquée aux films de DNC..... | 59 |
| II.4.2.3.1. Pic Raman du diamant..... | 60 |
| II.4.2.3.2. Contributions graphitiques..... | 61 |
| II.4.2.3.3. Les bandes à 1150 et 1480 cm^{-1} | 61 |
| II.4.2.3.4. Autres pics du spectre Raman..... | 61 |
| II.4.2.3.5. Traitement des spectres Raman..... | 62 |
| II.4.3. La diffraction des rayons X..... | 63 |
| II.4.3.1. Principe..... | 63 |
| II.4.3.2. Matériel..... | 63 |
| II.4.3.3. Analyse des diffractogrammes..... | 64 |
| II.4.4. Interférométrie par réflectance laser..... | 66 |
| II.4.5. Mesures ex situ de l'épaisseur des films de DNC..... | 68 |
| II.4.5.1. Mesures par réflectométrie UV-visible..... | 68 |
| II.4.5.1.1. Principe..... | 69 |

| | |
|--|-----------|
| II.4.5.1.2. Matériel | 69 |
| II.4.5.2. Mesure par prise de masse | 70 |
| Chapitre III : Films de diamant nanocristallin pour des applications biomédicales | 72 |
| III.1. Etude de la synthèse de films de DNC sur les structures multicouches ZnO/IDTs/LiNbO ₃ dédiées à la réalisation de dispositifs à ondes acoustiques guidées (WLAW) | 73 |
| III.1.1. Dispositifs SAW | 73 |
| III.1.2. Dispositifs WLAW | 74 |
| III.1.2.1. Intérêt et principe des dispositifs WLAW | 74 |
| III.1.2.2. Intérêt du diamant pour les dispositifs WLAW | 75 |
| III.1.2.3. Etude numérique de la structure Diamant/ZnO/IDTs/LiNbO ₃ | 77 |
| III.1.3. Résultats expérimentaux | 79 |
| III.1.3.1. Elaboration des différentes structures multicouches étudiées | 79 |
| III.1.3.2. Dépôt sur ZnO/Si | 81 |
| III.1.3.3. Dépôt sur AlN/ZnO/Si | 86 |
| III.1.3.3.1. Choix de la méthode d'ensemencement | 86 |
| III.1.3.3.2. Optimisation des conditions de réalisation de la structure DNC/AlN/ZnO | 87 |
| III.1.3.4. Dépôt sur AlN/ZnO/LiNbO ₃ | 89 |
| III.1.3.5. Dépôt sur AlN/ZnO/IDTs/LiNbO ₃ | 92 |
| III.1.4. Conclusions et perspectives | 94 |
| III.2. Etude de la synthèse de films de DNC sur des substrats tridimensionnels, application au revêtement du titane pour le domaine biomédical | 95 |
| III.2.1. Le titane et ses alliages dans le domaine biomédical | 95 |
| III.2.2. Intérêt de revêtir le titane avec du diamant nanocristallin | 97 |
| III.2.3. Problématiques rencontrées pour la croissance de DNC et objectifs de notre étude | 98 |
| III.2.4. Etude de la synthèse de de films de DNC sur des substrats tridimensionnels | 99 |
| III.2.4.1. Sur silicium | 99 |
| III.2.4.1.1. Conditions expérimentale de croissance | 99 |
| III.2.4.1.2. Résultats expérimentaux | 100 |
| III.2.4.1.2.1. Sur silicium placé horizontalement dans le réacteur | 100 |
| III.2.4.1.2.2. Sur silicium placé verticalement dans le réacteur | 101 |

| | |
|---|-----|
| III.2.4.1.2.2.1. Wafer de 2 pouces de diamètre..... | 101 |
| a. Effet de la pression | 101 |
| b. Effet de la température | 107 |
| III.2.4.1.2.2.2. Wafer de 4 pouces de diamètre..... | 110 |
| III.2.4.2. Sur substrats tridimensionnels en titane..... | 112 |
| III.2.4.2.1. Conditions expérimentales de croissance | 112 |
| III.2.4.2.2. Résultats expérimentaux | 113 |
| III.3. Evaluation de la biocompatibilité des systèmes DNC/Ti et DNC/Ti6Al4V | 116 |
| III.3.1. Préparation des échantillons | 116 |
| III.3.2. Techniques de caractérisations utilisées | 117 |
| III.3.2.1. Propriétés de surface | 117 |
| III.3.2.2. Evaluation biologique | 117 |
| III.3.2.2.1. Culture cellulaire..... | 117 |
| III.3.2.2.2. Viabilité cellulaire et morphologie | 118 |
| III.3.3. Résultats expérimentaux..... | 119 |
| III.3.3.1. Croissance des films de DNC | 119 |
| III.3.3.1.1. Sur disques en titane | 119 |
| III.3.3.1.2. Sur disques en TA6V | 120 |
| III.3.3.2. Evaluation biologique | 122 |
| III.3.3.2.1. Viabilité cellulaire..... | 122 |
| III.3.3.2.2. Adhésion cellulaire et morphologie | 123 |
| III.3.4. Conclusion..... | 127 |
| III.4. Contrôle et optimisation du procédé..... | 128 |
| III.4.1. Stratégies d'optimisation de la vitesse de croissance | 128 |
| III.4.2. Etat de l'art sur l'ajout de l'azote pour la croissance de diamant..... | 129 |
| III.4.3. Influence de l'ajout d'azote sur les caractéristiques des films de DNC synthétisés dans le réacteur plasmodie..... | 131 |
| III.4.3.1. Conditions expérimentales..... | 131 |
| III.4.3.2. Résultats expérimentaux | 132 |
| III.4.3.2.1. A 10 cm des sources | 132 |
| III.4.3.2.2. A 7 cm des sources | 133 |
| III.4.3.2.2.1. Vitesse de croissance..... | 133 |
| III.4.3.2.2.2. Morphologie | 134 |
| III.4.3.2.2.3. Microstructure | 136 |

| | |
|--|------------|
| III.4.3.2.2.3.1. Analyse Raman..... | 136 |
| III.4.3.2.2.3.2. Analyse XRD..... | 138 |
| III.4.4. Conclusion..... | 139 |
| PARTIE B : CARACTERISATION DE LA DECHARGE MICRO-ONDE DISTRIBUEE | 142 |
| Chapitre IV : Techniques expérimentales mises en œuvre pour le diagnostic du plasma | 142 |
| IV.1. Spectroscopie d'absorption | 143 |
| IV.1.1. Principe de mesure - Loi de Beer-Lambert..... | 144 |
| IV.1.2. Montage expérimental pour la SA-IR et l'OES..... | 145 |
| IV.1.3. Spectroscopie d'absorption infrarouge par diodes laser accordables en longueurs d'ondes..... | 147 |
| IV.1.3.1. Système IRMA | 147 |
| IV.1.3.2. Principe de fonctionnement d'une diode laser | 148 |
| IV.1.4. Spectroscopie d'absorption infrarouge par laser à cascade quantique à cavité externe..... | 149 |
| IV.1.5. Identification des raies et calibration spectrale..... | 150 |
| IV.1.6. Mesures de températures | 153 |
| IV.1.7. Mesures de concentration | 154 |
| IV.1.8. Efficacité de conversion..... | 155 |
| IV.2. Spectroscopie optique d'émission..... | 155 |
| IV.2.1. Principe | 156 |
| IV.2.2. Dispositif expérimental de l'OES | 157 |
| IV.2.3. Mesures de températures | 159 |
| IV.2.3.1. Détermination de la température rotationnelle de H ₂ à partir du système Fulcher- α Q (2-2) | 159 |
| IV.2.3.2. Mesure de la température d'excitation à partir de la série Balmer de H | 162 |
| IV.2.3.3. Détermination de la température électronique..... | 164 |
| IV.2.4. Mesure de concentrations | 168 |
| IV.2.4.1. Concentrations de H et H ₂ à partir du degré de dissociation de H ₂ | 168 |
| IV.2.4.1.1. Excitation des raies Balmer de l'hydrogène atomique | 168 |
| IV.2.4.1.2. Excitation de la raie (2-2) Q1 du système Fulcher- α | 169 |
| IV.2.4.1.3. Relation entre le ration des intensités des raies et les paramètres du plasma 170 | |

| | |
|---|------------|
| IV.2.4.2. Concentration de H par actinométrie | 173 |
| IV.3. Sonde de Langmuir | 178 |
| IV.3.1. Principe des mesures..... | 179 |
| IV.3.2. Dispositif expérimental et conditions étudiées pour la sonde..... | 180 |
| IV.3.3. De la caractéristique $I_s(V_s)$ aux paramètres plasma..... | 181 |
| Chapitre V : Etude des plasmas micro-ondes distribués $H_2/CH_4/CO_2$ et $H_2/CH_4/CO_2/N_2$..... | 185 |
| V.1. Influence de l'ajout d'azote sur les caractéristiques du plasma : caractérisation de la décharge $H_2/CH_4/CO_2/N_2$ par spectroscopie d'absorption infrarouge et spectroscopie optique d'émission | 186 |
| V.1.1. Conditions expérimentales étudiées | 186 |
| V.1.2. Mesures de températures..... | 187 |
| V.1.2.1. Préambule | 187 |
| V.1.2.2 Valeurs mesurées..... | 189 |
| V.1.3. Mesures de densités..... | 191 |
| V.1.3.1. Choix de la température et de la longueur d'absorption en fonction des espèces | 191 |
| V.1.3.2. Choix de l'état vibrationnel | 192 |
| V.1.3.3. Vue d'ensemble de la composition de la phase gazeuse en fonction du taux de N_2 | 193 |
| V.1.3.4. Effets de la pression et du taux de N_2 sur la concentration des espèces | 195 |
| V.1.3.5. Bilans de matière sur l'azote et le carbone | 201 |
| V.1.4. Aspects cinétiques et chimiques de la décharge $H_2/CH_4/CO_2/N_2$ | 205 |
| V.1.5. Conclusion | 209 |
| V.2. Caractérisation de la décharge $H_2/CH_4/CO_2$ | 211 |
| V.2.1. Détermination des paramètres électroniques par sonde de Langmuir | 211 |
| V.2.1.1. Conditions expérimentales étudiées..... | 212 |
| V.2.1.2. Mesures à 4 cm des sources micro-ondes | 212 |
| V.2.1.2.1. Influence de la pression | 212 |
| V.2.1.2.1.1. Sur la FPEE..... | 212 |
| V.2.1.2.1.2. Sur la température électronique | 214 |
| V.2.1.2.1.3. Sur la densité électronique | 215 |
| V.2.1.2.1.4. Sur les potentiels | 217 |
| V.2.1.2.2. Influence de la puissance micro-onde..... | 218 |

| | |
|---|------------|
| V.2.1.2.2.1. Sur la FPEE | 218 |
| V.2.1.2.2.2. Sur la température électronique | 219 |
| V.2.1.2.2.3. Sur la densité électronique | 220 |
| V.2.1.2.2.4. Sur les potentiels | 221 |
| V.2.1.2.3. Comparaison avec d'autres travaux | 222 |
| V.2.1.2.3.1. Réacteur à plasma distribué à cavité non-résonnante | 222 |
| V.2.1.2.3.2. Réacteur à antennes linéaires à cavité non-résonnante | 223 |
| V.2.1.2.3.3. Réacteur à cavité résonnante | 224 |
| V.2.1.3. Mesures à 8 cm des sources micro-onde | 224 |
| V.2.1.3.1. Influence de la pression | 224 |
| V.2.1.3.1.1. Sur la température électronique | 224 |
| V.2.1.3.1.2. Sur la densité électronique | 226 |
| V.2.1.3.1.3. Discussion | 227 |
| V.2.1.3.1.4. Sur les potentiels | 228 |
| V.2.2. Détermination de la température électronique et de la densité d'hydrogène atomique par OES | 230 |
| V.2.2.1. Conditions expérimentales étudiées | 231 |
| V.2.2.2. Mesure de la température électronique | 231 |
| V.2.2.2.1. A 4 cm des sources micro-ondes | 231 |
| V.2.2.2.1.1. Effet de la puissance micro-onde | 231 |
| V.2.2.2.1.2. Effet conjugué de la pression et de la puissance micro-onde | 234 |
| V.2.2.2.2. Effet conjugué de la pression et de la puissance micro-onde à 8 cm des sources | 235 |
| V.2.2.3. Détermination de la densité d'hydrogène atomique | 237 |
| V.2.2.3.1. A 4 cm des sources micro-ondes | 238 |
| V.2.2.3.2. A 8 cm des sources micro-ondes | 239 |
| V.2.3. Conclusion | 242 |
| Conclusion générale | 245 |
| Références bibliographiques | 251 |

Introduction générale

Récemment, une attention particulière a été portée au carbone pour sa capacité à former des matériaux fascinants, avec des dimensions multiples, grâce à différentes hybridations de ses orbitales atomiques. Le diamant en fait partie.

Le diamant naturel, étant rare et très onéreux, a toujours suscité un grand intérêt auprès des chercheurs. Aujourd'hui, le but ultime est de maîtriser l'élaboration du diamant synthétique pour pouvoir exploiter ses propriétés remarquables [1] et ainsi les mettre à profit pour de nombreux domaines d'applications tels que l'optique, la mécanique, l'électronique, la biologie et la thermique. Devant cette étendue de domaines d'applications offerts au marché du diamant, diverses méthodes de synthèse ont été mises au point en fonction des besoins et notamment des propriétés physico-chimiques désirées.

Les premiers diamants de synthèse ont été élaborés en reproduisant les conditions de croissance du diamant dans la nature, à partir de graphite, par des procédés à haute pression et haute température (HPHT) [2]. Cette méthode ne permet pas, cependant, la synthèse de diamant à l'état de film, qui est la forme requise pour la plupart des applications. Un autre procédé de synthèse du diamant a alors été imaginé. Ce procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition), permet de synthétiser du diamant à basse pression et à des températures relativement faibles, à partir d'un mélange gazeux activé [3], sous différentes formes : monocristalline, polycristalline et nanocristalline. Parmi les techniques CVD développées jusqu'à aujourd'hui, la CVD assistée par plasma micro-onde (MPACVD pour Microwave Plasma Assisted CVD) dans une cavité résonnante est à l'heure actuelle la méthode la mieux adaptée pour l'obtention de films de diamant de qualité cristalline élevée avec des vitesses de croissance compatibles avec un grand nombre d'applications.

Cependant, les freins à l'utilisation de ce matériau prometteur dans certaines applications restent nombreux. En effet, les systèmes à cavité résonnante à 2.45 GHz, majoritairement utilisés, nécessitent l'utilisation de substrats de taille généralement inférieure à 5 cm de diamètre, limitée par la taille du plasma, et une température de dépôt élevée ($> 700^{\circ}\text{C}$) [4, 5]. De plus, ils sont très mal adaptés à la croissance tridimensionnelle en raison de la taille réduite

du plasma et de la déformation du champ électrique lorsque le substrat n'est pas plan. Ce procédé est ainsi restreint en termes de surface déposée et de substrats pouvant être traités. Par ailleurs, avec l'augmentation toujours plus importante de la dimension des substrats utilisés dans l'industrie, il y a une demande de plus en plus forte pour des technologies de synthèse en mesure de produire des plasmas homogènes sur de grandes dimensions.

Pour répondre à ces besoins, le LSPM (Laboratoire des Sciences des Procédés et Matériaux) et deux autres laboratoires français, le LPSC (Laboratoire de Physique Subatomique et de Cosmologie) (Grenoble) et le CPAT (Centre de Physique Atomique de Toulouse) (actuel LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie)), ont développé une technologie de production de plasmas -ondes reposant sur la distribution de la puissance micro-onde sur des sources plasmas unitaires disposées selon un réseau bidimensionnel (configuration matricielle). Un réacteur, appelé « Plasmodie », localisé au LSPM et composé de 16 sources, a ainsi montré son efficacité pour la synthèse de films de diamant nanocristallin (DNC) sur des surfaces de 4 pouces à une température inférieure à 400 °C en utilisant un mélange gazeux $H_2-CH_4-CO_2$ à basse pression (<1 mbar) [6, 7]. Cependant, le développement de certaines applications électroniques et biomédicales nécessite de surmonter certaines difficultés, telles que le revêtement conforme de substrats tridimensionnels, et d'accroître encore la maîtrise du procédé de synthèse à basse température.

Les objectifs de ces travaux de thèse s'inscrivent dans ce contexte. Ils s'intéressent à l'amélioration de la compréhension et du contrôle du procédé de croissance de films de diamant nanocristallin (DNC) à basse température en vue d'applications spécifiques, notamment dans le domaine biomédical.

Ce manuscrit est ainsi articulé autour de deux parties : une partie A qui comprend les études menées sur la croissance et les applications des films de diamant nanocristallin à basse température et une partie B qui concerne l'étude du plasma mis en œuvre pour la synthèse.

Dans la première partie de ce manuscrit (partie A), l'étude de la croissance et des caractéristiques de films de diamant nanocristallin à basse température pour des applications biomédicales est présentée.

Le chapitre I, à caractère introductif, est consacré à la présentation d'un état de l'art sur la croissance des films de diamant par le procédé MPACVD et à la définition du contexte dans

lequel se sont déroulés les travaux réalisés au cours de cette thèse. Ainsi, après avoir évoqué les propriétés du diamant et les différentes méthodes de synthèse, les mécanismes de croissance du diamant nanocristallin sont décrits. La dernière partie de ce chapitre présente un résumé des différentes études réalisées sur la croissance des films de diamant nanocristallin à basse température avec le réacteur Plasmodie, ce qui permet de situer le contexte de notre travail de thèse et d'énoncer les objectifs à atteindre.

Dans le chapitre II, l'ensemble des moyens expérimentaux mis en œuvre au cours de ce travail est présenté. Une première partie est consacrée à la description du réacteur de dépôt « Plasmodie », des méthodes de prétraitement du substrat utilisées et du protocole de synthèse. Une seconde partie est dédiée à la présentation des techniques employées pour caractériser *in situ* et *ex situ* les films de diamant élaborés.

Le chapitre III est consacré, dans une première partie, à la synthèse de films de diamant nanocristallin à basse température sur des substrats thermosensibles et de géométrie complexe pour le développement d'applications biomédicales. Nous nous intéressons dans un premier temps à la croissance de films de DNC sur des structures multicouches formées de matériaux piézoélectriques, tels que l'oxyde de zinc et le nitrure d'aluminium, dédiées à la réalisation de dispositifs WLAW (Waveguiding Layer Acoustic Wave). Dans un deuxième temps, nous étudions la capacité du réacteur Plasmodie à revêtir des substrats tridimensionnels en vue notamment d'obtenir des implants DNC/Ti pour les applications biomédicales. L'évaluation biologique des films de DNC élaborés sur des disques de Ti et Ti6Al4V est effectuée dans un troisième temps. La dernière partie de ce chapitre présente la démarche d'optimisation du procédé de synthèse que nous avons suivie via l'ajout d'une faible quantité d'azote dans la phase gazeuse dans le but d'augmenter la vitesse de croissance.

La deuxième partie de ce manuscrit est centrée sur la caractérisation des décharges micro-ondes $H_2/CH_4/CO_2$ et $H_2/CH_4/CO_2/N_2$ utilisées pour la croissance des films de diamant nanocristallin dans différentes conditions opératoires. Elle comprend deux chapitres.

Le premier chapitre s'intéresse à la description de l'ensemble des méthodes de caractérisation du plasma micro-onde mises en œuvre dans le cadre de cette thèse : spectroscopie d'absorption infrarouge, spectroscopie optique d'émission et sonde de Langmuir. Ce chapitre se divise en trois parties. Dans la première partie, nous décrivons le principe et le montage expérimental mis en place pour la spectroscopie d'absorption (SA) dans le domaine de

l'infrarouge (IR) avec deux types de sources de rayonnement afin de sonder les différentes espèces présentes dans le plasma $H_2/CH_4/CO_2/N_2$. Ensuite, les méthodes permettant la détermination des températures cinétiques, des concentrations ainsi que des efficacités de conversion des espèces sondées sont exposées. La seconde partie est consacrée à la spectroscopie optique d'émission. Dans un premier temps, après avoir décrit le principe et le montage expérimental mis en place, nous évoquons les théories permettant la détermination de la température rotationnelle et du coefficient de dissociation de H_2 dans le plasma $H_2/CH_4/CO_2/N_2$. Dans un second temps, nous présentons les méthodes employées pour déterminer la température électronique, la température d'excitation et la densité d'hydrogène atomique dans le plasma $H_2/CH_4/CO_2$. Enfin, dans la dernière partie, les méthodes de détermination des paramètres électroniques du plasma $H_2/CH_4/CO_2$ tels que la fonction de distribution en énergie, la température et la densité des électrons à l'aide d'une sonde de Langmuir sont présentées. Le montage expérimental ainsi que le principe des mesures sont également décrits.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude du plasma via les différents diagnostics précités. Il est subdivisé en deux grandes parties.

Dans la première partie, nous présentons les résultats des investigations menées dans la décharge $H_2/CH_4/CO_2/N_2$ en utilisant la spectroscopie optique d'émission et la spectroscopie d'absorption laser. Après avoir identifié les différentes espèces présentes dans la décharge $H_2/CH_4/CO_2/N_2$, leur température et leur densité sont déterminées en fonction de la pression et du taux d'azote. Les tendances ainsi obtenues sont analysées et discutées. Ensuite, les différents processus chimiques qui peuvent se produire dans la phase gazeuse et le rôle des espèces azotées dans la croissance des films de DNC sont discutés.

La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à la détermination des paramètres électroniques de la décharge matricielle $H_2/CH_4/CO_2$, densité et température des électrons notamment, et de la densité d'hydrogène atomique. L'influence des paramètres du procédé, puissance micro-onde, pression et distance axiale et radiale, sur les mesures de température et de densité électroniques par sonde de Langmuir est présentée. Ensuite nous présentons les températures électroniques mesurées par spectroscopie d'émission. Enfin, la variation de la densité d'hydrogène atomique en fonction des paramètres de dépôt est discutée.

Nous terminons par une conclusion qui résume les principaux résultats décrits dans le manuscrit et dégage les perspectives de notre travail.

Chapitre I : Etat de l'art

Ce chapitre a pour but de dresser un bref état de l'art sur la croissance des films de diamant et de poser le contexte du sujet de thèse. Nous évoquerons dans un premier temps les différentes propriétés et applications du diamant ainsi que les méthodes les plus connues permettant sa synthèse. Ensuite, les mécanismes de croissance des films de diamant nanocristallin ainsi que les différentes étapes depuis la germination jusqu'à la formation d'un film continu seront détaillés. Les enjeux de la croissance du diamant nanocristallin à basse température et un état de l'art sur les systèmes existant et leurs spécificités seront donnés. Finalement, les objectifs de notre étude seront présentés.

I.1 Le carbone sous forme diamant : propriétés et applications

Le carbone constitue l'élément caméléon du tableau périodique. Il se distingue des autres éléments du tableau par la variété de ses formes cristallines : graphite, graphène, diamant, nanotubes de carbone, fullerènes... Ceci est directement lié à sa configuration électronique à l'état fondamental et ses états d'hybridation (sp , sp^2 et sp^3). La forme thermodynamiquement stable du carbone à pression et température ambiantes est le graphite. Sous cette forme, le carbone est hybridé sp^2 , ce qui lui confère une conductivité métallique. A la différence du graphite, le diamant est thermodynamiquement métastable et composé d'atomes de carbone agencé de manière tétraédrique dont les orbitales sont dans un état d'hybridation sp^3 [8].

La structure diamant peut être représentée cristallographiquement par deux structures cubiques faces centrées interpénétrées (Figure I. 1a) dont la distance entre deux atomes voisins est de 1.54 Å. Cette structure est très dense ; le diamant contient 1.76×10^{23} at.cm⁻³.

Le plan constitué par l'une des faces du cube est (100), le plan formé en reliant deux côtés opposés d'un cube est le plan (110) et celui qui contient le triangle formé par les diagonales de trois des faces du cube est le plan (111) (Figure I. 1b).

Cette structure apporte au diamant de nombreuses propriétés extrêmes (Tableau I.1) qui sont détaillées ci-dessous. L'ensemble de ces propriétés font de lui le candidat idéal pour diverses applications industrielles relevant des domaines de l'optique, de l'électronique, de la mécanique, de la thermique et du biomédical.

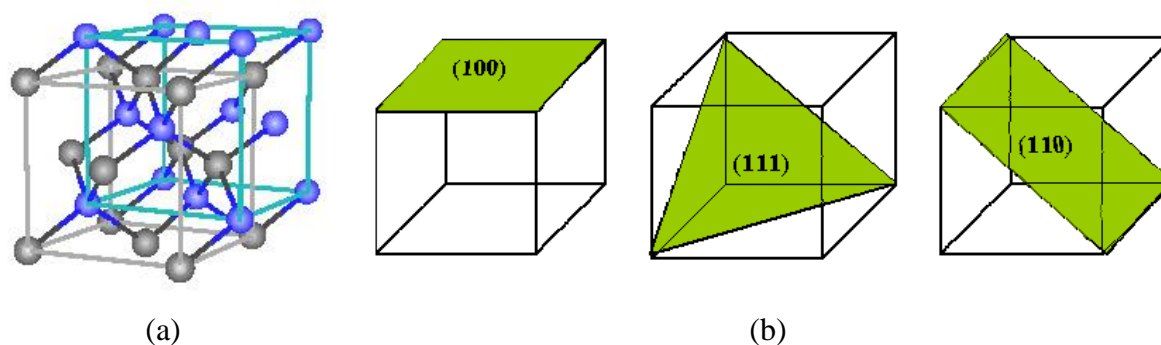


Figure I. 1 : (a) Représentation cristallographique de la structure diamant, (b) représentation des différents plans dans une structure cubique (100), (111) et (110) [9].

Tableau I. 1 : Principales propriétés mécaniques, thermiques, optiques et électroniques reportées pour des cristaux de diamant naturel pur [1]

| Propriétés | Valeurs | Unités |
|---|-------------------------------------|---|
| Densité | 3520 | kg.m ⁻³ |
| Module d'Young | 1050 – 1200 | GPa |
| Coefficient de Poisson | 0.1 – 0.21 | |
| Dureté Knoop | 10000 | kg.mm ⁻² |
| Coefficient de friction | 0.03 | |
| Vitesse du son | 20000 | m.s ⁻¹ |
| Coefficient d'expansion thermique | 1.5 – 4.8 | m.K ⁻¹ |
| Conductivité thermique | 2500 | W.m ⁻¹ .K ⁻¹ |
| Température de fusion | 4000 | °C |
| Indice de réfraction optique à 632 nm | 2.42 | |
| Coefficient d'absorption optique à 632 nm | 10 ⁻⁴ | |
| Constante diélectrique | 5.70 | |
| Transparence (> 60 %) | 225 - 20000 | nm |
| Largeur de bande interdite | 5.45 | eV |
| Champ de claquage | 10 ⁶ - 10 ⁷ | V.cm ⁻¹ |
| Résistivité | 10 ¹³ - 10 ¹⁶ | Ω.cm ⁻¹ |
| Mobilité des électrons | 3800 | cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ |
| Mobilité des trous | 4500 | cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ |

I.1.1 Propriétés et applications mécaniques

La forte densité de liaisons covalentes dans le diamant lui offre des propriétés mécaniques uniques comme une extrême dureté associée à une résistance mécanique élevée et un faible coefficient de friction (Tableau I.1). Ces propriétés procurent ainsi au diamant l'avantage d'être utilisé dans plusieurs applications : outils de coupe, usinage à sec, applications tribologiques et mécaniques. Il est en effet très utilisé pour les revêtements des outils de coupe de matériaux composites, d'alliages non-ferreux [10]. En usinage à sec, il est utilisé comme substitut aux liquides de refroidissement des pièces à usiner afin d'éviter le collage de ces dernières avec les outils de coupe [11]. Son module d'Young, qui est le plus élevé de tous les matériaux le rend très résistant à la fracture et conduit à des fréquences de résonance très élevées. De ce fait, le diamant est employé dans les applications impliquant des microsystèmes électromécaniques (MEMS «MicroElectro Mechanical Systems»)[12, 13].

Une autre conséquence des propriétés mécaniques du diamant est la vitesse du son très élevée, la plus élevée de tous les matériaux, qui peut être mise à profit pour le développement de dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) [3], d'oscillateurs micromécaniques [14] et de diaphragmes dans les haut-parleurs [15].

I.1.2 Propriétés et applications électriques

Le diamant est un semi-conducteur à large bande interdite (5.45 eV) caractérisé par une grande tension de claquage et une grande mobilité des électrons. Il est intrinsèquement isolant mais peut devenir métallique et supraconducteur lorsqu'il est dopé. Ce dopage peut être de type n ou p et est obtenu par la substitution d'un atome de carbone par un atome respectivement donneur ou accepteur. Le dopage de type n est effectuée par l'incorporation d'éléments comme le phosphore ou l'azote [16] mais à l'heure actuelle le phosphore se présente comme le seul donneur substitutionnel efficace. Le dopage de type p du diamant est quant à lui réalisé par l'ajout de bore. L'ensemble de ces caractéristiques font du diamant un candidat idéal pour la réalisation de composants électroniques pour des applications en électronique de puissance ou radiofréquences [17]. Plusieurs dispositifs électroniques ont été en effet développés tels que les diodes haute température [16, 18], détecteurs à rayonnement [19] et transistors [20].

I.1.3 Propriétés et applications thermiques

Le diamant possède aussi une excellente conduction thermique et un faible coefficient de dilatation thermique. Ces propriétés remarquables en font un matériau idéal pour les dissipateurs thermiques. En effet, dans le domaine de l'électronique de puissance, les dispositifs souffrent d'importants problèmes de refroidissement car des quantités importantes de chaleur sont produites sur de petites surfaces. Cela entraîne souvent leur détérioration et la baisse de leurs performances. Le diamant peut donc être placé entre le circuit et le système de refroidissement afin d'augmenter l'efficacité de refroidissement. Celui-ci a déjà montré son efficacité dans l'évacuation de la chaleur de transistors à effet de champ fonctionnant à haute puissance à base d'hétérostructures en AlGa_N/Ga_N [21, 22].

I.1.4 Propriétés et applications optiques

La transparence du diamant sur une large bande spectrale combinée à ses excellentes propriétés thermiques fait de lui un matériau de choix pour les fenêtres optiques [23]. Il est en effet mis à profit pour la réalisation de fenêtres pour les lasers CO₂ de haute puissance émettant dans l'infrarouge [24]. Comme il est également très peu absorbant dans le domaine des fréquences micro-ondes et des rayons X, il est utilisé afin de remplacer les fenêtres de transmission du rayonnement X synchrotron en béryllium. Grâce à son indice de réfraction élevé combiné à ses propriétés mécaniques, des micro-membranes en diamant nanocristallin et polycristallin ont été réalisées pour des applications utilisant des micro-lentilles pouvant être utilisées sur une très large gamme de longueurs d'ondes [25].

I.1.5 Propriétés et applications chimiques et électrochimiques

Dans le domaine de l'électrochimie, le diamant s'est révélé être un matériau unique. La grande inertie chimique du diamant le rend extrêmement résistant à l'oxydation et à l'attaque des acides, même à des températures élevées. Lorsque le diamant est lourdement dopé au bore, il possède un comportement métallique, et peut servir d'électrode pour l'électrochimie. Des électrodes de diamant dopé au bore ont été d'ailleurs utilisées avec succès dans l'électroanalyse d'espèces dissoutes dans des solutions [26]. Des biocapteurs et des capteurs chimiques, réalisés à partir de réseau de microélectrodes de diamant, ont été également développés [27, 28].

Au travers de l'étude de l'électrolyse d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (H₂SO₄), un très faible courant de fond ainsi qu'une large fenêtre électrochimique de 3.5 V ont été démontrés [29]. Cela le rend très intéressant pour le développement des biocapteurs.

L'inertie chimique et la biocompatibilité du diamant, conjuguées avec ses bonnes propriétés mécaniques, permettent d'envisager son utilisation pour des applications *in-vivo*.

I.2 Synthèse du diamant

I.2.1 Principe

Il existe deux possibilités pour synthétiser le diamant selon le diagramme de phase pression-température du carbone établi par F.P. Bundy [2] et donné en Figure I. 2.

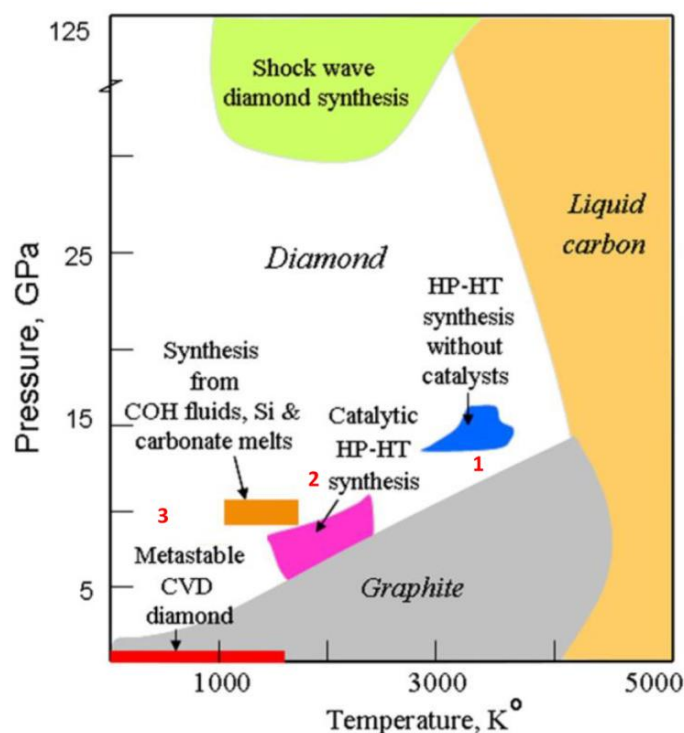


Figure I. 2 : Diagramme de phase pression-température du carbone [30]

Les zones 1 et 2 représentées sur ce diagramme correspondent aux conditions thermodynamiques les plus stables à haute pression et haute température (HPHT) dans lesquelles il est possible de transformer le graphite en diamant. La zone 3 correspond à des conditions thermodynamiques métastables dans lesquelles le diamant peut se former sous une pression très réduite (quelques dizaines à quelques centaines de mbar). Ce procédé appelé dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapour Deposition) consiste à synthétiser le diamant à partir de réactions chimiques en phase vapeur. Le diamant peut être donc synthétisé de diverses manières, mais les caractéristiques du matériau obtenu peuvent fortement varier d'une méthode à l'autre, notamment sa pureté et sa qualité cristalline.

I.2.2 Synthèse par HPHT

Le principe de la fabrication du diamant synthétique sous HPHT repose sur la conversion du graphite en diamant pour des conditions similaires à celles naturellement existantes lors de sa production dans la croûte terrestre. Les températures utilisées dans ce procédé sont comprises entre 2000 et 4000 K et les pressions entre 5 à 15 GPa ; des conditions extrêmes. Il est néanmoins possible d'abaisser ces conditions en réalisant la transformation dans un solvant métallique tel que le fer ou le nickel qui ont la propriété de solubiliser fortement le carbone, puis de porter ce mélange à des conditions de pression et de température correspondant au domaine de stabilité du diamant (cf. zone 2 Figure I. 2) par l'utilisation d'une presse hydraulique. Récemment, des cristaux de pratiquement 60 carats ont été réalisés par cette technique [31]. Toutefois, cette technique fournit généralement des échantillons de petites tailles (quelques millimètres), avec un fort taux d'impuretés qui sont majoritairement de l'azote mais aussi du Fe et du Ni liés aux catalyseurs utilisés, ce qui limite fortement leurs propriétés. Celle-ci présente également l'inconvénient de nécessiter un fort apport énergétique pour atteindre les températures et les pressions requises pour transformer le graphite en diamant. Enfin ce procédé ne permet pas de réaliser des revêtements, ce qui restreint l'application du diamant HPHT aux aspects mécaniques principalement, tels que le découpage, l'usinage ou le polissage.

Aujourd'hui, la méthode la plus utilisée est la méthode CVD car elle peut être réalisée en laboratoire dans des conditions de pression et de température beaucoup plus faibles et permet la formation du diamant sous forme de couches plus ou moins épaisses qui peuvent être mises à profit dans bon nombre d'applications.

I.2.3 Synthèse par CVD

Contrairement au diamant HPHT, la synthèse du diamant CVD est réalisée hors de sa zone de stabilité, à des pressions inférieures à la pression atmosphérique et à des températures relativement basses (< 1000 °C). La technique CVD consiste à injecter un mélange de gaz contenant une source de carbone (hydrocarbures tels que méthane, acétylène, cétones ou alcools) et de l'hydrogène moléculaire dans un réacteur puis l'activer par une source d'énergie extérieure. Il existe plusieurs techniques CVD selon la nature de la source d'énergie utilisée. Les critères utilisés généralement pour juger de l'efficacité d'une méthode sont la vitesse de dépôt, la dimension de la surface traitée, la qualité des films déposés (épitaxie, structure, pureté), le coût et la complexité du système de dépôt. La plus classique est l'activation thermique qui est généralement réalisée en utilisant un filament de tungstène chauffé à haute

température (>2000 °C) [32]. Cette technique, appelée « Hot Filament Chemical Vapor Deposition, (HFCVD) », permet de réaliser des dépôts homogènes sur des substrats complexes et potentiellement de grandes dimensions. Cependant, elle entraîne parfois de faibles vitesses de croissance et surtout des contaminations du film de diamant par les résidus métalliques issus des filaments. Un autre moyen qui permet d'activer la phase gazeuse est l'utilisation d'un plasma qui peut être généré par Radiofréquence (RF) [33], courant direct (DC) [34] ou par micro-ondes (Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition, MPACVD) [35]. L'assistance de la CVD par plasma offre également la possibilité de déposer à température plus faible et de modifier sélectivement les propriétés des films en changeant les conditions de dépôt. La Figure I. 3 illustre les réacteurs CVD les plus utilisées. Le moyen le plus répandu pour transférer de l'énergie à la phase gazeuse reste l'activation électromagnétique micro-onde à 2.45 GHz. Cette dernière méthode est celle utilisée dans le cadre de nos travaux de thèse.

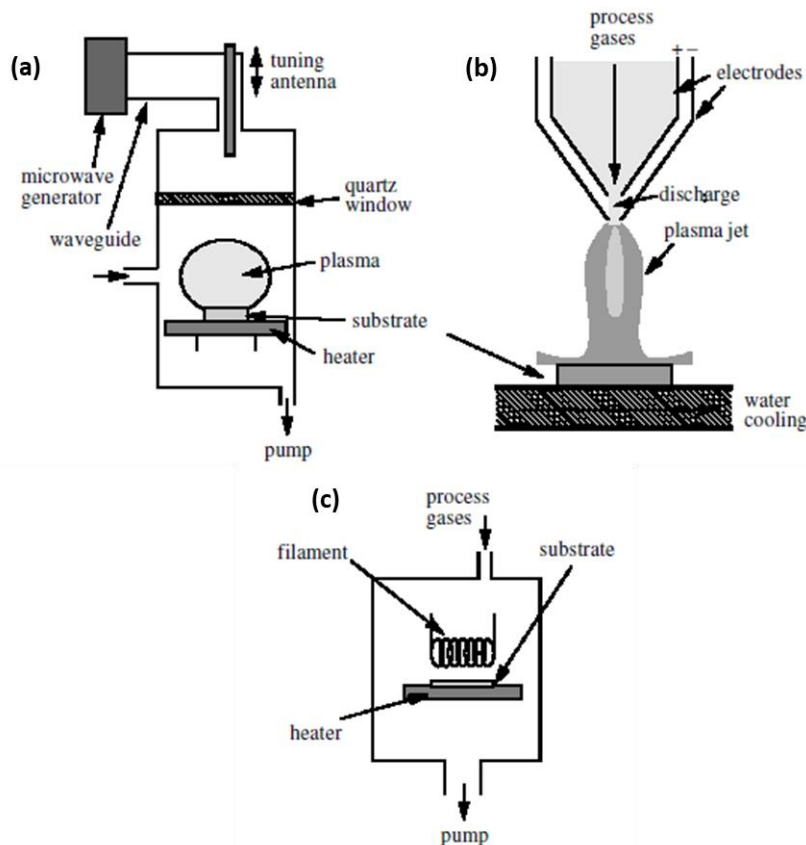


Figure I. 3 : Exemples de réacteurs CVD basse pression [36]. (a) Réacteur à plasma micro-onde, (b) réacteur à torche plasma d'arc à courant continu (dc) et (c) réacteur à filament chaud

I.2.3.1 Les trois formes du diamant CVD

Selon la nature du substrat et du mélange gazeux utilisés lors de la croissance, la synthèse CVD permet d'obtenir différentes formes de diamant qui se distinguent par leurs microstructures et leurs modes de croissance.

Le diamant monocristallin

Le diamant monocristallin (DMC) de synthèse est déposé sur un substrat en diamant qui peut être un diamant naturel ou un diamant synthétisé par HPHT. Sa croissance est donc homoépitaxiale [37, 38], c'est-à-dire que le dépôt est de même nature que le substrat (Figure I. 4 (a)). Cela lui procure une grande pureté et une absence de joint de grains. Toutefois, les substrats de diamant disponibles à l'heure actuelle ont des surfaces variant de 3x3 mm² à 5x5 mm². La taille des films de diamant monocristallin est donc limitée par la taille des substrats disponibles. Plusieurs méthodes ont été initiées pour augmenter la taille des substrats de diamant monocristallin, comme la technique du diamant mosaïque qui consiste à utiliser plusieurs substrats de diamant monocristallin, de les rapprocher puis d'effectuer une croissance CVD sur cet ensemble [39]. Les discontinuités qui se forment aux interfaces entre les substrats entraînent, toutefois, l'apparition de différents défauts structuraux tels que des dislocations qu'il est nécessaire d'éliminer pour atteindre les propriétés recherchées, notamment les propriétés électroniques.

Le diamant polycristallin

La croissance CVD peut également s'effectuer sur un substrat différent du diamant monocristallin tel que le silicium, sans modifier le mélange gazeux utilisé. Le diamant ainsi synthétisé est polycristallin (DPC) ou nanocristallin (DNC). Contrairement à la croissance homoépitaxiale, il faut amorcer la croissance par la formation des premiers cristaux de diamant. La croissance des films de diamant polycristallin est colonnaire (Figure I. 4 (b)), elle se fait par évolution sélective des cristallites aléatoirement orientées ce qui mène à l'apparition d'un axe de fibre (texture) lorsque le film s'épaissit [40]. Le principal avantage de ce mode de croissance est qu'il permet de revêtir des substrats de grande taille (jusqu'à une dizaine de centimètres de diamètre). Cependant, celui-ci présente des joints de grains incorporant des impuretés et une très grande rugosité de surface, qui augmente avec l'épaisseur, ce qui nécessite une étape de polissage pour certaines applications.

Le diamant nanocristallin

Contrairement au diamant polycristallin, le diamant nanocristallin présente une faible rugosité de surface indépendante de l'épaisseur du film déposé et une taille nanométrique des grains. En effet, la croissance n'est plus colonnaire, elle se fait par germination secondaire ce qui permet d'obtenir des cristaux nanométriques [41] (Figure I. 4 (c)). Pour obtenir ce mode de croissance particulier il est nécessaire de modifier le mélange gazeux. Cette microstructure fera l'objet de notre étude car elle présente de nombreux avantages notamment pour les applications biomédicales.

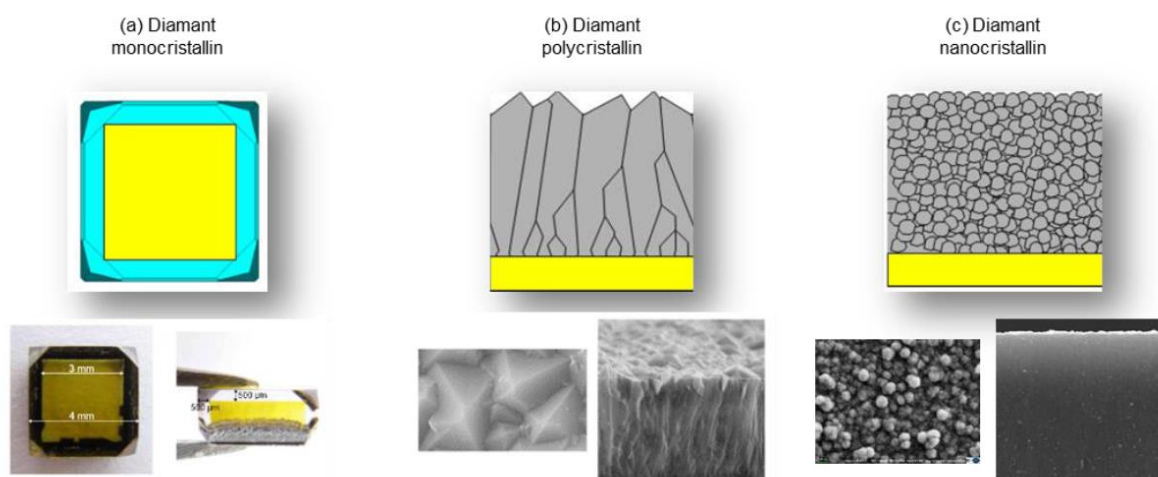


Figure I. 4 : Différentes formes de films de diamant CVD : (a) monocristallin, (b) polycristallin et (c) nanocristallin [7]

I.2.3.2 Synthèse par MPACVD

I.2.3.2.1 Principe

La formation du plasma dans un réacteur micro-onde résulte de l'accélération des électrons libres du gaz plasmagène sous l'effet du champ électromagnétique. Ces électrons vont alors acquérir une énergie assez importante qu'ils transfèrent en partie lors des collisions avec les molécules du gaz plasmagène. Ces collisions peuvent en particulier conduire à un échauffement du gaz plasmagène et à l'excitation des modes internes des espèces, surtout vibrationnels et électroniques. Elles induisent également des phénomènes d'ionisation et de dissociation qui permettent d'entretenir la décharge et conduisent à l'apparition de nouvelles espèces qui vont à leur tour entrer en collisions avec les électrons. Des collisions entre les espèces lourdes ont aussi lieu et mènent à des processus chimiques et de redistribution d'énergie sur les différents modes d'excitation. Ainsi, le milieu formé contient des électrons et

des espèces lourdes qui peuvent être électriquement neutres, *i.e.* molécules, atomes et radicaux, ou chargées. Parallèlement à ces processus collisionnels, on assiste à des phénomènes de transport d'espèces et d'énergie qui permettent en particulier d'amener l'ensemble des espèces du plasma à l'interface plasma-substrat. Certaines espèces vont alors participer à la croissance des films de diamant. La Figure I. 5 présente de manière schématique le processus d'activation du mélange $H_2-CH_4-CO_2$ utilisé dans le cadre de ce travail de thèse, ainsi que les espèces qui peuvent être produites, une petite proportion de celles-ci étant dans un état excité. Pendant la croissance du diamant, d'autres phases carbonées telles que des phases graphitiques ou amorphes (carbone amorphe (a-C), carbone amorphe hydrogéné (a-C:H), diamond like carbon (DLC)) croissent simultanément. Par conséquent, le mélange gazeux ainsi utilisé doit comporter à la fois des espèces carbonées nécessaires à la formation de diamant et des espèces qui permettront de graver préférentiellement le graphite et le carbone amorphe par rapport au diamant.

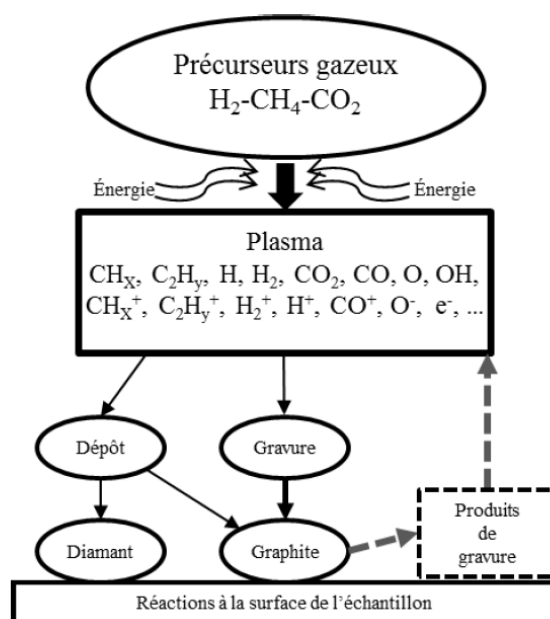


Figure I. 5 : Représentation schématique de la synthèse de diamant en mélange $H_2-CH_4-CO_2$. Les espèces présentes au sein du plasma sont en partie dans un état excité [7].

I.2.3.2.2 Espèces de croissance et de gravure

Le mélange gazeux CH_4/H_2 est le plus couramment utilisé pour la croissance de films de diamant CVD. Chaque composé dans le mélange a son utilité. Les molécules carbonées, en faibles proportions, sont les sources de carbones nécessaires à l'empilement du diamant. Dans la plupart des travaux, le radical CH_3 est reconnu comme étant l'espèce qui est à l'origine des atomes de carbone formant la maille du diamant [42]. D'autres procédés peuvent faire

intervenir plutôt des atomes de carbone, des molécules d'acétylène voire des radicaux C_xH_y autres que le CH_3 [43, 44]. Toutefois, il a été montré que la concentration de CH_4 , doit être limitée à de faibles concentrations pour ne pas induire l'apparition de phases sp^2 indésirables localisées au niveau des joints de grains.

L'hydrogène atomique formé dans le milieu réactionnel joue un rôle important dans l'élimination des phases graphitiques thermodynamiquement plus stables que le diamant. En effet, des travaux ont montré que la gravure par l'hydrogène atomique est très efficace, typiquement mille fois plus rapide pour le graphite et 10 fois supérieure pour le carbone amorphe que pour le diamant [45]. En plus de sa participation à la dissociation en volume des espèces carbonées, l'hydrogène atomique joue un rôle multiple pendant la croissance du diamant [46, 47] : (i) il grave préférentiellement les phases non-diamant (graphite, carbone amorphe) ; (ii) il stabilise la surface de diamant en croissance en saturant ses liaisons pendantes. Des sites de croissance de type sp^3 plutôt que sp^2 sont alors formés et participent à l'élaboration du squelette carboné du diamant ; (iii) il génère des sites vacants à la surface du diamant en croissance [48] et (iv) il empêche, tout comme l'hydrogène moléculaire à haute température, la formation d'hydrocarbures polycycliques aromatiques, tel que le benzène, supposés être des précurseurs de la formation des phases graphitiques.

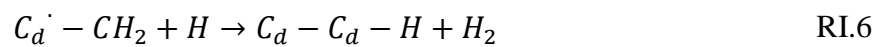
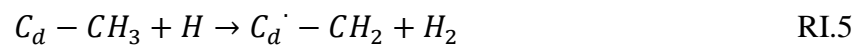
Afin d'empêcher la graphitisation du film et le dépôt de carbone amorphe et rendre la gravure par l'hydrogène atomique plus efficace, la surface de croissance doit être maintenue à des températures généralement supérieures à $800^\circ C$, ce qui limite les substrats pouvant être traités. Beaucoup de recherches ont été engagées pour abaisser la température de croissance et deux stratégies ont vu le jour. La première est basée sur le changement de la configuration du système de dépôt MPACVD et la seconde sur l'utilisation de mélange gazeux à base de CO_2 ou d'halogènes [49]. En effet, il a été montré que l'ajout de CO_2 au mélange gazeux conventionnel H_2/CH_4 favorise la formation des espèces oxygénées comme O, CO et OH qui permettent la gravure préférentielle des phases sp^2 au profit des phases sp^3 et une meilleure capacité d'abstraction de l'hydrogène de la surface du diamant que l'hydrogène atomique [49]. Ces espèces de gravure peuvent donc jouer le rôle dévolu jusqu'ici à l'atome d'hydrogène qui est de supprimer le développement de phase carbone non-diamant dans les films de diamant. Les travaux portant sur la définition du rôle de l'oxygène atomique dans la croissance du diamant ont montré que celui-ci : (i) conduit à une meilleure gravure des films carbonés, et en particulier des phases non-diamant [50], (ii) améliore l'abstraction de

l'hydrogène atomique de surface en croissance [51], (iii) augmente la concentration en hydrogène atomique dans le plasma [52] et (iv) favorise la formation de radicaux OH, qui gravent les phases carbonées non-diamant à une vitesse comparable à la croissance du diamant [53].

I.2.4 Mécanismes de croissance

I.2.4.1 Modèle de Goodwin

Comme évoqué précédemment, dans le mélange gazeux H_2/CH_4 , les principales espèces réactives sont l'hydrogène atomique et le radical méthyle. Le schéma réactionnel conduisant à la croissance du diamant qui met en jeu ces espèces, proposé par Goodwin *et al.* [42] (équation (RI.1) à (RI.6)), est le suivant :



Au cours de la croissance, en raison de la forte proportion d'hydrogène dans le mélange gazeux, la surface de diamant est quasiment saturée en atomes d'hydrogène et le nombre de sites où les radicaux méthyles peuvent s'adsorber est très faible. Lorsqu'un atome d'hydrogène de la phase gazeuse se lie avec un atome d'hydrogène de la surface pour former H_2 , il crée un site réactif sur la surface C_d (étape (1), réaction (RI.1)). Ce dernier a une grande probabilité d'être neutralisé par un hydrogène atomique et de retourner à son état initial (RI.2), mais il peut aussi arriver qu'un radical méthyle s'y recombiné, conduisant à un CH_3 chimisorbé $C_d - CH_3$ (étape 3, réaction (RI.3)). Ce processus d'abstraction d'un H et d'absorption de méthyle peut alors se produire sur un site adjacent au méthyle attaché (étape 3 et 4). Un autre processus d'abstraction d'un H sur l'un des groupes CH_3 chimisorbés crée un radical CH_2 (étape 5, réaction (RI.5)) qui réagit avec l'autre groupe carboné à proximité (étape 6, réaction (RI.6)) pour ainsi compléter la structure, en verrouillant les deux atomes de carbone dans le réseau de diamant (étape 7). Ceci constitue le schéma de croissance par addition successive d'atomes de carbone au réseau de diamant existant immergé dans un plasma contenant des espèces CH_3 et H (Figure I. 6).

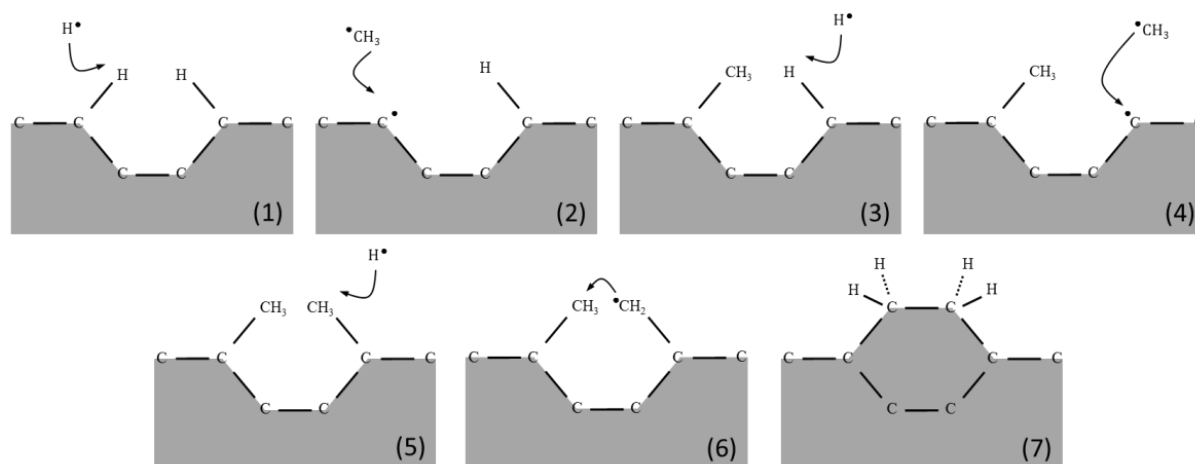


Figure I. 6 : Représentation simplifiée du processus de croissance [36]

Le mécanisme de croissance décrit dans cette partie, ainsi que les réactions chimiques menant au développement des cristaux de diamant dans les trois dimensions, s'appliquent aussi bien au diamant mono-, poly- et nanocristallin. Dans ce dernier cas, la formation du diamant s'effectue par un processus de germination-croissance, détaillée dans les paragraphes suivants.

I.2.4.2 Croissance des films de diamant nanocristallin

En raison de l'énergie de surface élevée du diamant par rapport à celle du substrat, la formation des cristaux de diamant sur des substrats non-diamant a lieu selon le mode Volmer-Weber, c'est-à-dire sous forme d'îlots tridimensionnels [54, 55]. Cette croissance se déroule généralement en plusieurs étapes : incubation, germination ponctuelle sur la surface et croissance tridimensionnelle du germe stable. Lorsque la densité de cristaux est suffisamment élevée à la surface du substrat, les cristallites de diamant grossissent jusqu'à coalescer entre-elles pour former un film continu. Ainsi, le processus de synthèse comprend deux grandes étapes : la germination (nucléation) et la croissance. La défaillance d'une de ces étapes peut entraîner une hétérogénéité et une mauvaise qualité des films.

I.2.4.2.1 Germination

La nucléation est l'une des étapes-clefs de la synthèse car elle permet d'amorcer la croissance. Les paramètres importants de cette étape sont le temps d'incubation, c'est-à-dire de l'apparition de germes, et la densité de germes qui dépendent fortement de la nature et de l'état de surface du substrat à traiter. Plusieurs méthodes de prétraitement *ex situ* ont été

développées afin de favoriser la nucléation du diamant à la surface des substrats et de permettre ainsi une coalescence rapide des cristaux : germination par abrasion et par ensemencement de poudres nanométriques. La méthode qui a été utilisée dans le cadre de ce travail de thèse est la méthode par ensemencement de poudres nanométriques. Celle-ci est décrite en détails dans le chapitre II, quant à la méthode par abrasion, elle est brièvement décrite ci-après.

Germination par abrasion

Cette étape consiste à rayer le substrat avec des poudres abrasives de façon à créer des défauts de surface qui sont susceptibles de servir de sites pour la germination du diamant. L'abrasif peut être de la poudre de nitrure de bore cubique, du carbure de silicium, du carbure de bore ou encore d'alumine par exemple. Les meilleurs résultats ont cependant été obtenus avec de la poudre de diamant. La création des sites de nucléation peut se faire par « scratching » en frottant les substrats avec de la pâte diamanté ou bien par abrasion ultrasonique en présence de poudre de diamant d'une granulométrie de quelques dizaines de μm en suspension dans l'éthanol où l'ensemble est placé dans un bain à ultrasons durant un temps de traitement de l'ordre d'une heure. Dans ce dernier cas en effet, aux sites issus du traitement mécanique s'ajoutent ceux provenant de la présence de grains de diamant résiduels (phénomène d'ensemencement). A la fin du prétraitement, le substrat est rincé à l'eau, puis à l'éthanol, et est finalement séché sous un flux d'air comprimé. Cette technique permet d'obtenir des densités de nucléation de 10^7 à 10^{10} cm^{-2} [56]. Cependant avec cette technique, il est difficile d'obtenir une densité de germination parfaitement homogène et reproductible. De plus, celle conduit à une dégradation du substrat et ne peut pas être mise en œuvre dans tous les cas de figure.

I.2.4.2.2 Croissance

Les mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration des films de DNC impliquent la renucléation continue, ou la germination secondaire. La germination secondaire engendre le fait que de nouvelles cristallites vont sans cesse se former au cours de la croissance interrompant ainsi le développement individuel du cristal sous-jacent. La croissance n'est donc plus colonnaire comme celle décrite dans le cas du DPC. La formation de sites de nucléation à la surface des grains en croissance sont nécessaires au développement d'une nouvelle cristallite. Différents phénomènes peuvent ainsi conduire à la création d'un nouveau site de germination :

- (i) Le dépôt de matériaux carbonés sp^2 cristallins comme le graphite et amorphes comme le carbone amorphe et le dépôt du trans-polyacétylène (TPA)[41, 57] ;
- (ii) La formation de domaines cristallins maclés sur les plans cristallins entraînée par la présence de défauts lors de la croissance [58].
- (iii) La présence d'un défaut à la surface d'un grain de diamant, créé par un évènement interrompant la croissance normale d'une cristallite [59, 60]. Cela conduit au développement d'un grain dont la direction de croissance et/ou la morphologie peuvent être différentes du grain sous-jacent.

Plusieurs phénomènes pourraient être à l'origine de l'interruption de la croissance normale d'une cristallite :

(a) Si le nombre de sites ouverts (liaisons pendantes) devient trop élevé, deux sites ouverts peuvent être formés l'un à côté de l'autre et il peut y avoir une restructuration de la surface qui brise la symétrie du réseau cristallin ce qui pourrait créer un site de renucléation [60].

(b) Si une molécule contenant deux atomes de carbone comme C_2 ou C_2H venait à s'incorporer à la place d'une espèce de croissance (CH_x ($x = 0, 1, 2, 3$)) alors la croissance « normale » d'un grain en serait modifiée et le développement d'une nouvelle cristallite avec une orientation de croissance préférentielle se produirait [60].

Une forte occurrence des phénomènes de renucléation évoqués précédemment mène à une diminution de la taille des grains qui compose le film de diamant et lui confère son caractère nanocristallin. Ainsi les couches sont composées d'un grand nombre d'interfaces intergranulaires (ou joints de grains) contenant ou non des phases carbonées non-diamant amorphes ou cristallines participant à la modification des propriétés des films de DNC. La maîtrise des conditions expérimentales de dépôt du DNC conduit au contrôle de la nature et de la quantité de ces joints de grains et permet d'obtenir des films avec certaines propriétés se rapprochant de celles du diamant polycristallin.

I.2.5 Synthèse à basse température

Pendant longtemps, les films de DNC ont été synthétisés par des procédés MPACVD utilisant des mélanges de gaz Ar/CH_4 , $Ar/H_2/CH_4$ et H_2/CH_4 dans des systèmes à cavité résonnante à une température de substrat supérieure à 800 °C [4, 5, 61]. Ce type de procédés est donc limité en termes de surface déposée et de substrats pouvant être traités.

La croissance du DNC à basse température permettrait ainsi de contourner les limitations de la CVD micro-onde classique et permettrait d'envisager de nouvelles perspectives quant aux applications des films de diamant, notamment en rendant possible le traitement de substrats non-conventionnels tels que certains polymères ou des matériaux piézoélectriques.

Comme évoqué précédemment, l'une des stratégies adoptée pour abaisser la température de dépôt est basée sur le changement de la configuration du système de dépôt MPACVD. C'est pourquoi, depuis une bonne dizaine d'année, de nouveaux réacteurs de dépôt fonctionnant avec un mélange $H_2/CH_4/CO_2$ ont été conçus pour permettre la synthèse de films de DNC sur de grandes surfaces, à des températures de surface relativement faibles, généralement inférieures à 400 °C, et l'exploration de nouveaux types de substrats. Une description de ces réacteurs est donnée ci-après.

I.2.5.1 Système micro-onde à antenne linéaire

Ce système a été mis en place en 2006 par l'équipe Japonaise de Masataka Hasegawa [62] et a permis la croissance de films de diamant à basse pression (1 mbar) et à basse température ($100 < T_s < 500^\circ C$) sur des substrats en Pyrex. Il est composé de deux groupes de huit antennes linéaires coaxiales alimentées par une puissance maximale de 20 kW qui est délivrée par deux générateurs micro-ondes fonctionnant à 2.45 GHz. Un schéma de ce système est présenté sur la Figure I. 7. Afin d'amorcer le plasma dans l'enceinte réactionnelle, l'onde se propage à travers des tubes en quartz entourant chaque antenne. La répartition uniforme de la puissance micro-onde injectée est assurée par un dispositif de réflexion de l'onde hyperfréquence mis en place sur chaque antenne. Le plasma généré est ainsi homogène et permet le traitement de grandes surfaces. La faible température de dépôt est obtenue à l'aide d'un système de refroidissement mis en place sur le porte substrat. Dans ces conditions, des films de DNC homogènes de bonne qualité ont été ainsi déposés sur des substrats en Pyrex de $30 \times 30 \text{ cm}^2$ de surface avec une vitesse de croissance de 50 nm.h^{-1} .

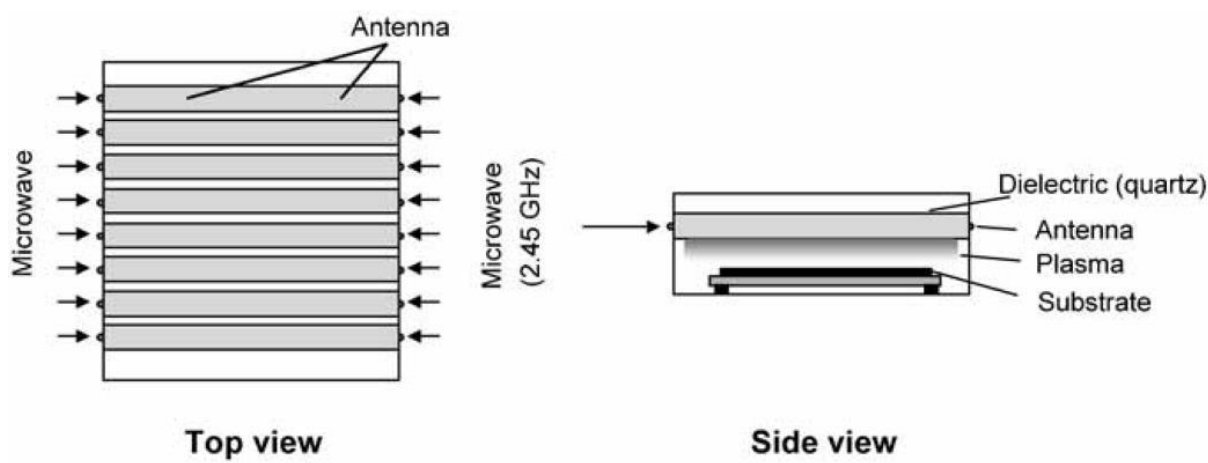


Figure I. 7 : Schéma du réacteur MPACVD à antennes linéaires

Fendrych *et al.* [63] ont également adopté le même système mais avec un nouveau type d'antenne linéaire, élaborée par « Leybold Optics Dresden GmbH » et en utilisant un générateur de plasma micro-onde pulsé dans le but d'améliorer la vitesse de croissance et d'élargir la surface déposée. Ce système est équipé de quatre paires d'antennes alimentées par deux générateurs micro-ondes qui délivrent 10 kW. Avec cette nouvelle configuration, des films de DNC ont été déposés à 450°C sur un disque de silicium de 6 pouces de diamètre avec une vitesse de croissance de 20 nm.h⁻¹. Ces dépôts ont été réalisés en utilisant un rapport cyclique de 50 %, une pression 1.5 mbar et un mélange gazeux contenant 5 % de CH₄ et 3 % de CO₂ dilué dans H₂. La vitesse de croissance obtenue ici reste toutefois relativement faible et la température de dépôt utilisée trop élevée pour certains substrats thermosensibles.

Enfin, en apportant quelques modifications au système à antennes linéaires, l'équipe d'Alexander Kromka a réussi à réaliser des dépôts de films de DNC à une plus basse température sur des substrats en silicium de 10 x 10 mm² de surface [49]. Ce système comporte deux antennes linéaires alimentées par deux générateurs micro-ondes fonctionnant en mode pulsé de 500 Hz de fréquence et délivrant une puissance maximum de 4.4 kW à chaque pulse [64]. Cette configuration permet de traiter de manière homogène de grande surface (20x30 cm²) et en diminuant la puissance micro-onde injectée à 1.2 kW, d'atteindre une température de dépôt de 250 °C. La vitesse de croissance des films de DNC déposés à cette température, à une pression de 0.1 mbar et dans un mélange gazeux composé de 2.5 % de CH₄, 10 % de CO₂ et 87.5 % de H₂ est de 3 nm.h⁻¹.

Celle-ci étant très faible, ce système ne remplit donc pas les conditions requises par les applications industrielles qui sont de limiter les temps de synthèse pour obtenir les épaisseurs nécessaires.

I.2.5.2 Système à plasma à ondes de surface

En 2009, un autre moyen d'injecter les micro-ondes dans le réacteur a été mis au point par la même équipe permettant d'élaborer des films de diamant sur de plus grandes surfaces [65]. La Figure I. 8 montre un schéma de ce système.

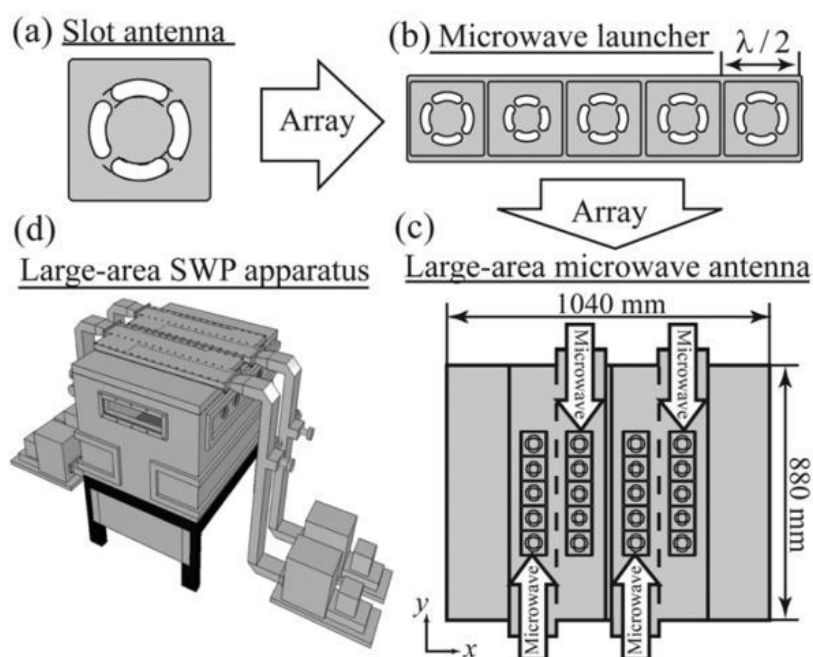


Figure I. 8 : Schéma (a) des fentes servant d'antenne (injecteur), (b) d'une ligne de 5 injecteurs, (c) de la configuration matricielle des injecteurs et (d) du réacteur de dépôt assisté par plasma à onde de surface

Il est équipé de 4 guides d'onde composées de 5 injecteurs sous forme de fentes. Chaque guide d'onde est relié à un générateur fonctionnant à 2.45 GHz et délivrant une puissance de 5 kW. Pour élargir la surface traitée, des fentes de tailles différentes ont été placées sur la face inférieure du chaque guide d'onde se trouvant au-dessus de fenêtres en quartz servant d'interface entre la chambre réactionnelle et le guide d'onde. Cela a permis d'obtenir une forte propagation radiale des micro-ondes et un plasma homogène sur 40 cm (Figure I. 9).

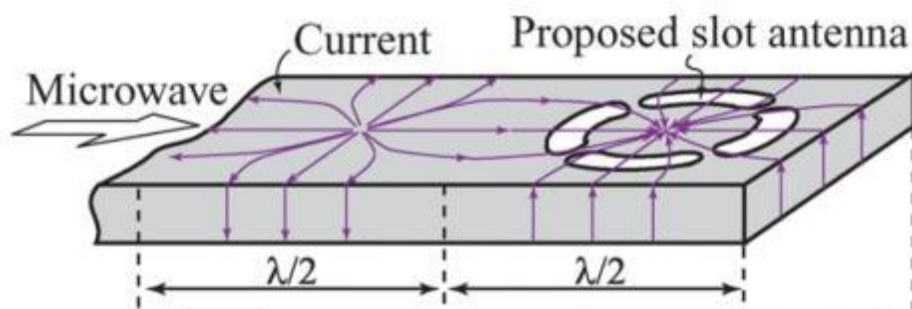


Figure I. 9 : Schéma du design des fentes sur le guide d'ondes

Ce nouveau système a permis de synthétiser des films de DNC homogènes à une température de 300°C et une pression de 0.05 mbar sur des substrats en Pyrex de plus grande taille (de 60x40 cm² de surface) avec une puissance totale de 20 kW et un mélange contenant 5 % de CH₄, 5 % de CO₂ et 90 % de H₂.

En utilisant un seul injecteur seulement au lieu de 5 et le même mélange gazeux que le réacteur multi-injecteurs, les films de DNC ont pu être déposés à une température plus basse de 80°C et avec une vitesse de croissance plus élevée de 90 nm.h⁻¹ sur des substrats en polysulfure de phénylène (PPS) d'une surface de 5x5 cm² [66].

Les réacteurs développés par l'équipe d'Hasegawa [66] permettent d'atteindre des vitesses de dépôt de près de 100 nm.h⁻¹ même pour des températures inférieures à 100 °C, et ce, sur des surfaces allant jusqu'à 60x40 cm². Cela est une réelle plus-value en vue d'applications industrielles. Cependant, les très fortes puissances injectées de 20 kW nécessitent, pour parvenir à déposer à des températures inférieures à 500 °C, l'utilisation d'un porte substrat refroidi. La difficulté d'obtenir une homogénéité satisfaisante de la température de la surface durant la croissance sur de larges substrats est un véritable obstacle pour élargir la surface de dépôt. De plus, les puissances micro-ondes injectées étant très importantes, le coût énergétique du procédé est très élevé.

I.2.5.3 Système micro-onde à antennes distribuées (DAA)

Ce système a été développé à la fin des années 2000 par un consortium français impliquant trois laboratoires (LPSC Grenoble, LIMHP Villetaneuse, CPAT Toulouse) dans le cadre du projet ANR « Plasmodie ». Un prototype de réacteur de dépôt de diamant à basse température a ainsi été conçu en 2009, sur la base des travaux réalisés lors de la thèse de L. Latrasse [67], en mettant en œuvre des sources plasmas micro-ondes ponctuelles en configuration

matricielle 4 x 4. Pour chaque source élémentaire, le plasma est produit à l'extrémité d'un applicateur coaxial implanté perpendiculairement au plan de la source bidimensionnelle. Comme les sources plasmas sont suffisamment rapprochées, et que la pression de travail est suffisamment faible, il est possible de générer à partir des 16 sources une nappe de plasma uniforme de 26 cm de longueur pouvant traiter des substrats circulaires allant jusqu'à 4 pouces. Il produit des conditions de dépôt très éloignées du procédé conventionnel, à basse pression (<1 mbar) et à une basse température du substrat (< 400 ° C) en utilisant un mélange gazeux H₂/CH₄/CO₂ et une puissance micro-onde maximale de 3 kW. Il a été utilisé avec succès pour déposer des films de DNC sur des wafers de silicium de 4 pouces avec une faible rugosité de surface (< 20 nm) et une faible granulométrie (< 20 nm), tout en conservant une bonne uniformité (~ 10%) à des vitesses de croissance allant jusqu'à 60nm/h [6].

Notons que (i) la puissance micro-onde nécessaire à l'élaboration des films est nettement inférieure à celle injectée dans les réacteurs de l'équipe d'Hasegawa ; (ii) qu'il n'est pas nécessaire de refroidir le porte échantillon pour atteindre des températures de surfaces de 400 °C, voire inférieures ; (iii) et que les vitesses de dépôt dans les conditions considérées sont supérieures d'un facteur 6 par rapport à celles reportées dans les travaux de l'équipe de Kromka.

I.2.5.4 Etat de l'art sur la croissance des films de DNC dans le réacteur Plasmodie

Le réacteur Plasmodie a été qualifié dans le cadre des travaux de thèse de B. Baudrillart, à travers des études paramétriques de croissance menées en fonction des variables du procédé (composition gazeuse, pression de travail, puissance micro-onde, température de croissance, position du substrat), ce qui a permis d'établir une cartographie de son fonctionnement en termes de vitesse de croissance, de microstructure, de pureté et d'uniformité [68]. Ces études ont également permis de mettre en relief plusieurs points : l'existence d'une compétition entre la quantité d'espèces de croissance et de gravure disponibles, plus élevée à forte pression, et leurs capacités à diffuser, limitées par les fortes pressions ; l'influence de la morphologie et de la taille des grains sur les caractéristiques électriques, en l'occurrence la résistance électrique des films de DNC ; la fiabilité des mesures des densités de nucléation obtenues en utilisant la technique d'interférométrie par réflectance laser combinée à un modèle optique [69] et enfin l'influence de la méthode de prétraitement du substrat sur les caractéristiques des films de DNC déposés.

La croissance de DNC à une température de surface aussi basse que 150°C a ainsi été démontrée avec des vitesses de croissance dans la gamme 10-100 nm.h⁻¹[70]. Cela a permis de réaliser des dépôts de films de DNC à basse température sur des substrats thermosensibles notamment le téflon. La capacité du réacteur à réaliser des dépôts de films de DNC sur d'autres substrats comme le nitrure de silicium (Si₃N₄) [71] et l'acier inoxydable avec une qualité comparable à celle obtenue sur le silicium a été également démontrée.

La décharge micro-onde a été étudiée dans ces conditions par spectroscopie infrarouge d'absorption laser et spectroscopie d'émission optique afin de déterminer la concentration d'espèces d'intérêt, telles que le radical méthyle, CH₃, et cinq autres molécules stables, CH₄, CO₂, CO, C₂H₂ et C₂H₆. En outre, le degré de dissociation des précurseurs gazeux a été estimée et la température du gaz a été mesurée dans une gamme allant de 100 à 600 °C, ce qui implique que la chimie de la décharge à basse pression est probablement gouvernée par des processus électroniques plutôt que des processus thermiques [72, 73]. L'ensemble de ces grandeurs a été comparé au procédé en réacteur à cavité résonnante fonctionnant à haute température [74].

Plusieurs problématiques scientifiques et technologiques ont été mises en évidence :

- Les films élaborés à des températures inférieures à 400 °C sont très peu adhérents sur le substrat, quelle que soit sa nature, car ces conditions sont défavorables à la formation de couches intermédiaires de conversion (carbure, ...) ou à la génération d'une topographie de surface, propices à l'accroche de la couche de diamant comme observé à plus haute température. L'épaisseur réalisable est donc limitée à moins d'1 µm sur silicium pour éviter toute délamination.
- Les vitesses obtenues dans les conditions de croissance sont relativement faibles (de l'ordre de quelques dizaines de nm.h⁻¹) et sont donc inférieures de plusieurs ordres de grandeurs aux vitesses de croissance de films de DNC élaborés à haute température en cavité résonnante qui peuvent aller jusqu'à plusieurs µm.h⁻¹, une amélioration de celle-ci est alors nécessaire.
- La chimie de la décharge étant vraisemblablement gouvernée par les électrons, il est impératif d'étudier les paramètres électroniques (densité et température) et d'approfondir la connaissance des caractéristiques physico-chimique de la décharge

afin d'accroître la compréhension du procédé, notamment des mécanismes réactionnels mis en jeu à très basse température, en vue de son optimisation.

I.3 Objectifs de la thèse

La finalité de ce travail de thèse, qui se situe dans la continuité des travaux de thèse de Benoit Baudrillart, est la compréhension et le contrôle du procédé de croissance de films de DNC à basse température en vue d'applications spécifiques, notamment dans le domaine biomédical.

Il s'agit d'une part d'étudier la synthèse de DNC à basse température sur de nouveaux substrats pour de nouvelles applications, de caractériser les performances des films élaborés et d'optimiser encore autant que faire se peut le procédé de croissance ; et d'autre part d'étudier la phase gazeuse dans les conditions opératoires utilisées pour la croissance en s'intéressant à la densité des espèces, à la température du gaz, mais surtout à la densité et à la température des électrons qui n'ont jusqu'alors pas été investiguées.

Deux axes de travail ont donc été suivis : une étude « matériau » et une étude « plasma ».

Le volet matériaux a comme objectifs :

- D'étudier la synthèse de films de DNC à basse température sur des substrats thermosensibles, en l'occurrence des structures multicouches composées de matériaux piézoélectriques, tels que le ZnO et l'AlN, dédiées à la réalisation de dispositifs électroniques WLAW (Waveguiding Layer Acoustic Wave) ;
- D'étudier la synthèse des films de DNC en 3 dimensions en conservant la configuration matricielle plane du réacteur DAA sur des substrats de géométrie complexe, notamment des implants en titane ;
- De caractériser les performances de systèmes DNC/Ti pour les applications biomédicales ;
- De réaliser un travail d'optimisation en ajoutant de l'azote à la phase gazeuse pour obtenir des vitesses de croissance aussi élevées que possible tout en gardant le contrôle des propriétés des films déposés.

Les objectifs du volet « plasma » de notre étude concernent quant à eux :

- En lien avec le travail d'optimisation effectué pour la synthèse du matériau, l'étude de l'effet de l'ajout de l'azote au mélange gazeux $H_2/CH_4/CO_2$ sur la température du gaz

et la concentration de différentes espèces présentes au sein de la décharge ainsi que sur les différents processus chimiques qui peuvent se produire dans la phase gazeuse ;

- La détermination, en fonction des paramètres du procédé, des paramètres électroniques de la décharge $H_2/CH_4/CO_2$, densité et température des électrons, par sonde de Langmuir, et en développant une méthode spectroscopique pour la mesure de température ;
- La détermination de la densité de l'hydrogène atomique dans la décharge témoignant de l'efficacité du procédé en termes de dissociation des espèces importantes de croissance et de gravure.

Ce manuscrit est structuré de manière à présenter dans le détail les investigations menées pour atteindre chacun de ces objectifs et les résultats obtenus.

PARTIE A : DU PROCEDE DE CROISSANCE DE FILMS DE DIAMANT NANOCRISTALLIN A BASSE TEMPERATURE A DE NOUVELLES APPLICATIONS

Chapitre II : Dispositif expérimental de synthèse des films de diamant nanocristallin et techniques de caractérisations

Ce deuxième chapitre est dédié à la présentation des moyens expérimentaux mis en œuvre dans le cadre de cette thèse. Dans un premier temps, nous présenterons le réacteur à plasma micro-onde distribué « Plasmodie » utilisé pour la croissance des films de DNC ainsi que les différents moyens de contrôle du procédé employés. Dans un second temps, nous énumérerons les différentes méthodes de traitement *ex situ* de la surface des substrats, servant à favoriser la germination des films de DNC et à améliorer leur adhérence. Enfin, nous décrirons le protocole expérimental de synthèse, puis l'ensemble des techniques mises en place pour caractériser *in situ* et *ex situ* les films de DNC élaborés. Les techniques *ex situ* comprennent la microscopie électronique à balayage (SEM pour « Scanning Electron Microscopy »), la microscopie à force atomique (AFM pour « Atomic Force Microscopy »), la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X, et enfin la réflectométrie UV-visible. La technique *in situ* utilisée est l'interférométrie par réflectance laser (LRI pour « Laser Reflectance Interferometry »). La technique de prise de masse permettant d'avoir une estimation de l'épaisseur des films sera également décrite.

II.1. Le réacteur à plasma micro-onde distribué Plasmodie

II.1.1. Description générale

Le dispositif expérimental utilisé au cours de ce travail de thèse pour la synthèse des films de DNC est un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde distribué par un réseau d'antennes (MWPACVD-DAA pour Chemical Vapor Deposition Assisted by Microwave Plasma- Distributed Antenna Array) fonctionnant à basse pression (< 1 mbar) [7, 75, 76]. Ce réacteur dispose d'une enceinte dans laquelle le plasma est amorcé et où la synthèse des films a lieu. Il s'agit d'une enceinte circulaire à double parois en acier inoxydable de 30 litres (Largeur = 47 cm et hauteur = 30 cm) refroidie à l'eau. Elle comprend un porte substrat chauffant, un dispositif servant à mesurer et à réguler la température du porte substrat et un plateau supérieur servant de support pour les 16 sources micro-ondes disposées sous forme de matrice 4x4 (configuration matricielle). Elle est pourvue de nombreuses

ouvertures et fenêtres optiques disposées à différents endroits permettant de caractériser spatialement la décharge et d'effectuer un contrôle visuel du plasma. Le plateau supérieur dispose également de deux passages optiques inclinés qui permettent de caractériser *in situ* les films de DNC en cours de synthèse par LRI. Des photographies du système de dépôt et de l'enceinte réactionnelle sont présentées dans la Figure II. 1.

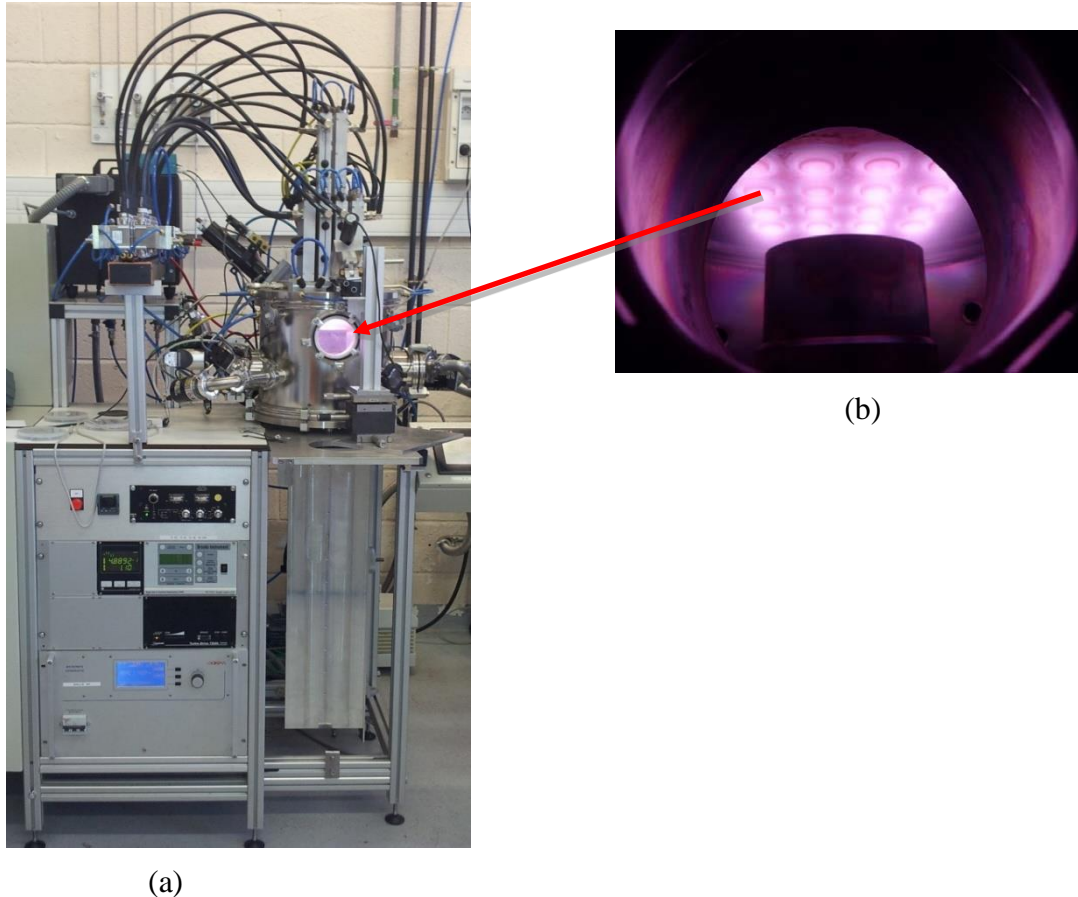
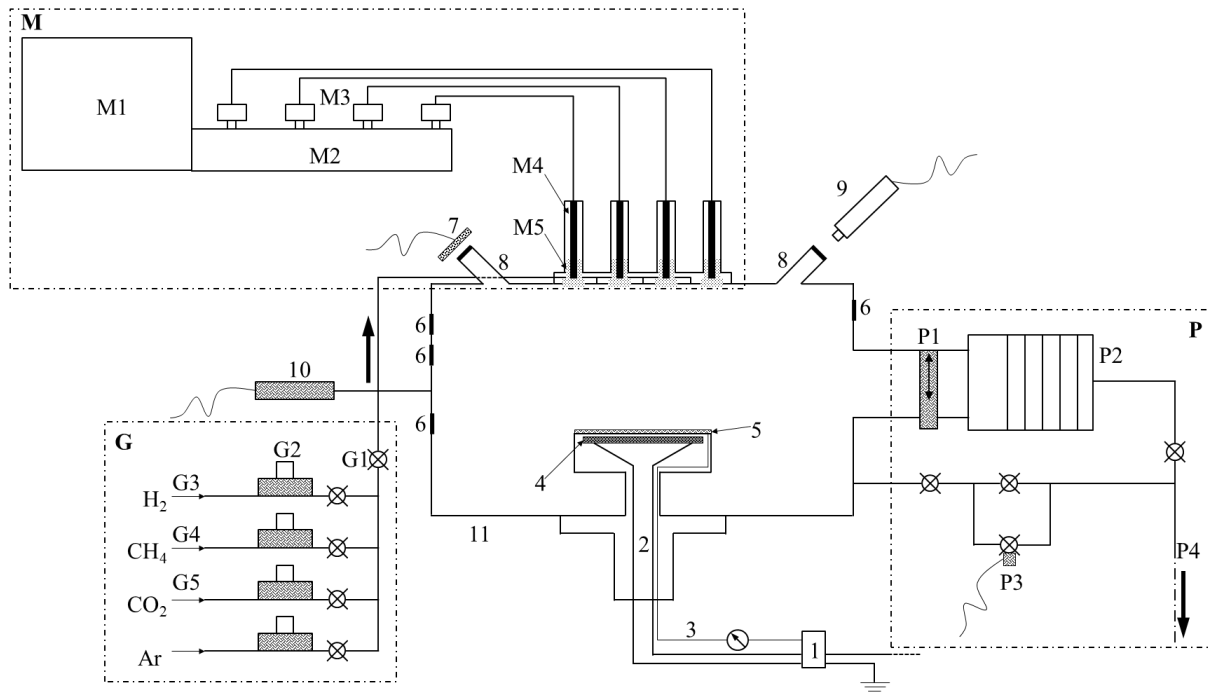


Figure II. 1 : Photographies : (a) du réacteur Plasmodie dans son ensemble ; (b) de l'enceinte réactionnelle dans laquelle le plasma est amorcé dans laquelle on distingue les 16 sources micro-ondes en configuration matricielle.

Cette enceinte est reliée à un système de pompage et à des appareils de mesure et de régulation de pression qui permettent de contrôler la pression dans l'enceinte. Le réacteur est connecté à quatre lignes de gaz (H_2 , CH_4 , CO_2 et Ar) dont l'injection est contrôlée à l'aide de régulateurs de débit massique. Une ligne supplémentaire d'azote a été ajoutée à la configuration habituelle pour réaliser des dépôts avec azote. Enfin, plusieurs périphériques permettant de générer, de distribuer et d'injecter les micro-ondes sont connectés à l'enceinte. Ces différents éléments sont décrits en détails dans la suite de ce chapitre. Le schéma détaillé de la Figure II. 2 illustre les différentes composantes de ce réacteur.



1. Régulateur de température PID

2. Porte substrat chauffant

3. Thermocouple

4. Résistance en graphite

5. Substrat 4 pouces

6. Hublots en borosilicate ou ZnSe pour spectroscopie d'absorption ou d'émission et sonde de Langmuir

7. Photodiode et filtre passe-bande à 405 nm

8. Hublots incliné en borosilicate pour interférométrie

9. Laser bleu violet à 405 nm pour interférométrie

10. Jauges de pression (Baratron et Pirani)

11. Enceinte double enveloppe refroidie à l'eau

G. Système d'injection des gaz

G1. Vanne générale d'injection des gaz

G2. Contrôleurs de débit massique MKS, 100 sccm, 5 sccm, 5 sccm et 100 sccm

G3. Hydrogène purifié par un système de membrane en palladium (Johnson Matthey)

G4. Méthane purifié par un système Mono Torr (SAES)

G5. Dioxyde de carbone et argon

P. Système de pompage

P1. Vanne tiroir pneumatique

P2. Pompe turbo moléculaire TURBOVAC 361 (Leybold)

P3. Vanne papillon de régulation de la pression

P4. Pompe primaire TRIVAC D 25 B (Leybold)

M. Système de micro-onde

M1. Tête magnétron à 2,45 GHz alimenté par un générateur 6 kW (Sairem)

M2. Guide d'onde diviseur de puissance

M3. Charge à eau pour répartition des micro-ondes vers les câbles coaxiaux

M4. Antenne micro-onde refroidies à l'eau et adaptateurs d'impédance

M5. Applicateurs en céramique

Figure II. 2 : Schéma du réacteur de dépôt Plasmodie et des différents éléments qui le composent [7].

Le réacteur est muni d'un panneau de contrôle qui permet d'ajuster les différents paramètres du procédé : la puissance micro-onde injectée, le temps de dépôt, la pression, la température du substrat et les débits des différents gaz injectés. Le réacteur est piloté par un automate muni de système de sécurité sur les débits d'eau de refroidissement, sur la pression dans l'enceinte ainsi que sur la pression de l'air comprimé nécessaire au fonctionnement des vannes électropneumatiques. Les différents éléments constituant le réacteur comme les antennes, le guide d'onde et l'enceinte sont reliés à un système de refroidissement par eau. Cela permet d'éviter la détérioration de ces différents éléments par une éventuelle surchauffe et de conserver des conditions expérimentales stables dans le temps.

II.1.2. Générateur micro-onde et distribution par réseau d'antennes

Le plasma est produit par un générateur micro-onde SAIREM® qui fournit un champ électromagnétique à 2.45 GHz délivrant une puissance pouvant aller jusqu'à 6 kW. Ce générateur est composé d'une alimentation haute tension munie d'un régulateur et d'une tête micro-onde magnétron. En sortie du magnétron l'onde hyperfréquence se propage dans le guide d'onde rectangulaire puis à l'aide d'un diviseur de puissance, la puissance est répartie uniformément sur chaque antenne via les circulateurs placés à des positions précises sur le guide d'onde et via les câbles coaxiaux (Figure II. 3). Des charges à eau 50Ω sont connectées sur chaque circulateur. Chaque source est constituée d'une âme centrale refroidie à l'eau, recouverte en son extrémité par un manchon en alumine. Il est possible d'adapter l'impédance d'entrée du crayon à l'aide de piston d'accord de façon à minimiser la puissance réfléchie et optimiser le transfert de puissance vers le plasma. Cela se fait par le biais d'un multimètre qui nous permet d'ajuster la tension sur chaque source, représentative de la puissance réfléchie, de telle sorte qu'elle n'excède pas 0.6 V. Deux afficheurs numériques présents sur le panneau de contrôle donnent la possibilité de suivre la puissance incidente et la puissance réfléchie. Comme les sources plasmas sont suffisamment rapprochées, et que la pression de travail est suffisamment faible, il est possible de générer à partir des 16 sources une nappe de plasma uniforme de 26 cm de longueur pouvant traiter des substrats circulaires allant jusqu'à 4 pouces. Enfin, à noter qu'il est possible d'optimiser cette configuration matricielle des sources en augmentant le nombre de sources pour élargir encore la surface de dépôt ou bien en envisageant une distribution 3D des sources pour traiter des échantillons tri-dimensionnels.

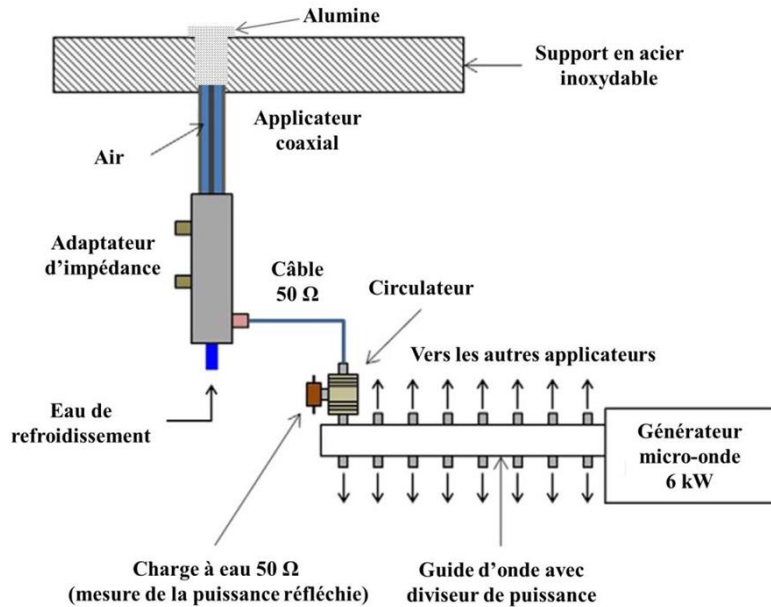


Figure II. 3 : Schéma détaillé du système d'injection des micro-ondes

II.1.3. Système de pompage

Le système de pompage est composé d'une pompe à palette TRIVAC D 25 B (Leybold), assurant un vide primaire (10^{-2} à 10^{-3} mbar), et d'une pompe turbo-moléculaire TURBOVAC 361 (Leybold) permettant d'atteindre un vide secondaire inférieur à 10^{-5} mbar. Pour la mesure de la pression, deux jauges sont installées sur le réacteur : une jauge Penning pour mesurer le vide limite et une jauge capacitive de type Baratron de gamme 1 mbar pour mesurer la pression du procédé.

Préalablement à chaque expérience de croissance et de manière systématique, un pompage en vide secondaire, permettant d'atteindre une pression de 10^{-6} mbar, est réalisé afin d'éliminer et de limiter toute source de contamination possible pouvant affecter la croissance et la reproductibilité des expériences de synthèse. Afin de contrôler les fuites et de s'assurer que l'enceinte est bien étanche, plusieurs méthodes ont été adoptées régulièrement tels que des mesures de remontée en pression ou bien l'utilisation d'un détecteur de fuite à l'hélium. Lorsque l'enceinte réactionnelle est bien étanche, un taux de fuite de $2.5 \cdot 10^{-7}$ mbar.s⁻¹ est mesuré. La spectroscopie optique d'émission a par ailleurs été un outil précieux pour évaluer le taux de fuite car elle a permis de suivre *in-situ* l'évolution du taux d'azote présent dans la phase gazeuse par observation des pics d'émission des espèces CN et N₂. En effet, plusieurs auteurs ont mis en évidence une corrélation entre le taux d'azote ajouté dans la phase gazeuse

et l'intensité d'émission de la tête de bande de la transition ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) du radical CN (388.3 nm) [77] et celle de la transition $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ de N_2 (337.1 nm).

L'évolution de l'intensité du pic de N_2 en fonction du taux de N_2 étant linéaire (Figure II. 4), l'extrapolation linéaire de la courbe jusqu'à obtenir une intensité de N_2 nulle permet de déterminer le taux de fuite présent dans l'enceinte qui est de 0.01 % (la valeur de X pour une intensité de N_2 nulle), ce qui correspond à 100 ppm. Le même taux de fuite a été déterminé à partir des courbes de remontée en pression en fonction du temps.

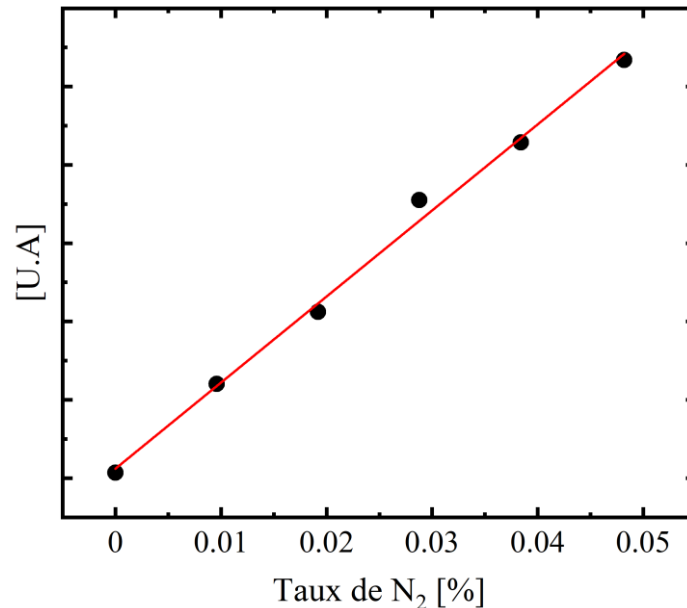


Figure II. 4 : Evolution de l'intensité du pic de N_2 en fonction du taux de N_2

II.1.4. Système gazeux utilisé

Comme évoqué dans le chapitre I, la synthèse des films de DNC est réalisée en utilisant typiquement un mélange composé d'hydrogène, de méthane et de dioxyde de carbone. Cependant, dans certaines études menées au cours de ce travail de thèse, deux gaz supplémentaires tels que l'azote et l'argon ont été rajoutés au mélange gazeux initial ($H_2/CH_4/CO_2$). Les gaz sont introduits dans l'enceinte à travers un orifice présent sur le plateau supérieur de l'enceinte par le biais de vannes électropneumatiques avec un débit total de 50 sccm. Le débit des gaz entrant est contrôlé par 6 débitmètres massiques de type MKS. Chaque débitmètre est calibré spécifiquement pour le gaz qu'il contrôle. Les débitmètres délivrent un débit maximal de 100 sccm pour l'argon et l'hydrogène, de 3 et 90 sccm pour l'azote et de 5 sccm pour le méthane et le dioxyde de carbone.

Comme la pureté des gaz est très importante pour l'obtention de films possédant la qualité exigée par les applications visées, nous avons utilisé des gaz d'une grande pureté et les lignes

de gaz d'hydrogène et de méthane ont été munies de purificateurs. Un dispositif à membrane de palladium (*Johnson-Matthey*) permet d'obtenir de l'hydrogène ultra-pur (N90). Le méthane est quant à lui purifié par un système de chez *SAES* pure gas de type Mono Torr. Du méthane pur, contenant moins d'une partie par million d'impureté, est ainsi obtenu.

II.1.5. Le porte échantillon

Le porte-échantillon fait 10 cm de diamètre permettant ainsi de réaliser des dépôts sur des wafers allant jusqu'à 4 pouces. Il est réglable en hauteur par une vis sans fin ce qui permet de faire varier la distance entre la surface du porte substrat et les sources micro-ondes entre 115 mm et 45 mm. La partie supérieure du porte échantillon est un capuchon en molybdène vissé sur un cylindre en graphite. Le molybdène est utilisé car il possède un point de fusion très élevé. Le cylindre de graphite est lui-même vissé dans une pièce en céramique (*Macor*) permettant une isolation électrique entre la partie supérieure en graphite et la partie inférieure en acier inoxydable. Ce système offre ainsi la possibilité de polariser le porte substrat. La partie supérieure du porte échantillon est donc au potentiel flottant lorsqu'aucune tension n'est appliquée. Une résistance en graphite est disposée sous le capuchon en molybdène pour permettre de chauffer l'échantillon lorsque l'énergie thermique fournie par le plasma est insuffisante pour atteindre la température de dépôt désirée.

II.1.6. Contrôle et mesure de la température

La température du substrat est un paramètre clé dans le procédé de croissance des films de DNC, c'est pourquoi un soin particulier doit être apporté à sa mesure. En effet, elle conditionne non seulement les caractéristiques des films de DNC déposés, la vitesse de croissance, mais aussi la nature du substrat qui peut être utilisé eu égard à sa tenue en température. Au cours de ce travail de thèse, selon le positionnement de l'échantillon sur le porte substrat, deux moyens de mesure ont été employés. Lorsque l'échantillon est placé horizontalement sur le porte substrat, la mesure de la température est effectuée à l'aide d'un thermocouple positionné à l'intérieur du porte substrat à quelques millimètres de la face inférieure du molybdène. Ce thermocouple est de type K et il permet de travailler dans une gamme de température allant de 0 et 1100°C. Il est connecté à un régulateur de température PID *Eurotherm* de type 3216 qui contrôle la puissance électrique envoyée à la résistance en graphite pour atteindre et maintenir la température de consigne souhaitée. Nous considérons qu'un écart de 50 °C peut exister entre la température réelle de surface et celle mesurée par le thermocouple. Néanmoins, cette différence n'affecte pas la reproductibilité des expériences de dépôt de films de diamant.

Lorsque les échantillons sont placés verticalement sur le porte substrat, la mesure de la température est réalisée à l'aide d'un pyromètre optique bichromatique de marque Fluke Process Instrument, (modèle E2RL-F2-L-0-0), fonctionnant dans la gamme de 250 à 1200°C. A l'aide de ce pyromètre, des profils de températures ont été obtenus en se déplaçant sur tout l'échantillon.

II.2. Méthodes de prétraitement des substrats

Comme évoqué dans le premier chapitre, la synthèse des films de diamant se décompose en deux phases importantes : la germination (nucléation) et la croissance. La défaillance d'une de ces étapes peut entraîner une hétérogénéité et une mauvaise qualité des films. Le choix du substrat peut en être un facteur car il joue un rôle déterminant dans la germination du diamant. En effet, la croissance des films de diamant par MPACVD sur les substrats non-diamant engendre une faible densité de germes. Pour un substrat poli miroir tel que le silicium, cette densité peut être inférieure à 10^5 cm^{-2} [1, 78], ce qui est trop faible pour la croissance de films de diamant. Un traitement préalable de la surface est par conséquent nécessaire afin d'augmenter significativement la densité des sites de germination et de diminuer le temps d'incubation, c'est-à-dire le temps nécessaire pour observer la croissance des premières cristallites. Ce facteur est également important car il peut nous renseigner sur les propriétés d'adhérence des films. Il existe différentes méthodes de prétraitement selon la nature du substrat utilisé, le type du procédé et la qualité des films de diamant visée. Les méthodes les plus utilisées généralement pour la croissance des films de diamant peuvent être *ex situ* telles que les prétraitements mécaniques ou rayage par abrasion ultrasonique [56] et le prétraitement par dispersion de nanopoudres (spin-coating et dip-coating) [79] ou bien *in situ* comme la méthode de germination assistée par polarisation appelée également BEN pour Bias Enhanced Nucleation [80]. La méthode de germination assistée par polarisation entraîne une augmentation de la température du substrat et requiert l'utilisation de substrats conducteurs, ce qui limite le choix des substrats à traiter. Ainsi, au cours de ce travail de thèse, la méthode d'ensemencement par spin-coating a été adoptée pour les échantillons plans et par dip-coating pour les substrats tridimensionnels.

La méthode de spin-coating consiste à étaler une solution colloïdale contenant des nanodiamants à l'aide d'une pipette pasteur sur la surface du substrat, préalablement nettoyée.

L'échantillon est ensuite placé au centre d'une tournette (spin coater), et est maintenu par une mise sous vide pendant la rotation du plateau. La vitesse de rotation de la tournette est fixée à 8 000 tours/min avec une accélération de 3000 tr/s pendant une durée de 30 secondes. Nous disposons de trois solutions colloïdales de caractéristiques différentes pour ensemercer les substrats (Tableau II.1).

La solution colloïdale SYP-GAF-0-0.05 commercialisée par Van Moppes TM contient des nanodiamants de 25 nm de diamètre à 2 % en masse et possède un potentiel zêta très négatif [81]. Les diamants sont obtenus par un procédé HPHT puis sont macro-fracturés pour obtenir des tailles de grains nanométriques. Leur technique de mise en solution colloïdale est garantie sans agrégat (GAF pour «Guaranteed Agglomerate-Free »). Les solutions Andante et Vox D commercialisées par CarbodeonTM contiennent des nanodiamants de 4.2 et 4 à 6 nm de diamètre, respectivement, synthétisés par détonation. Les solutions Andante et Vox D ont un potentiel zêta très positif et très négatif, respectivement. Pour obtenir la solution de seeding finale, nous diluons une des solutions initiales dans de l'eau afin d'obtenir un pourcentage massique en diamant de 1%. Puis, afin d'améliorer la mouillabilité des solutions Van Moppes et Vox D sur les substrats de silicium, nous dissolvons 1 g d'alcool polyvinylique (PVA) dans 50 mL de solution contenant 1 % de diamant. Selon les travaux de Baudrillart et al [69], cette méthode nous permet d'atteindre un taux de germination pouvant aller jusqu'à 10^{11} germes par cm^2 . Les avantages de cette méthode d'ensemencement, en plus de la faible durée de préparation du substrat sont, d'une part, la très grande homogénéité de la densité de germination qui peut être obtenue et, d'autre part, l'absence de dégradation du substrat contrairement aux méthodes de germination par rayage ou abrasion.

Dans ce travail de thèse, cette méthode a été utilisée pour traiter les substrats plans comme les substrats piézoélectriques contenant de l'oxyde de zinc (ZnO/Si, AlN/ZnO/Si, AlN/ZnO/LiNbO₃ et AlN/ZnO/IDTs/LiNbO₃), les wafers de silicium de tailles différentes (2 cm x 2 cm, 2 ou 4 pouces) et les disques en titane et en alliage de titane Ti6Al4V.

Pour les substrats de géométrie complexe tels que les implants en titane de forme cylindrique, le prétraitement a été effectué par la méthode d'enduction par immersion (dip-coating) qui consiste à plonger les implants dans la solution colloïdale contenant les nanodiamants durant 5 min et les sécher ensuite à l'étuve durant 6h.

Tableau II. 1 : Caractéristiques des solutions utilisées pour le prétraitement des substrats

| Nature | Fournisseur | Nom de la poudre | Concentration utilisée [% en masse] | Solvant | Additif | Taille des grains | Potentiel Zeta |
|---------------|-------------|------------------|-------------------------------------|---------|---------|-------------------|----------------|
| Ensemencement | Carbodeon | Hydrogen D | 1 | Eau | / | 4-6 nm | Très + |
| Ensemencement | Van Moppes | VM | 1 | Eau | PVA | 25 nm | Très - |
| Ensemencement | Carbodeon | VOX d | 1 | Eau | / | 4-6 nm | Très - |

II.3. Protocole de dépôt

Dans un premier temps, les substrats sont dégraissés par des bains aux ultra-sons successifs d'acétone et d'éthanol. Une fois que le substrat a été prétraité avec l'une des méthodes présentées ci-dessus, il est ensuite posé sur le porte échantillon. Une fois que l'enceinte du réacteur est fermée, le pompage est lancé jusqu'à atteindre une pression de 10^{-6} mbar. Une fois que cette pression est atteinte, le substrat est chauffé jusqu'à sa température de consigne ce qui provoque une augmentation provisoire de la pression. Ensuite, lorsque la température est stable et que la pression est de nouveau inférieure à 10^{-6} mbar, le mélange de gaz précurseurs est introduit jusqu'à atteindre la pression de consigne préalablement réglée à l'aide d'un potentiomètre. A l'aide du panneau de contrôle, nous choisissons les gaz à introduire et leur proportion pour un débit total de 50 sccm. Les proportions habituelles du mélange $H_2/CH_4/CO_2$ sont 96.4%/2.6%/1% respectivement. Ces paramètres constituent les conditions standards des expériences de synthèse. Les paramètres pression et stœchiométrie du mélange gazeux étant ainsi réglés, les micro-ondes sont injectées pour une puissance et une durée de dépôt définies à l'aide du panneau de contrôle.

La création d'une petite perturbation par le biais d'un des adaptateurs d'impédance est nécessaire à l'amorçage du plasma. Dans certains cas, elle n'est pas suffisante et l'ajout de quelques sccm d'argon, pendant une à deux secondes, permet l'allumage du plasma. L'enregistrement du signal de LRI est alors déclenché et un premier ajustement de la puissance réfléchie est effectué sur chaque source afin d'injecter un maximum de puissance dans l'enceinte. Au cours des premières minutes qui suivent l'allumage du plasma, l'élévation de la température des antennes et des adaptateurs d'impédances modifie la propagation des

micro-ondes. Par conséquent, après 5 à 10 minutes de fonctionnement, la température des sources micro-onde s'étant stabilisée, un dernier ajustement de la puissance réfléchie est réalisé. À partir de là, le réacteur est stable et peut fonctionner durant le temps nécessaire à l'obtention de l'épaisseur du film désirée. Ensuite, une fois le que temps de dépôt est écoulé, la puissance micro-onde est diminuée progressivement de 200 W par minute afin d'éviter que l'échantillon ne subisse un choc thermique violent par l'arrêt immédiat de l'injection des micro-ondes. Lorsque la puissance atteint 1000 W, le générateur micro-onde et l'enregistrement du signal de LRI sont arrêtés. Le système de chauffage ainsi que l'injection des gaz sont alors coupés et le cycle de pompage est amorcé. L'échantillon fini alors son refroidissement à une pression inférieure à 10^{-5} mbar pendant une durée de 30 min à 1 h, en fonction de la température à laquelle a été réalisé le dépôt, jusqu'à atteindre une température inférieure à 80 °C. Le pompage est alors arrêté, puis l'enceinte du réacteur est amenée progressivement à la pression atmosphérique par l'ouverture d'une vanne créant une micro-fuite. Une fois que l'échantillon est retiré, le porte substrat et les parois internes du réacteur sont nettoyés avec du papier non pelucheux imbibé d'éthanol. Finalement, un plasma en hydrogène pur est amorcé dans le réacteur afin d'évacuer les résidus d'éthanol et une partie du carbone adsorbé par les parois pendant le dépôt. Afin d'éviter toutes contaminations des parois du réacteur par la présence d'air à la pression atmosphérique, l'enceinte est maintenue sous vide entre chaque synthèse.

II.4. Techniques de caractérisation des films de DNC

II.4.1. Observation des films par microscopie

II.4.1.1. La microscopie électronique à balayage

La visualisation du dépôt par microscopie est généralement la première caractérisation qui est effectuée. On peut ainsi déterminer la morphologie du dépôt, la taille des cristallites ainsi que leur forme et l'épaisseur des couches à partir de la section transverse.

II.4.1.1.1. Principe

Le Microscope Electronique à Balayage MEB (ou SEM) est un outil permettant de reconstruire des images haute résolution à partir de l'interaction électrons-matière. L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons qui en réponse émet différents types de particules (électrons rétrodiffusés, secondaires et Auger) ou des rayonnements tels que des rayons X et des rayonnements électromagnétiques dans le visible ou proche visible (cathodoluminescence) (Figure II. 5).

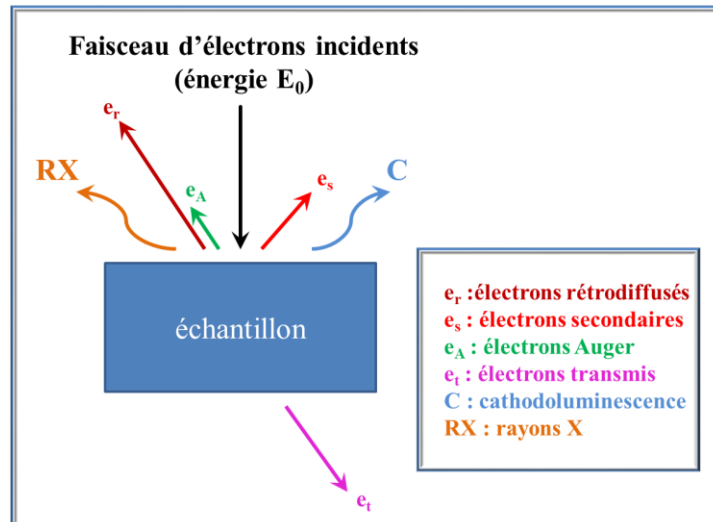


Figure II. 5 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

Le MEB apporte ainsi des informations sur la morphologie d'un échantillon mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi. Ces informations dépendent de la nature de l'émission causée par l'interaction du faisceau avec la surface à observer. En effet, l'analyse de l'émission des électrons secondaires permet d'accéder à des informations sur la topographie de l'échantillon alors que les images obtenues avec les électrons rétrodiffusés présentent de forts contrastes qui peuvent être dus à la composition chimique ou au relief mais ne permettent pas une observation de la topographie. Au cours de ce travail de thèse, le MEB a été utilisé uniquement pour avoir des informations sur la morphologie des échantillons, par conséquent les images MEB ont été obtenues en utilisant un système de détecteurs d'électrons secondaires.

II.4.1.1.2. Matériel

Les clichés MEB ont été réalisés avec un microscope Zeiss Supra 40 VP haute résolution à canon à émission de champ de type Schottky (filament en W/ZrO chauffé à 1800 K). Ce MEB est équipé d'une caméra EBSD (Diffraction d'électrons rétrodiffusés, electron back scatter diffraction) rapide à 350 points/s (Figure II. 6).

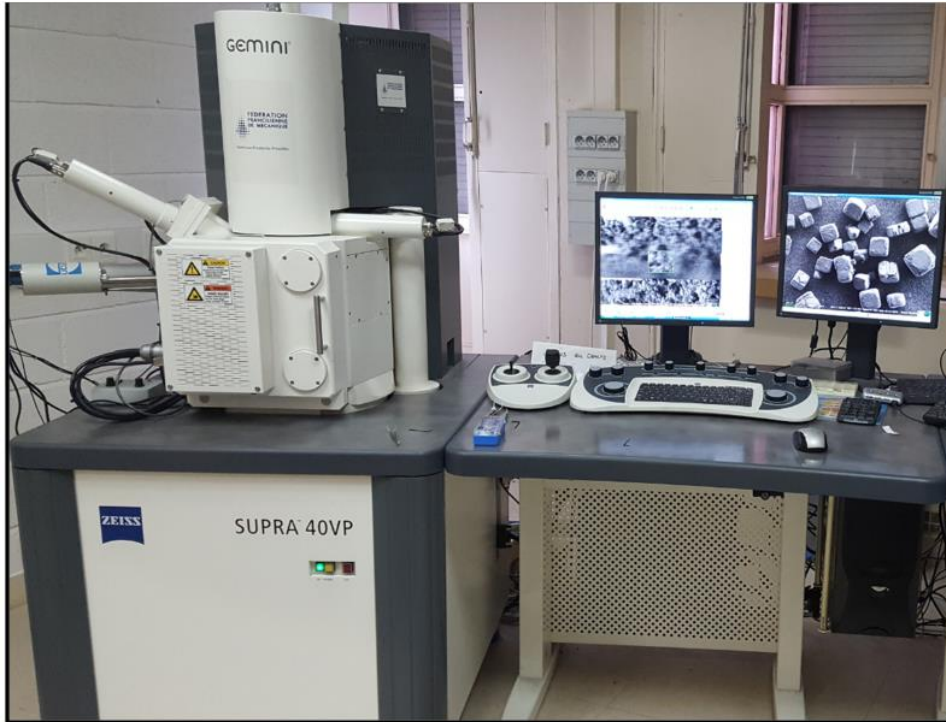


Figure II. 6 : Photographie du MEB utilisé

La Figure II. 7 présente un exemple de cliché MEB illustrant une morphologie typique des films de diamant nanocristallin obtenue pour des conditions standards de croissance.

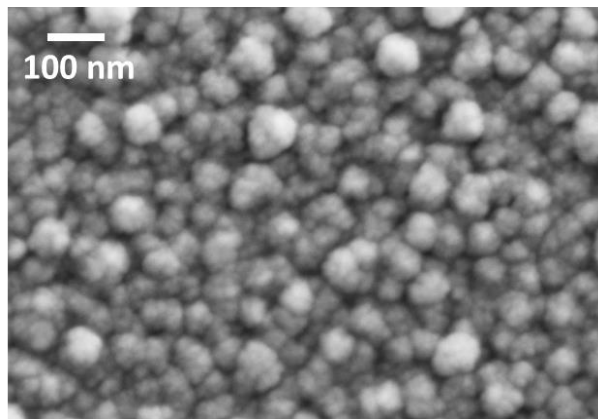


Figure II. 7 : Exemple de cliché MEB d'un film de DNC déposé sur du silicium

L'observation de ces images nous renseigne non seulement sur la morphologie de la surface mais aussi sur la nature des particules constituant le film (cristaux, agrégats, ...), leur taille, et permet d'obtenir leur évolution en fonction des différents paramètres de dépôt explorés. Par ailleurs, elle permet également de déterminer avec précision l'épaisseur des couches constituant l'échantillon analysé lorsqu'on observe une tranche de l'échantillon. Cette mesure d'épaisseur est toutefois locale.

II.4.1.2. La microscopie à force atomique

II.4.1.2.1. Principe

La microscopie à force atomique, technique d'analyse mise au point en 1986 [82] est basée sur la mesure des forces d'interactions qui se mettent en place lorsqu'une pointe solide est rapprochée de la surface d'un échantillon. Elle consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe montée sur un micro-levier réfléchissant. La mesure de la déflexion du micro-levier provoquée par les déplacements de la pointe est réalisée via la réflexion d'un faisceau Laser. Les déplacements de la pointe sont dus à la présence de forces d'attraction ou de répulsion qui se produisent entre les atomes de la pointe et ceux de la surface à analyser. Lorsque le micro-levier s'infléchit, le faisceau Laser est dévié. La mesure de la position de celui-ci, qui s'effectue à l'aide d'un quadrant de photodiodes, détermine la déflexion du micro-levier. En balayant la pointe ligne par ligne, on reconstruit ainsi l'image de la surface de l'échantillon. Il est ainsi possible de remonter aux caractéristiques topographiques de la surface étudiée [83]. Cette technique nous permet ainsi de visualiser le relief de la surface ainsi que la morphologie des grains de diamant. Nous montrons sur la Figure II. 8, un schéma type du principe de fonctionnement d'un AFM.

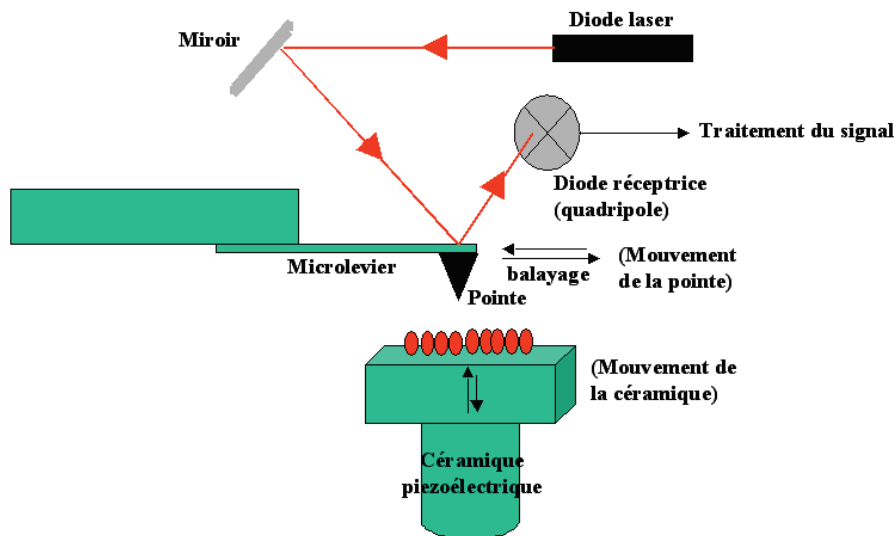


Figure II. 8 : schéma du fonctionnement d'un microscope à force atomique [84]

Un AFM peut fonctionner suivant plusieurs modes comme le mode contact et le mode tapping qui apportent des informations complémentaires en termes d'imagerie. En mode contact, la pointe touche en balayant de façon continue la surface de l'échantillon. Ce mode engendre, sur certains types d'échantillons durs, comme le diamant, de l'usure et des déformations de la pointe qui peuvent altérer la qualité des images réalisées. En mode tapping, le micro levier

supportant la pointe est mis en oscillation forcée avec une fréquence d'oscillation de valeur voisine de la fréquence propre de résonance du système levier/pointe. Cela permet donc de mesurer les variations de fréquence d'oscillations qui dépendent de la position de la surface sous la pointe permettant ainsi de reconstruire l'image de la topographie de la surface. Dans ce mode, la pointe n'est pas en contact permanent avec l'échantillon, ce qui préserve mieux les échantillons.

Dans le cadre de nos études, comme les films de DNC présentent une grande dureté, les mesures par AFM ont été réalisées en utilisant le mode « tapping in air ». Cette technique permet de réaliser l'image de la surface et des mesures de rugosité mais aussi des mesures magnétiques et électriques, des mesures optiques en champ proche et des mesures mécaniques.

II.4.1.2.2. Matériel

Les images AFM ont été prises à l'aide d'un AFM de chez VEECO de type Dimension 3100 fonctionnant en mode « tapping in air ». La Figure II. 9 illustre un exemple d'image AFM obtenue sur des films de DNC synthétisés sur du silicium dans des conditions de croissance standards. L'analyse de ces images est réalisée avec le logiciel Nanoscope Analysis™. Cette analyse est effectuée afin d'apprécier la topographie de surface des films synthétisés et notamment de mesurer leur rugosité. Avec ce logiciel, il est possible d'avoir accès aux différentes rugosités Ra, Rp, Rq (ou Rrms pour Root Mean Square Roughness). Ra est définie par la moyenne arithmétique du profil, Rp par l'écart entre le profil moyen et la valeur maximale et Rq par l'écart quadratique moyen. C'est cette dernière qui nous intéressera plus particulièrement car elle est plus sensible aux irrégularités singulières de la surface que Ra et Rp.

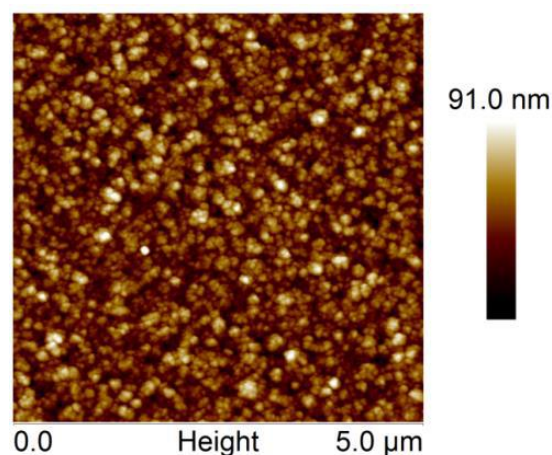


Figure II. 9 : Exemple d'image AFM d'un film de DNC déposé sur du silicium

II.4.2. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est la deuxième méthode de caractérisation utilisée systématiquement après chaque expérience de dépôt. Elle fait partie des techniques les plus utilisées pour caractériser des couches de diamant CVD. Les spectres Raman sont très riches en informations. En effet, ils permettent à la fois une analyse qualitative des couches synthétisées en mettant notamment en évidence la nature des matériaux ou des formes allotropiques à la surface et une analyse quantitative, au travers de laquelle il est possible d'évaluer la pureté des films de DNC.

II.4.2.1. Principe

L'effet Raman a été découvert par C.V. Raman en 1928 [85]. Le principe de la spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique de fréquence ν_0 sur l'échantillon à étudier et à analyser les photons diffusés inélastiquement résultants de l'interaction rayonnement-matière. En effet, lorsqu'un milieu est soumis à une lumière monochromatique, cette radiation excitatrice peut être transmise, absorbée ou diffusée par le milieu. La majeure partie de cette lumière est diffusée à la même fréquence que la lumière incidente, c'est la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh. Cependant, une infime partie de la lumière incidente est diffusée de manière inélastique, à des fréquences différentes de celles des photons incidents ν_0 , c'est la diffusion Raman. Ces deux types de diffusion sont respectivement désignés par diffusion *Stokes* et *anti-Stokes* ($\nu_0 - \nu$ et $\nu_0 + \nu$). Les 3 types de diffusion sont présentés dans le schéma de la Figure II. 10.

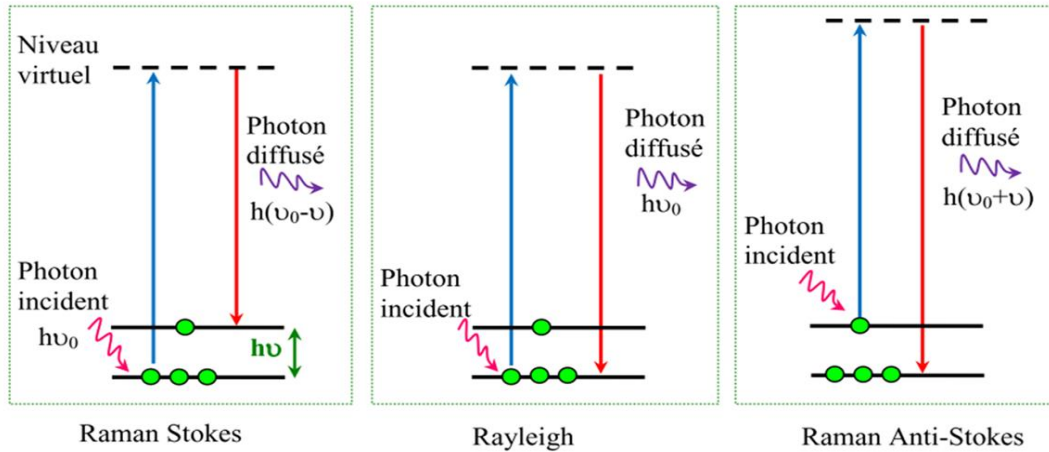


Figure II. 10 : Schéma des transitions vibrationnelles mises en jeu lors de l'interaction d'un photon avec la matière [86]

L'intensité lumineuse diffusée est mesurée ainsi en fonction du décalage entre la fréquence des photons incidents et celle des photons diffusés (spectre Raman). Ce décalage, que l'on appelle déplacement Raman, est mesuré le plus souvent en cm^{-1} et renseigne sur la nature des liaisons chimiques à l'origine de la diffusion. A température ambiante, la diffusion Raman Stokes est favorisée par rapport à celle de type anti-Stokes.

II.4.2.2. Matériel

L'acquisition des spectres Raman a été réalisée d'un spectromètre Raman de type Jobin Yvon Labram HR800 présenté dans la Figure II. 11. Cet appareil comprend les éléments suivants :



Figure II. 11 : Installation Raman utilisée

- Une source excitatrice laser ; un laser Hélium/Néon émettant à 632.8 nm et un laser à état solide (Coboltblue TM) dispensant un faisceau lumineux à 472.9 nm ;
- Un microscope optique qui permet de focaliser le laser à la surface de l'échantillon et de collecter le signal. Ce microscope est équipé d'un filtre optique coupe bande « Notch » qui supprime la fréquence Rayleigh. Il dispose d'un système confocal à fentes d'ouverture réglables permettant d'améliorer la résolution en profondeur ;
- Une platine porte-échantillon motorisée X-Y qui permet le déplacement automatique de l'échantillon pour faire de l'imagerie Raman de la surface d'un échantillon ;
- Un dispositif d'analyse spectrale assuré par différents réseaux de diffraction (300, 1800 et 2400 traits.mm⁻¹) permet de séparer les différentes composantes de la lumière diffusée par l'échantillon ;
- Un appareillage de micro-analyse multi-objectif (x10, x20, x40, x100 et x100 LWD (pour « Long Working Distance ») combiné à un détecteur multicanal photoélectrique CCD (Charge Coupled Devices) possédant un faible niveau de bruit et refroidi par un Pelletier à -70°C ;

L'ensemble est piloté à l'aide du logiciel Labspec 5.0 qui permet d'enregistrer et d'extraire en continu les données d'acquisition et de les traiter.

Les mesures pour les films de DNC ont été effectuées avec le laser bleu à 472.9 nm et le réseau 2400 traits.mm⁻¹ afin d'avoir une bonne résolution ($\approx 1 \text{ cm}^{-1}$), et un objectif de grossissement (x100 LWD).

II.4.2.3. La spectroscopie Raman appliquée aux films de DNC

La spectroscopie Raman est généralement employée de façon routinière pour évaluer la qualité chimique des films de diamant synthétisés. Elle fournit notamment des informations qualitatives sur la présence de défauts intrinsèques comme le carbone non-diamant (a-C, a-C:H, DLC et graphite), mais aussi sur la présence d'impuretés extrinsèques (azote). Les spectres Raman caractéristiques des films de DNC présentent des bandes larges et un pic sp³ du diamant plus au moins large. Les bandes sont dues à des contributions qui peuvent provenir de phases graphitiques (sp²) mais aussi de différents matériaux amorphes carbonés. La position et le type d'arrangement, cristallin ou non, auquel ces bandes et pics sont attribués sont répertoriés dans le Tableau II. .

Tableau II. 2 : Principaux pics et bandes observés sur des spectres de films de diamant nanocristallin [87, 88]

| Position [cm^{-1}] | Largeur à mi-hauteur [cm^{-1}] | Origine |
|-------------------------------|---|---|
| 1060-1200 | 20-200 | Trans-polyacétylène, déformation de C-H |
| 1180-1220 | 150 | Diamant amorphe ou microcristallin, carbone amorphe tétraédrique, SiC |
| 1332.5 | 1.5-40 | Pic Raman du Diamant 1 ^{er} ordre |
| 1350 | 80-400 | Bande D du graphite |
| 1450-1500 | 20-150 | Trans-polyacétylène, vibration d'élongation de C=C |
| 1520-1610 | 40-200 | Bande G du graphite |
| 2050 | / | Bande de luminescence attribuée à la présence d'azote |

II.4.2.3.1. Pic Raman du diamant

Les spectres des films de diamant ont tous en commun un pic très intense situé à 1332.5 cm^{-1} . Ce pic est caractéristique d'une structure carbonée liée par des liaisons covalentes sp^3 et il est particulièrement important car il représente la raie principale du diamant. Une importante intensité de ce pic par rapport aux autres structures témoigne de la prédominance des liaisons sp^3 dans la couche, mais aussi d'un bon ordre cristallin. La largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) de ce pic permet également de renseigner sur la qualité cristalline de nos couches. En effet, plus le film est de bonne qualité, plus ce pic est étroit et sa largeur à mi-hauteur faible. Des valeurs de FWHM allant jusqu'à 1.5 cm^{-1} ont déjà été rapportées pour des monocristaux naturels ou CVD de qualité exceptionnelle [89]. Cependant, certains paramètres entraînent l'élargissement de ce pic, notamment la présence d'impureté comme l'azote ou bien la présence de joint de grains. Dans le cas du diamant nanocristallin, du fait de la présence des phases sp^2 dans les joints de grains, la FWHM du pic diamant peut aller jusqu'à 40 cm^{-1} . Cet élargissement nous renseigne également sur la taille des grains. En effet, celui-ci a été attribué dans plusieurs travaux [90, 91] à la diminution de la taille des grains. La position et le décalage de ce pic peut aussi nous renseigner sur les contraintes présentes à l'intérieur des films. Le dopage au bore, se manifeste par exemple par un décalage du pic caractéristique de diamant vers des nombres d'onde décroissants [92].

II.4.2.3.2. Contributions graphitiques

Les autres composantes qui sont observées sur un spectre Raman caractéristique des films de DNC et qui sont synonymes de défauts ou de phases non-diamant sont les composantes graphitiques. En effet, outre le diamant il est possible de détecter la présence de graphite à travers les bandes D et G situées à 1350 et 1580 cm^{-1} , respectivement, qui sont attribuées au graphite désordonné et cristallin, respectivement. L'intensité de ces contributions est corrélée avec la quantité de phases non-diamant dans les films de DNC. Contrairement au pic Raman du diamant, la position spectrale de ces deux bandes peut varier en fonction de la longueur d'onde de la source excitatrice [87]. L'augmentation de la FWHM des bandes D et G témoigne de l'accroissement du désordre dans ces phases.

Notons que les phases graphitiques présentent une plus grande sensibilité vis-à-vis de la diffusion Raman par rapport au diamant. En effet, cette différence de réponse résulte d'une section efficace de diffusion Raman plus importante pour le graphite que pour le diamant.

II.4.2.3.3. Les bandes à 1150 et 1480 cm^{-1}

Les spectres Raman des films de DNC comportent, en plus du pic diamant et des bandes graphitiques, des bandes situées aux alentours de 1150 et 1480 cm^{-1} . Ces bandes ont été attribuées à un matériau polymérique carboné, le trans-polyacétylène (TPA), présent au niveau des joints de grains des films de DNC. Pendant plusieurs années, ces bandes ont été assignées à la diffusion Stokes de particules nanocristallines de diamant ou de diamant amorphe [93, 94]. Cependant, des études poussées ont montré que ces bandes ne pouvaient pas être attribuées à des vibrations C-C sp^3 du diamant mais correspondent plutôt à la déformation des liaisons C-H et aux vibrations des doubles liaisons C=C du TPA [95]. Ces bandes sont considérées donc comme les empreintes digitales de la forme nanocristalline du diamant [88, 96].

II.4.2.3.4. Autres pics du spectre Raman

Notons qu'une sixième contribution située entre 1180 et 1250 cm^{-1} , observée dans d'autres travaux concernant les spectres Raman du DNC [97, 98], peut aussi être observée. Cette contribution a été attribuée à des défauts augmentant la diffusion des phonons à l'extérieur du centre de la zone de Brillouin [87] ou à la taille nanométrique des grains [99].

II.4.2.3.5. Traitement des spectres Raman

L'analyse des spectres Raman a été réalisée en utilisant le logiciel Labspec 5. Elle consiste en une déconvolution du spectre en prenant en compte les 6 principales contributions que contient un spectre Raman de DNC (Figure II. 12). Cependant, en plus de ces contributions, de nombreuses bandes plus ou moins larges peuvent se superposer au signal provenant de la diffusion Raman proprement dite. Elles sont dues à un phénomène de fluorescence et correspondent à la désexcitation de niveaux électroniques résultant de l'excitation provoquée par l'impact du faisceau laser. Ces niveaux sont créés dans la bande interdite du diamant par des défauts ou des impuretés. Ces lignes de fluorescence entraînent généralement une déformation de la ligne de base des spectres Raman. C'est pourquoi, la procédure de déconvolution a été précédée par une suppression du fond croissant présent sur les spectres. Une fois que la ligne de base du spectre a été corrigée, une routine d'ajustement similaire à celle utilisée sur des films de DNC dans les travaux de Klauser *et al.* [99] est appliquée. Les fonctions utilisées pour représenter les diffusions Raman sont des pseudo-fonctions de Voigt dont le facteur de Lorentz est fixé à 0.5 pour toutes les contributions à l'exception de la bande G du graphite qui est modélisée avec une fonction Gaussienne [87]. A l'issue de cette analyse, les différents paramètres comme les FWHM et les aires des différents pics et bandes, servant à estimer la proportion du diamant présent dans les films de de DNC, sont obtenus.

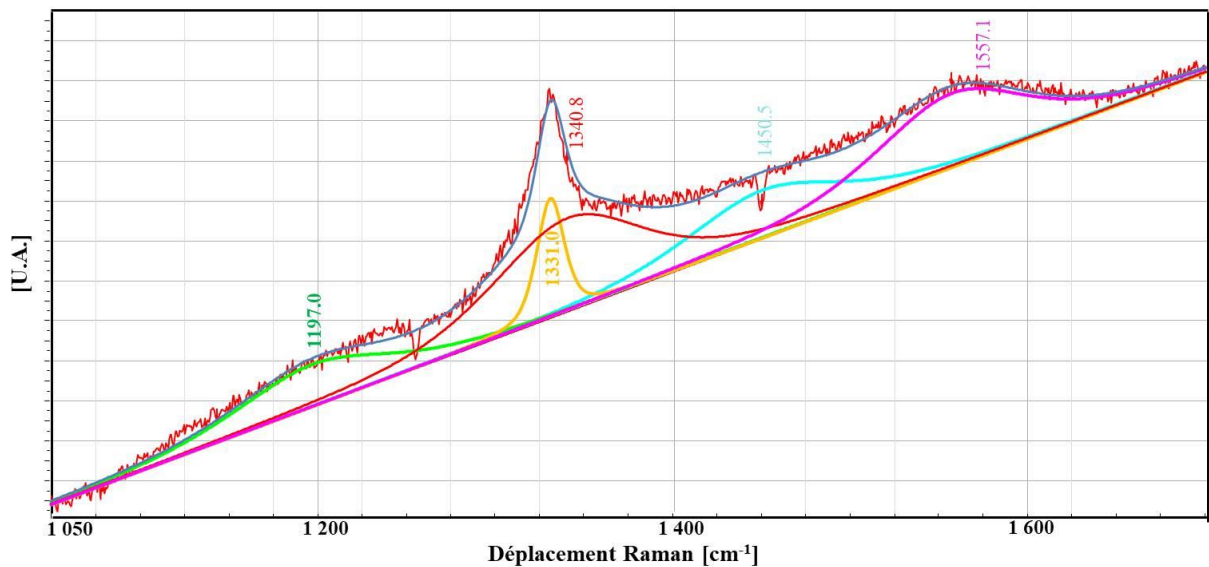


Figure II. 12 : Procédure de déconvolution d'un spectre Raman d'un film de DNC

Le facteur de pureté cristalline, ou facteur de qualité, représentatif de la qualité globale du film peut être défini de la manière suivante :

$$\% sp^3 = \left[\frac{60I_{diamant}}{60I_{diamant} + \sum I_{non-diamant}} \right] 100 \quad \text{II.1}$$

Où $I_{diamant}$ est l'aire du pic Raman du diamant à 1332.5 cm^{-1} et $\sum I_{non-diamant}$ est la somme des aires des contributions des pics provenant du TPA et des phases non-diamant qui peuvent être graphitiques ou amorphes. Le coefficient 60 correspond au rapport des sections efficaces de diffusion Raman du graphite et du diamant, établi au LSPM pour une longueur d'onde de 472.9 nm d'après les travaux de Klauser et al [99]. Ce facteur de pureté cristalline constitue uniquement un critère de qualité mais ne saurait constituer une mesure absolue de celle-ci.

II.4.3. La diffraction des rayons X

II.4.3.1. Principe

Le principe de la diffraction des rayons (XRD) repose sur l'utilisation d'un faisceau monochromatique de rayons X, de longueur d'onde λ , dirigé sur l'échantillon avec un angle d'incidence θ , qui est diffracté selon la loi de Bragg [100] :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad \text{II.2}$$

Avec d_{hkl} la distance inter-réticulaire entre les plans (hkl) et n un nombre entier représentant l'ordre de diffraction.

Dans le cas du diamant qui est un système cubique face centrée de paramètre de maille a , la distance inter-réticulaire d_{hkl} est égal à :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{II.3}$$

Les résultats de diffraction X apparaissent sous la forme d'un diffractogramme $I = f(\theta)$ où chaque pic correspond à la diffraction du faisceau source par une famille (hkl) de plans cristallographiques. Ainsi, ce diffractogramme permet de mettre en évidence des informations sur la nature et la cristallinité des matériaux.

II.4.3.2. Matériel

Les diffractogrammes présentés dans ce travail de thèse ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre INEL™Equinox 1000 (Figure II. 13). Le faisceau du rayonnement X utilisé

est produit par une anticathode de cuivre à une longueur d'onde $\lambda_{CuK\alpha_1} = 1.54056 \text{ \AA}$. L'avantage de ce dispositif est qu'il permet une caractérisation des matériaux sous incidence rasante, ce qui permet d'éliminer en partie la réponse du substrat massif. Le dispositif est adapté pour travailler avec un angle incident faible dont la valeur est fixée pour l'ensemble de nos études à 2° .

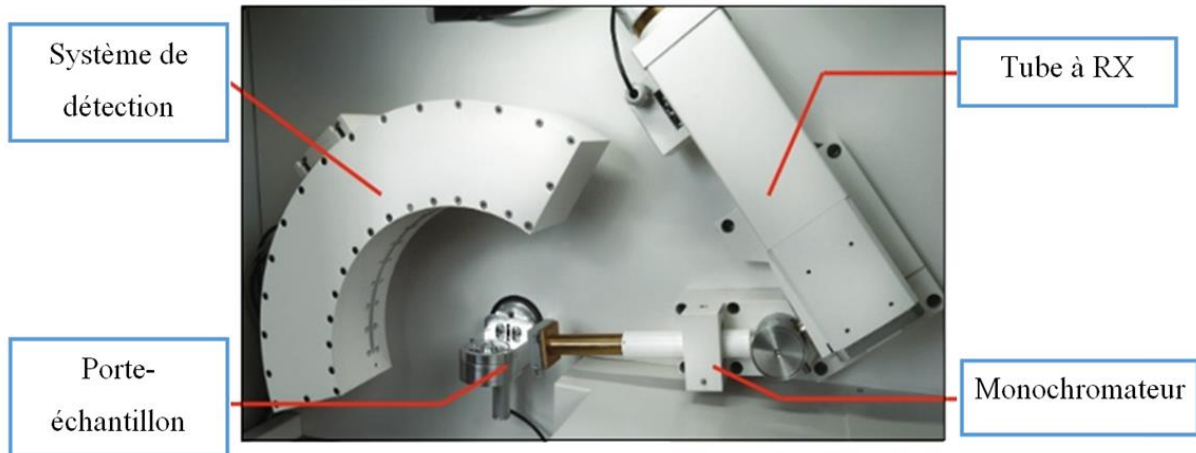


Figure II. 13 : Photographie du diffractomètre utilisé

II.4.3.3. Analyse des diffractogrammes

L'analyse des résultats obtenus par le diffractomètre INEL comprend 3 étapes. La première consiste en l'identification des phases cristalline en utilisant le logiciel Match [101] qui repose sur le principe d'identification des pics à l'aide des fiches dans la base de données JCPDS (Joint Comitee for Powder Diffraction Standard). Comme nos échantillons sont le plus souvent composés de deux matériaux seulement, film déposé et substrat, la détermination de l'origine des pics est assez simple. En procédant par élimination, les premières contributions identifiées sont celles du substrat ensuite les pics restants sont donc attribués au film synthétisé. L'analyse qualitative de ces spectres permet ainsi de confirmer si les films déposés sur le substrat sont bien des films de diamant. La Figure II. 14 illustre un exemple de diffractogramme obtenu sur un échantillon de film de DNC déposé sur du silicium. Ce spectre comprend les contributions dues aux pics de diffraction (111), (220) et (311) du diamant cubique et le pic (311) du silicium cubique.

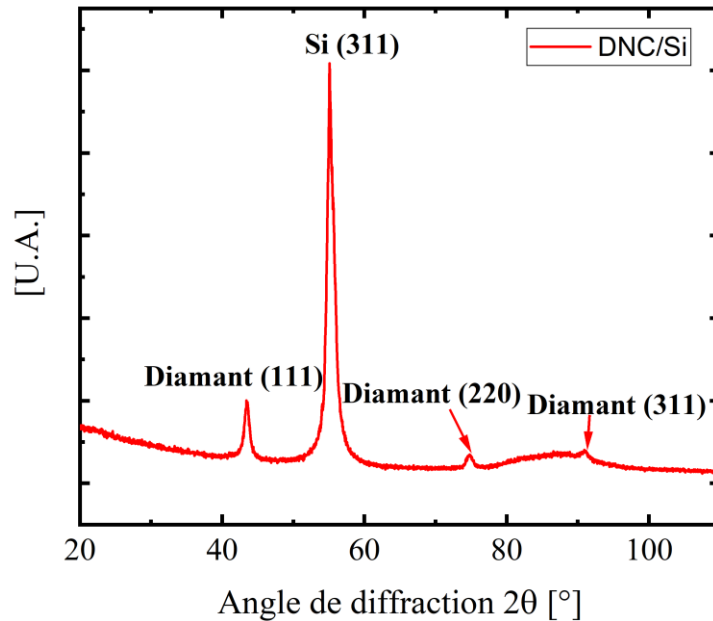


Figure II. 14 : exemple d'un diffractogramme des rayons X des films de DNC déposés sur du silicium

La deuxième étape consiste à réduire le bruit de fond non linéaire présent dans la plupart des diffractogrammes réalisés. Pour ce faire, nous avons réalisé le traitement des spectres à l'aide de fonctions d'interpolation de type « spline cubique » avec le logiciel Fityk [102]. Une fois que le rapport signal sur bruit a été réduit sur les spectres, ils sont exportés dans le logiciel MAUD « Materials Analysis Using Diffraction » établie par Lutterotti [103]. Ce logiciel utilise une méthode d'affinement de type Rietveld (méthode développée par H. Rietveld en 1969) [104] pour ajuster les mesures de diffraction à partir de modèles structuraux pouvant prendre en compte le pourcentage de phase, la texture cristallographique, les contraintes, la taille des domaines diffractants, etc. Cette procédure constitue ainsi la troisième étape du processus d'analyse des diffractogrammes. Comme pour tout traitement basé sur une analyse de type Rietveld, l'élargissement instrumental des raies de diffraction est décrit par la fonction de résolution de C. Caglioti [105], déterminée pour chaque appareil. Un exemple d'affinement Rietveld réalisé sur un spectre de diffraction X d'un échantillon DNC/Si est montré dans la Figure II.15. Les différents paramètres comme la taille des cristallites et le paramètre de maille sont obtenus au terme de cette procédure d'ajustement.

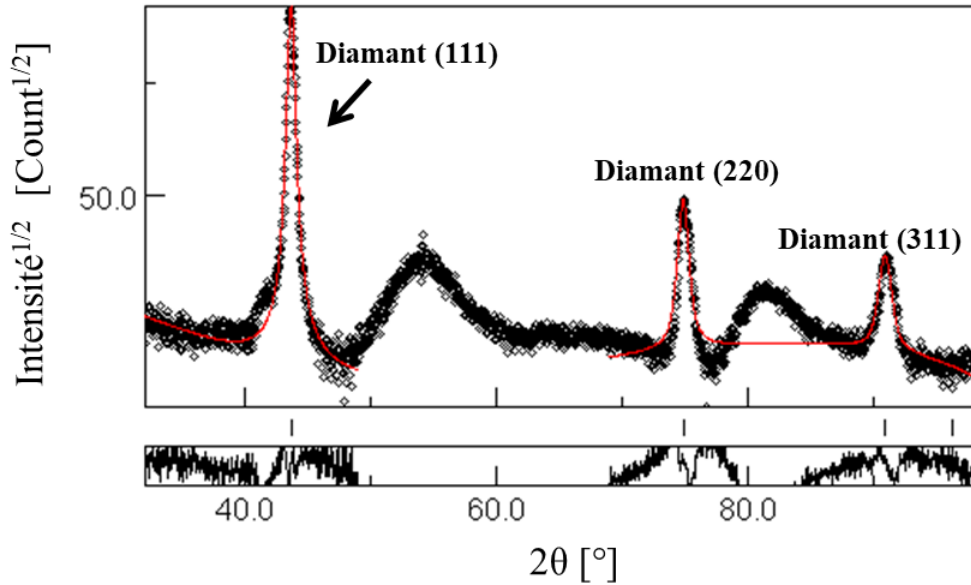


Figure II. 15 : Exemple d'un diffractogramme de rayons X analysé par le logiciel Maud

II.4.4. Interférométrie par réflectance laser

L'épaisseur des films de DNC a été estimée, dans un premier temps, en utilisant une méthode de caractérisation optique *in situ* qui est l'interférométrie par réflectance laser. Cette technique est basée sur la mesure des interférences lumineuses produites par le système film/substrat quand celui-ci est soumis à une lumière laser. En effet, lorsqu'un faisceau lumineux est envoyé sur la surface de l'échantillon, il subit un déphasage dû à la différence d'indice de réfraction des deux milieux (diamant/silicium) et à la différence de chemin optique parcouru entre deux rayons réfléchis sur le substrat (Figure II. 16).

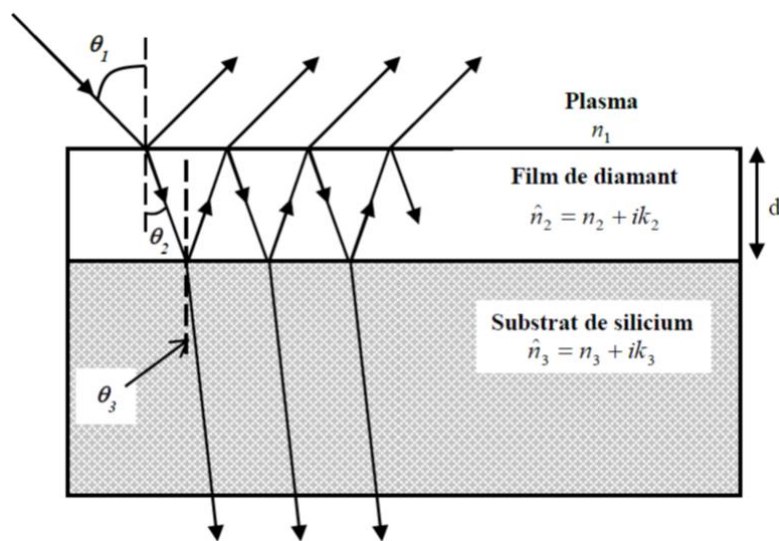
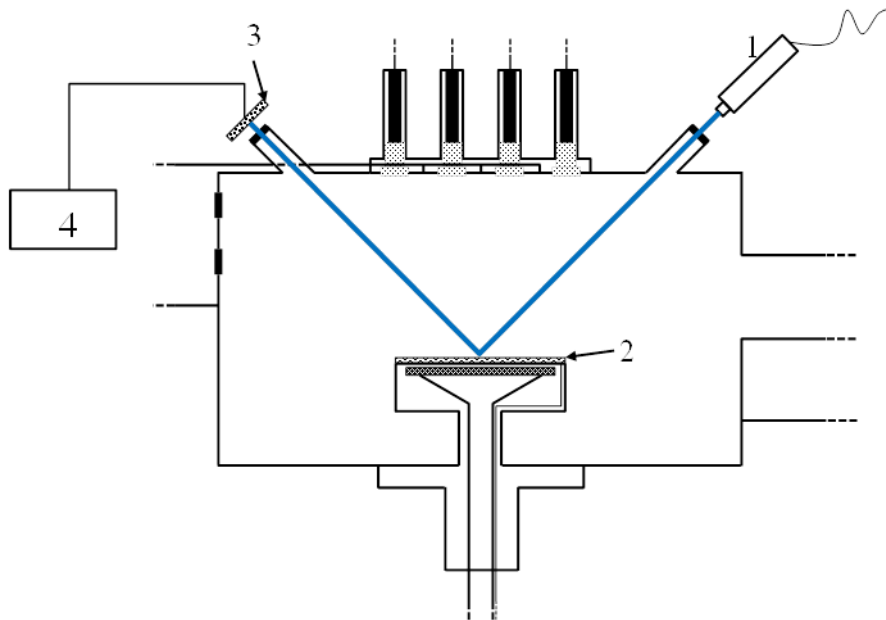


Figure II. 16 : Représentation schématique de la réflexion et de la transmission d'une onde lumineuse à travers un système film de diamant/substrat de silicium.

Les interférences produites par le système produisent à leur tour la modulation de la réflectance mesurée (variation de l'intensité lumineuse réfléchie en fonction du temps). Nous pouvons ainsi observer *in situ* les oscillations du signal lorsqu'il y a effectivement croissance. La configuration maison mise en place pour les mesures de réflectance par LRI est présentée dans la Figure II. 17.



- | | |
|---------------------------|--|
| 1. Laser bleu à 405 nm | 3. Photodiode et filtre passe-bande à 405 nm |
| 2. Substrat de croissance | 4. Ordinateur pour l'acquisition |

Figure II. 17 : Schéma de principe du dispositif de mesures d'interférométrie par réflectance laser.

Elle comporte un laser bleu à 405 nm qui délivre une puissance de 100 mW (1). Le rayonnement laser est envoyé sur l'échantillon placé dans l'enceinte du réacteur via une fenêtre en quartz à un angle d'incidence de 45°. Le rayon réfléchi par le système film/substrat (2) passe via une deuxième fenêtre optique puis au travers d'un filtre passe-bande avant d'être collecté par une photodiode (3). Le filtre permet de sélectionner la longueur d'onde du laser en limitant le bruit optique ambiant. Le photo-courant généré est transformé en signal de tension par un amplificateur à transconductance, converti sous forme numérique par un convertisseur analogique-numérique et envoyé à un PC (4). Une interface LabVIEW™ permet d'échantillonner et d'enregistrer le signal envoyé par la photodiode. La Figure II. 18 illustre un exemple de courbe de réflectance obtenue en fonction du temps sur un échantillon DNC/Si.

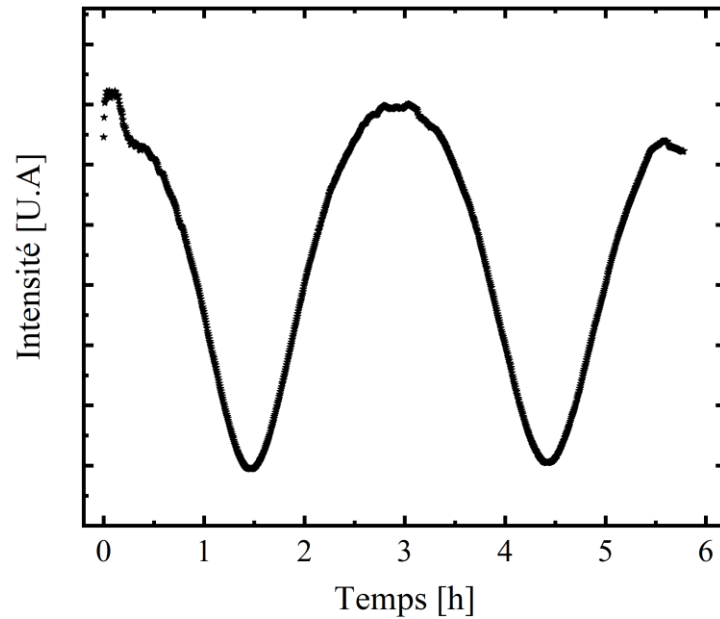


Figure II. 18 : Exemple de courbe de réflectance en fonction du temps de dépôt obtenue lors de la croissance des films de DNC sur silicium

La vitesse de croissance v est ainsi évaluée à partir de la pseudo-période d'une oscillation en utilisant la formule suivante [106] :

$$v = \frac{\lambda}{2u_2 \cdot T_c} \quad \text{II.4}$$

Avec
$$u_2 \approx \sqrt{n_2^2 - n_1^2 (\sin \theta_1)^2} \quad \text{II.5}$$

Où λ est la longueur d'onde du laser qui est de 405 nm, T_c est la pseudo-période, n_2 est l'indice optique réel du diamant qui est égale ici à 2.45 pour $\lambda = 405 \text{ nm}$, n_1 est l'indice optique du plasma supposé optiquement équivalent au vide et θ_1 est l'angle d'observation ($n_1 = 1$, $\theta_1 = 45^\circ$). Pour un déphasage de 2π , correspondant à une pseudo-période d'interférence, l'épaisseur du film déposée est $e \approx 88 \text{ nm}$.

II.4.5. Mesures *ex situ* de l'épaisseur des films de DNC

II.4.5.1. Mesures par réflectométrie UV-visible

Contrairement à la LRI, la réflectométrie permet d'avoir une mesure *ex situ* de l'épaisseur des films de DNC. Les mesures sont réalisées avec un angle par rapport à la normal $\theta_1 = 0^\circ$. A l'aide de cette technique il est possible, en faisant varier la position pour laquelle est réalisée la mesure, d'obtenir des profils d'épaisseur sur tout l'échantillon, ce qui permet d'évaluer l'homogénéité des films déposés.

II.4.5.1.1. Principe

Le formalisme physique et mathématique de la réflectométrie est le même que celui décrit pour la LRI. En effet, son principe est basé sur la mesure des interférences lumineuses produites par le système film/substrat quand celui-ci est soumis à un faisceau lumineux. La différence avec la LRI est qu'on utilise de la lumière blanche et que l'épaisseur du film est constante. Une interférence se produit lorsque la lumière blanche est incidente sur des couches optiquement transparentes, car la différence de trajet entre les longueurs d'onde spécifiques est exactement un multiple de l'épaisseur de la couche optique.

II.4.5.1.2. Matériel

Pour réaliser les mesures d'épaisseur par réflectométrie, nous avons utilisé le système NanoCalc™ de chez Ocean Optics montré dans la Figure II. 19.



Figure II. 19 : Système utilisé pour la caractérisation par réflectométrie UV-visible

L'appareil est relié à un ordinateur qui dispose d'un logiciel de fit. L'estimation de l'épaisseur des films de DNC à l'aide de ce logiciel nécessite 3 étapes. La première consiste à mesurer la réflectance du substrat seul sur le domaine spectral 200-850 nm. Cette mesure sert de référence pour le calcul de la réflectance de l'ensemble film/substrat. Ensuite, une mesure est réalisée sur l'ensemble du système, par exemple DNC/Si. Enfin, afin de simuler la courbe de réflectance de l'ensemble film/substrat, on renseigne la nature de la structure étudiée, c'est-à-dire la nature du substrat et les différentes couches minces déposées sur le substrat. La courbe simulée est obtenue en considérant que les indices de réfractifs des différents matériaux constituant la structure sont des fonctions de la longueur d'onde. Ces indices sont répertoriés

dans la base de données du logiciel. Un exemple de réflectance mesurée et simulée d'un film de DNC déposé sur un substrat de silicium est montré Figure II. 20.

Une différence importante entre la réflectance expérimentale et simulée peut être observée à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 350 nm (zone 1 Figure II. 20). Cette différence est liée au fait que le coefficient d'extinction du diamant est très élevé à 200 nm et diminue fortement avec l'augmentation de la longueur d'onde jusqu'à devenir nul dans le visible. Par conséquent, afin d'obtenir une valeur d'épaisseur de film de DNC fiable par réflectométrie, l'ajustement de la réflectance expérimentale par la réflectance simulée a été réalisé dans le domaine spectral 350-850 nm (zone 2 Figure II. 20), sachant que la pseudo-période des oscillations est l'élément important permettant de mesurer l'épaisseur.

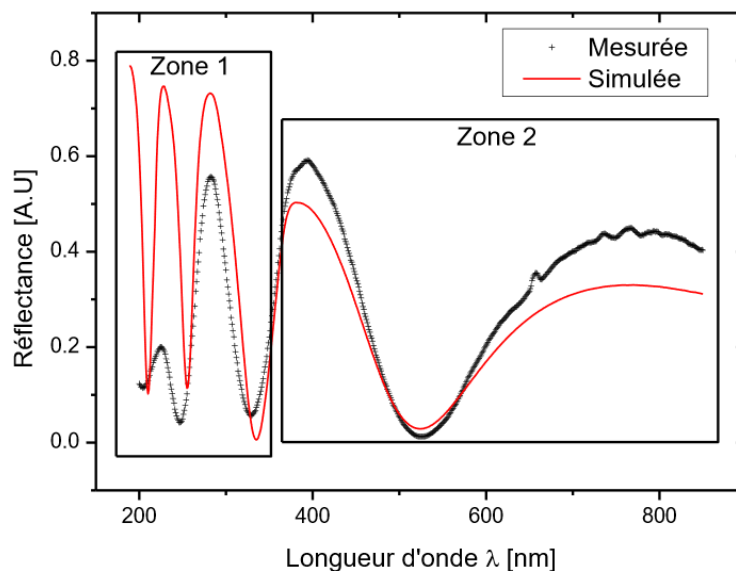


Figure II. 20 : Exemple de spectre obtenu par réflectométrie

II.4.5.2. Mesure par prise de masse

Cette technique consiste à déduire l'épaisseur moyenne à partir de la masse totale des films déposée. En supposant que le dépôt est homogène, la masse totale des films est obtenue en mesurant la masse de l'échantillon avant et après dépôt. Ainsi, en connaissant la densité du substrat utilisé, la densité des films de diamant et l'épaisseur du substrat initiale (mesurée avant dépôt à l'aide d'un micromètre Palmer), on peut calculer l'épaisseur à l'aide de la formule suivante :

$$e(\mu m) = \frac{V_{diamant}}{S_{diamant}} = \frac{\left(\frac{m_{diamant}}{\rho_{diamant}}\right)}{\left(\frac{m_{substrat}}{\rho_{substrat}}\right) * \frac{1}{e_{substrat}}} \quad \text{II.6}$$

Avec $m_{diamant} = m_{après} - m_{avant}$

Où m_{avant} et $m_{après}$ sont la masse de l'échantillon avant et après dépôt de films de DNC, respectivement, $\rho_{substrat}$ et $e_{substrat}$ sont respectivement la masse volumique et l'épaisseur du substrat et $\rho_{diamant}$ est la masse volumique du diamant qui est de 3.51 g.cm^{-3} . Concernant le substrat de silicium utilisé, une masse volumique de 2.33 g.cm^{-3} a été employée.

Une fois que la valeur de l'épaisseur est déterminée, nous pouvons remonter à la valeur de la vitesse de croissance en la divisant par le temps de dépôt, tout en considérant que la vitesse est constante durant la croissance.

Chapitre III : Films de diamant nanocristallin pour des applications biomédicales

Comme évoqué dans le chapitre I, en plus des applications électroniques, optiques, mécaniques et thermiques, le diamant est un très bon candidat pour les applications biomédicales puisqu'il présente une très bonne biocompatibilité et une excellente inertie chimique. De plus, les résultats obtenus sur la synthèse du diamant à basse température ont contribué à l'émergence de nouveaux projets tels que la réalisation de la nouvelle génération des dispositifs SAW et des implants beaucoup plus performants pour les applications biomédicales. C'est dans ce contexte-là que s'inscrit l'étude présentée dans ce chapitre.

Dans ce chapitre, nous cherchons, dans une première partie, à étudier la synthèse de films de DNC sur des structures dédiées à la réalisation d'un capteur de température sans fil. L'idée ici, est de construire des structures « autoprotégées » à onde élastique confinée, basées sur la technologie WLAW (Waveguiding Layer Acoustic Wave). Celles-ci sont ensuite connectées à une antenne étirable sur élastomère pour fabriquer le capteur en question. Le principal challenge est donc de trouver une configuration qui assure à la fois un certain confort d'utilisation du capteur et une bonne performance. L'une des possibilités d'optimisation de la structure WLAW requière, comme nous le verrons, le dépôt de films de DNC sur une structure multicouche intégrant des matériaux piézoélectriques comme le ZnO et le LiNbO₃.

A travers cette étude, nous voulons mettre en évidence l'aptitude du réacteur DAA à déposer des films de DNC de bonne qualité à basse température sur de nouveaux substrats, en l'occurrence sur des matériaux piézoélectriques. Ce travail a été réalisé en collaboration avec C. Floer, S. Hage-Ali et O. Elmazria de l'Institut Jean Lamour de l'université de Lorraine.

Une seconde partie est consacrée à la réalisation de dépôts en 3 dimensions à partir du réacteur DAA en configuration matricielle plane. Cette étude, qui a pour objectif d'explorer les dépôts sur des substrats de géométrie complexe, comprend plusieurs étapes. La première s'intéresse à la faisabilité d'un dépôt de films de DNC sur des wafers de silicium placés verticalement dans le réacteur. En effet, dès lors que l'homogénéité des films de DNC suivant la direction horizontale X a été quantifiée et optimisée sur des substrats de silicium placés horizontalement

dans le réacteur, nous nous intéresserons plus spécifiquement, à l'étude de l'homogénéité des films de DNC suivant la direction verticale Z. Dans cette étape, nous cherchons également à optimiser la qualité des films déposés en modifiant certaines conditions expérimentales.

Après avoir défini les conditions expérimentales qui nous permettent d'atteindre les objectifs énoncés, ces conditions seront exploitées pour réaliser des synthèses de films de DNC sur des disques et des implants de forme cylindrique en titane. L'objectif est de réaliser des systèmes DNC/Ti en mettant à profit les propriétés du DNC qui répond parfaitement aux exigences biomédicales du fait de sa faible rugosité de surface, de sa biocompatibilité, de son faible coefficient de friction et de sa grande dureté. Il est alors nécessaire d'envisager le revêtement des prothèses en titane de forme complexe afin d'améliorer leur comportement à long terme. Ces investigations seront suivies d'une évaluation biologique des films déposés à travers des études sur la morphologie et sur la viabilité cellulaire. Ce travail a été réalisé en collaboration avec C. Falentin-Daudré, A. Rangel et V. Migonney du laboratoire LBPS-CSPBAT de l'Université Sorbonne Paris Nord.

Enfin, comme pour tout procédé de croissance, son exploitation à l'échelle industrielle nécessite une démarche d'optimisation notamment en ce qui concerne la vitesse de croissance. C'est pourquoi, la dernière partie de ce chapitre sera dédiée à la recherche de conditions expérimentales nous permettant d'obtenir des films de DNC homogènes, de bonne qualité et avec des vitesses de croissance compatibles avec un processus industriel pour les applications visées.

III.1. Etude de la synthèse de films de DNC sur les structures multicouches ZnO/IDTs/LiNbO₃ dédiées à la réalisation de dispositifs à ondes acoustiques guidées (WLAW)

III.1.1. Dispositifs SAW

Les dispositifs à ondes acoustiques de surfaces (SAW pour Surface Acoustic Waves) sont aujourd'hui utilisés dans plusieurs applications en tant que filtres passes bandes, résonateurs pour les télécommunications [107-109] et capteurs (pression, température, gaz) [110-112]. Les dispositifs SAW fonctionnent sur les effets couplés de la piézo-électricité et des ondes élastiques de surfaces [113]. En effet, ils sont constitués d'un substrat piézoélectrique (ou d'une

structure multicouche piézoélectrique) et d'électrodes métalliques en forme de peigne aux doigts interdigités (IDT : Inter-Digital Transducer) déposées sur le substrat, qui permettent de transformer l'énergie électrique en énergie mécanique et inversement (Figure III.1). Il existe plusieurs configurations des dispositifs SAW telles que la configuration ligne à retard ou la structure résonateur. Dans la configuration « résonateur », une onde est émise par l'IDT central, réfléchi par les réflecteurs puis reconvertie par le même IDT central. Dans le cas particulier du résonateur dit synchrone, les réflecteurs se situent dans la continuité des doigts de l'IDT. Ces dispositifs possèdent plusieurs atouts : très petite taille, grande légèreté et la propriété d'interrogation sans fil ('wireless') [114] et sans électronique ni énergie embarquée (capteur passif « batteryless ») [115]. Toutefois, le principal inconvénient de ces dispositifs réside dans la présence du boîtier (packaging) qui est souvent encombrant (plusieurs millimètres d'épaisseur) et très coûteux, mais indispensable afin de protéger les électrodes d'éventuelles rayures et d'isoler l'onde acoustique qui est très sensible aux perturbations extérieures.

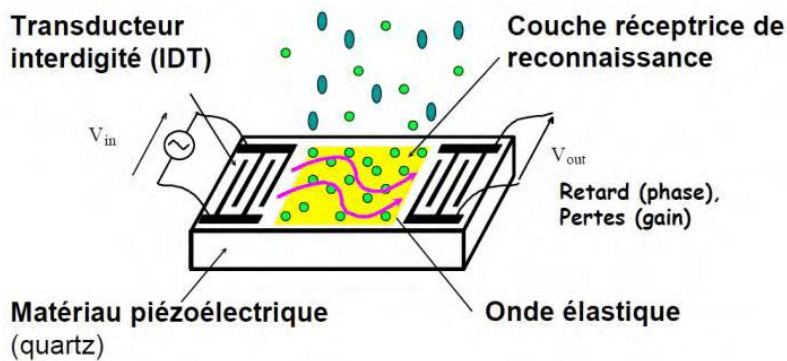


Figure III.1 : Schéma d'un capteur à onde acoustique de surface [116]

III.1.2. Dispositifs WLAW

III.1.2.1. Intérêt et principe des dispositifs WLAW

Plusieurs études ont démontré qu'il est possible de réaliser des dispositifs à ondes acoustiques de surface sans packaging en utilisant la technologie WLAW [117, 118] appelés ainsi dispositifs à ondes acoustiques guidées. Celle-ci consiste à ajouter deux couches de matériaux sur le dispositif SAW, permettant ainsi de supprimer le besoin d'encapsulation (« packageless »). Son principe est basé sur le confinement de l'onde acoustique dans le matériau central qui est caractérisé par une vitesse acoustique significativement plus faible que celles des matériaux périphériques. La couche supérieure sert donc de couche protectrice de l'onde acoustique qui est générée dans le matériau piézoélectrique. Le choix des matériaux piézoélectriques et la structure multicouche à utiliser nécessitent de prendre en compte plusieurs critères : un matériau

piézoélectrique présentant un fort coefficient de couplage électromécanique et des couches périphériques qui ont une grande vitesse acoustique et qui permettent un meilleur confinement de l'onde acoustique. Les matériaux piézoélectriques habituellement utilisés sont l'oxyde de zinc (ZnO) [119] et le nitrure d'aluminium (AlN) [120]. Une onde de type WLAW n'est pas impactée par les phénomènes de surface, mais reste sensible aux perturbations se propageant dans le volume, par exemple la température. Cette technologie autorise une miniaturisation extrême du capteur et ouvre la voie à de nouvelles applications notamment dans le domaine biomédical. Grâce à cette dernière, il est en effet possible d'envisager de développer des capteurs de température sans fil « tatoués » sur la peau (Figure III.2) qui permettront de collecter de précieuses informations sur l'état de santé du patient (état cardiovasculaire, état d'hydratation ou encore état cognitif). La première étape du processus de fabrication du dispositif fera ainsi l'objet de l'étude présentée dans ce chapitre.

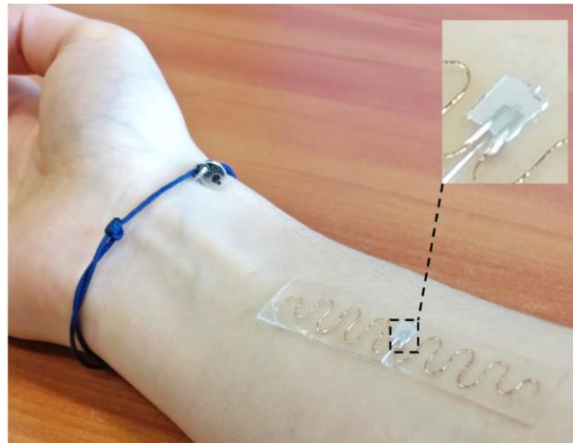


Figure III.2 : Représentation d'un capteur sans fil ultrasouple placé sur la peau [121]

III.1.2.2. Intérêt du diamant pour les dispositifs WLAW

Une structure tri-couche composée de nitrure d'aluminium (AlN), d'oxyde de zinc (ZnO) et de niobate de lithium (LiNbO_3) « AlN/ZnO/IDTs/LiNbO₃ » (Figure III. 3) a été envisagée et a permis de démontrer le confinement de l'onde en son sein ainsi que sa sensibilité en température, et par conséquent son intérêt en tant que capteur de température [122, 123].

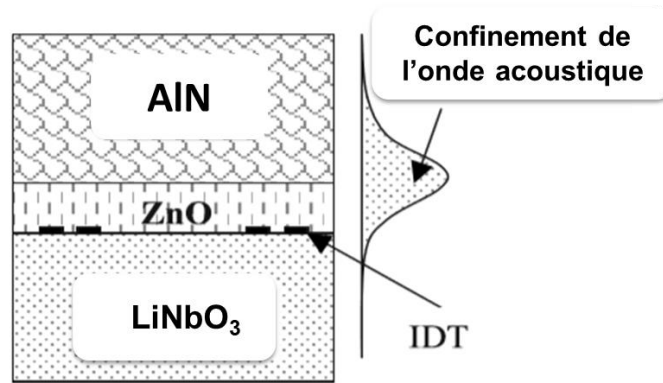


Figure III. 3 : Schéma de la structure WLAW tri-couche

Cependant cette configuration présente quelques limitations et doit être optimisée afin d'améliorer les performances des dispositifs WLAW et en particulier le confinement de l'onde acoustique. Dans ce contexte, l'utilisation de films de diamant peut être envisagée compte tenu de sa vitesse acoustique particulièrement élevée (>10 km/s) [124] et de sa bonne biocompatibilité [125-129]. D'ailleurs, des structures AlN/Diamant [130-135] ou ZnO/Diamant [117, 136, 137] ont été étudiées numériquement et expérimentalement pour la réalisation de dispositifs SAW haute fréquence et se sont révélées prometteuses. Cependant, du fait de la grande rugosité de surface du diamant polycristallin (DPC) habituellement utilisé, il est difficile d'effectuer le dépôt des couches minces d'oxyde de zinc bien orienté par pulvérisation magnétron ou de fabriquer des électrodes sur une structure incluant du diamant. Pour pallier ce problème, un polissage mécanique peut être réalisé [138]. Il s'agit toutefois, d'une opération coûteuse présentant ainsi un frein pour ce type de procédé du point de vue industriel.

Une solution pour éviter l'étape fastidieuse du polissage est l'utilisation des films de DNC. En effet, il a été démontré que l'utilisation de la face de croissance de DNC est une bonne alternative au DPC en raison de sa faible rugosité de surface et de sa taille de grain nanométrique. Toutefois, la structure SAW intégrant les films de DNC présente des pertes de propagation plus élevées que celles obtenues avec les films de DPC, ce qui limite les performances du dispositif SAW [135].

L'autre solution qui a été proposée par Mortet *et al.* [133] est l'utilisation de la face de germination des films de DPC. L'idée est de graver le silicium après le dépôt afin de libérer l'interface avec le diamant. Cette surface lisse sert ensuite de base pour la croissance d'une couche piézoélectrique qui est l'AlN. Cette voie intéressante présente, toutefois, l'inconvénient de nécessiter la synthèse de films autosupportés d'épaisseur supérieure à celle requise pour réaliser le dispositif SAW.

Bénédic *et al.* [134] ont également démontré que l'utilisation de la face de germination des films de DNC peut être un moyen efficace pour contourner le problème du polissage. En effet, il a été montré que l'utilisation de la face de germination des films de DNC, dont la rugosité est beaucoup moins élevée que celle obtenue sur la face de germination des films de DPC, a permis de réaliser des filtres SAW fonctionnant à des fréquences élevées de l'ordre de 4 GHz. En revanche, de faibles performances de filtrage ont été obtenues en raison des grandes pertes acoustiques résultantes de la forte présence de joints de grains dans la face de germination des films de DNC.

Ainsi, comme pour les SAW, un film de diamant peut donc être envisagé pour remplacer la couche supérieure d'AlN dans la structure WLAW (Figure III. 4).

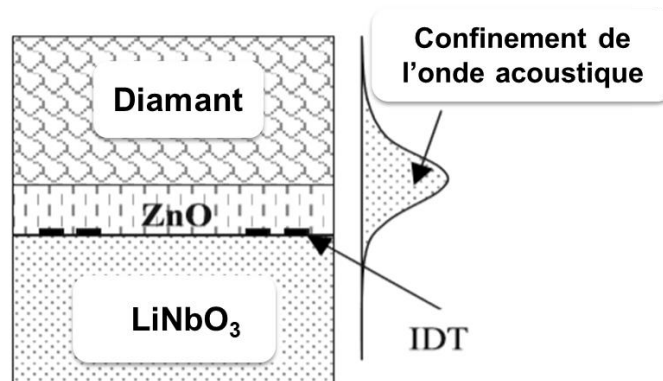


Figure III. 4 : Schéma de la structure WLAW incluant un film de diamant

III.1.2.3. Etude numérique de la structure Diamant/ZnO/IDTs/LiNbO₃

L'étude numérique de l'empilement Diamant/ZnO/IDTs/LiNbO₃ a été réalisée à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics par l'équipe « Micro et nano-systèmes » de l'Institut Jean Lamour de l'université de Lorraine.

La Figure III. 5 montre une comparaison entre les courbes de déplacement particulaire obtenues en utilisant 2 structures multicouches AlN/ZnO/IDTs/LiNbO₃ et Diamant/ZnO/IDTs/LiNbO₃. Les simulations ont été réalisées avec une épaisseur de ZnO fixée à 2 μm pour les 2 structures, une épaisseur d'AlN variant entre 2.5 et 6 μm pour la structure AlN/ZnO/IDTs/LiNbO₃ et une épaisseur de diamant de 2.5 μm pour la structure Diamant/ZnO/IDTs/LiNbO₃.

D'après les courbes de déplacement particulaire 1D de la Figure III. 5 (à gauche), une épaisseur de 2.5 μm de diamant est suffisante pour confiner l'onde WLAW contre 6 μm d'AlN [139].

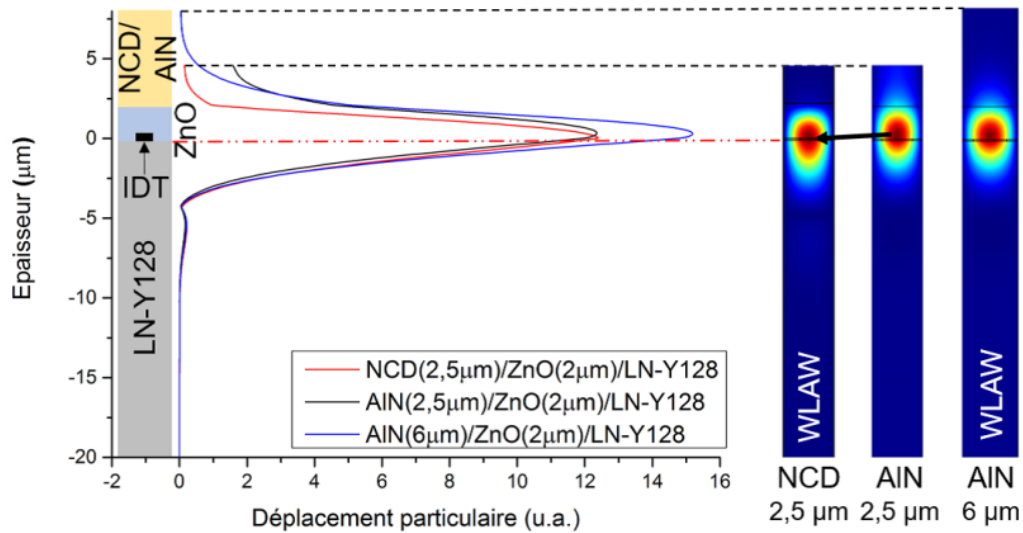


Figure III. 5 : Déplacement particulaire total (représentation 1D à gauche et 2D à droite) dans une structure tri-couche en fonction de l'épaisseur de DNC ou d'AlN [139]

Cette amélioration est mise en exergue par les représentations 2D (Figure III. 5 à droite) qui montrent qu'avec le diamant l'onde est davantage située dans le substrat, par opposition à la structure avec AlN, où le déplacement se fait majoritairement dans la couche de ZnO. Cela signifie que les pertes de propagations sont plus faibles dans la structure avec le diamant.

L'utilisation du diamant est donc prometteuse pour optimiser les dispositifs WLAW, à condition d'être en mesure de synthétiser la couche de diamant sur la structure multicouche (ZnO/LiNbO₃). Or, dans les procédés MPACVD classiques, la croissance des films de diamant s'effectue à une température supérieure à 700 °C qui n'est pas compatible avec l'oxyde de zinc et le niobate de lithium. En effet, à une température aussi élevée, le ZnO peut changer de structure cristalline et perdre ses propriétés piézoélectriques [120], ce qui ne peut qu'engendrer une diminution de l'efficacité du dispositif, voire un total dysfonctionnement. Quant au niobate de lithium, il présente une faible résistivité électrique aux alentours de 600 °C, ce qui engendre des pertes acoustiques importantes [120, 140].

Ainsi, l'intégration d'un film de diamant à la structure multicouche envisagée pour la conception d'un dispositif WLAW nécessite d'effectuer la croissance à basse température.

La synthèse des films de DNC à basse température sur de large surface dans le réacteur Plasmodie permet alors de contourner les limitations de la CVD classique. Les films de PCD pourraient être également utilisés, mais la difficulté de leur synthèse à basse température limite leur utilisation pour ce type d'application.

Dans la partie suivante, nous étudierons donc la croissance de films de DNC à basse température sur la structure ZnO/IDTs/LiNbO₃ dédiée à la réalisation du dispositif WLAW en utilisant le réacteur Plasmodie.

III.1.3. Résultats expérimentaux

III.1.3.1. Elaboration des différentes structures multicouches étudiées

Dans cette étude, plusieurs configurations ont été réalisées : ZnO/Si, ZnO/LiNbO₃ et ZnO/IDTs/LiNbO₃.

L'oxyde de zinc a été déposé par pulvérisation cathodique RF magnétron à des températures de 170 °C et 25 °C avec les paramètres suivants : une cible de zinc de 4 pouces, une puissance de 150 W, une pression de 6×10^{-3} mbar, un flux d'O₂ de 6 sccm et un flux de N₂ de 6 sccm. Les dépôts de ZnO ont été effectués à 170 °C pour obtenir une meilleure cristallisation du matériau et à 25 °C pour limiter l'apparition de contraintes lors d'un dépôt épais des films de ZnO ou de DNC. Les couches de ZnO ont été synthétisées sur du silicium monocristallin (100) d'une épaisseur d'environ 380 µm ou sur du LiNbO₃ -Y128 (MTI Corporation) d'une épaisseur d'environ 500 µm. 2 µm de ZnO ont été déposés pour la structure ZnO/IDTs/LiNbO₃ afin de permettre de maximiser le déplacement de l'onde dans le substrat, tout en conservant une valeur du coefficient de couplage électromécanique K^2 acceptable [139].

Le niobate de lithium avec une coupe Y+128° a été adopté comme substrat en raison de sa vitesse acoustique élevée (3992 m/s) et de son grand TCF (Temperature Coefficient of Frequency, sensibilité en température) de -75 ppm/°.

Dans certaines configurations, des films d'AlN de 150 nm ou 300 nm ont été déposés en guise de couche protectrice. Ces films ont été déposés sur le ZnO à 25 °C par pulvérisation cathodique RF magnétron avec les paramètres suivants : une cible d'aluminium de 4 pouces, une puissance de 200 W, une pression de 8×10^{-3} mbar et un flux de N₂ de 16 sccm.

Quant aux IDTs, des électrodes en or (Au) d'une épaisseur de 90 nm avec une couche de 10 nm de titane (Ti) ont été déposés sur le LiNbO₃ -Y128 par pulvérisation cathodique RF magnétron. La couche fine de titane sert de couche d'accroche pour compenser la mauvaise adhésion de l'or sur le substrat. Les IDTs (Ti/Au) ont été fabriqués par lithographie électronique associée à une résine négative. La gravure sèche qui permet la structuration des électrodes a été réalisée par faisceau d'ions (IBE) et un plasma d'oxygène a été utilisé pour le retrait de la résine. Dans le design étudié ici, la configuration du résonateur synchrone a été adoptée. Ce dernier a été obtenu avec les paramètres suivants :

- Une longueur d'onde des IDTs de $\lambda = 4.4 \mu\text{m}$ qui permet d'atteindre une fréquence centrale de 868 MHz ;
- L'IDT central contient 100 paires de doigts et 200 réflecteurs de part et d'autre.
- L'ouverture (longueur des doigts) est de $269 \mu\text{m}$.
- Le ratio de métallisation a été fixé à 60% impliquant une résolution de $1.32 \mu\text{m}$ pour la largeur des doigts.

La Figure III. 6 présente la structure des IDTs ainsi réalisée à la surface du substrat de LiNbO_3 .

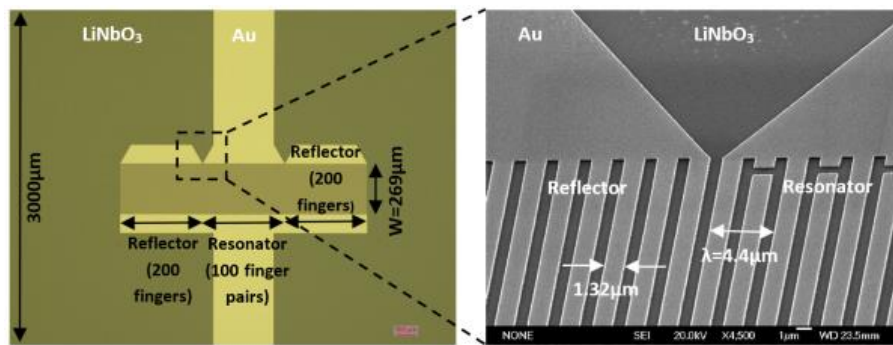


Figure III. 6 : Peignes interdigités Au/Ti de longueur d'onde $4.4 \mu\text{m}$ réalisés par lithographie électronique sur un substrat de LN-Y128 (vue de dessus)

La synthèse des films de DNC a été réalisée dans le réacteur Plasmodie en utilisant des conditions de croissance de DNC employées sur le silicium, dites « conditions standards », à une température de surface de 250°C , nécessaire pour ne pas dégrader la structure multicouche : une puissance micro-onde de 3kW, une pression de 0.35 mbar, un mélange gazeux contenant 96.4 % de H_2 , 2.6 % de CH_4 et 1 % de CO_2 et une distance de 10 cm des sources. Pour simplifier la présentation des résultats, les conditions standards seront notées CS.

Le Tableau III. 1 regroupe les temps de synthèse des films de DNC et les caractéristiques des structures utilisées. La température de dépôt des films de DNC choisie de 250°C permet a priori de s'affranchir des problèmes de transformation du ZnO et du LiNbO_3 qui pourraient leur faire perdre leurs propriétés piézoélectriques et électriques à plus haute température.

Pour chaque synthèse, un substrat de silicium a été systématiquement utilisé comme référence pour estimer l'épaisseur des films de DNC déposés dans les conditions étudiées. En effet, il a été démontré que la vitesse de croissance des films dépend uniquement des paramètres de dépôt et que la nature du substrat n'a pas d'effet notable si la température de dépôt est maintenue

constante et si la densité de germination est la même [71]. Nous avons confirmé que cette hypothèse était bien vérifiée en comparant les épaisseurs de DNC mesurées par réflectométrie UV-visible sur les substrats de Si et les structures multicouches utilisées traitées dans les mêmes conditions.

Avant chaque synthèse, les substrats multicouches et l'échantillon de Si de référence sont préparés de la même manière par ensemencement.

Tableau III. 1 : Caractéristiques des structures multicouches et temps de dépôt des films de DNC, avec e_{AlN} et e_{ZnO} les épaisseurs des couches d'AlN et ZnO, respectivement, et T_{ZnO} la température de dépôt du ZnO.

| Echantillon | Nature du substrat | e_{AlN} [nm] | e_{ZnO} [μm] | T_{ZnO} [$^{\circ}\text{C}$] | Temps de dépôt de DNC [h] |
|-------------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|--|------------------------------|
| S1 | ZnO/Si | 0 | 0.9 | 170 | 4 |
| S2 | AlN/ZnO/Si | 150 | 1.2 | 25 | 6 |
| S3 | AlN/ZnO/LiNbO ₃ | 300 | 2 | 25 | 7 |
| S4 | AlN/ZnO/IDTs/LiNbO ₃ | 300 | 2 | 25 | 3 |

III.1.3.2. Dépôt sur ZnO/Si

Avant la synthèse, l'échantillon S1 et le silicium ont été ensemencés avec la poudre VM contenant des nanodiamants de 25 nm de diamètre, habituellement utilisée pour la croissance de film de DNC sur des substrats de silicium (Tableau II.1).

Comme les substrats de niobate de lithium stœchiométriques sont rares et très onéreux, la faisabilité de dépôt de films de DNC sur ZnO a été examinée dans un premier temps, en utilisant une structure simple composée uniquement de ZnO déposé sur Si (échantillons S1). La synthèse a été réalisée en utilisant les paramètres indiqués dans la partie III.1.3.1 et dans le Tableau III. 1. L'épaisseur des films de DNC déposés sur la structure ZnO/Si a été estimée en utilisant l'équation (II.6) afin de tenir compte du substrat bi-couches dans la mesure par prise de masse.

$$e_{DNC} = \frac{(m_{avant} - m_{après})/\rho_D}{\frac{m_{avant}}{e_{ZnO} \cdot \rho_{ZnO} + e_{Si} \cdot \rho_{Si}}} \quad \text{II.6}$$

Où e_{DNC} est l'épaisseur des films de DNC déposés sur la structure, m_{avant} et $m_{après}$ sont les masses de l'échantillon avant et après le dépôt de DNC, respectivement, ρ_{ZnO} , ρ_{Si} et ρ_D sont les masses volumiques de l'oxyde de zinc, de silicium et du diamant, respectivement, e_{ZnO} et e_{Si} sont les épaisseurs initiales de l'oxyde de zinc et de silicium, respectivement.

La prise de masse ainsi que les mesures par réflectométrie et interférométrie sur le silicium ont montré que l'épaisseur des films de DNC déposée dans ces conditions est de 170 nm. En revanche, une perte de masse a été observée au lieu d'un gain de masse sur l'échantillon S1.

Suite à cette observation, nous avons pensé dans un premier temps que le dépôt n'avait pas eu lieu. Nous avons alors procédé à la caractérisation de l'échantillon par MEB, spectroscopie Raman et DRX.

La Figure III.7 montre une comparaison entre les spectres Raman obtenus avant et après dépôt. Le spectre Raman de la structure ZnO/Si comprend une bande située à 1150 cm^{-1} qui correspond à la contribution du ZnO [141]. Le spectre Raman après dépôt de diamant est assez proche des spectres Raman typiques de diamant nanocristallin que nous avons précédemment commenté (chapitre II), c'est-à-dire, un pic diamant intense à 1332 cm^{-1} qui confirme la présence de la phase sp^3 du carbone et qui possède une largeur à mi-hauteur (FMWH) de l'ordre de 14 cm^{-1} caractéristique du DNC. En revanche, le pic caractéristique du ZnO situé à 1150 cm^{-1} n'est plus identifiable.

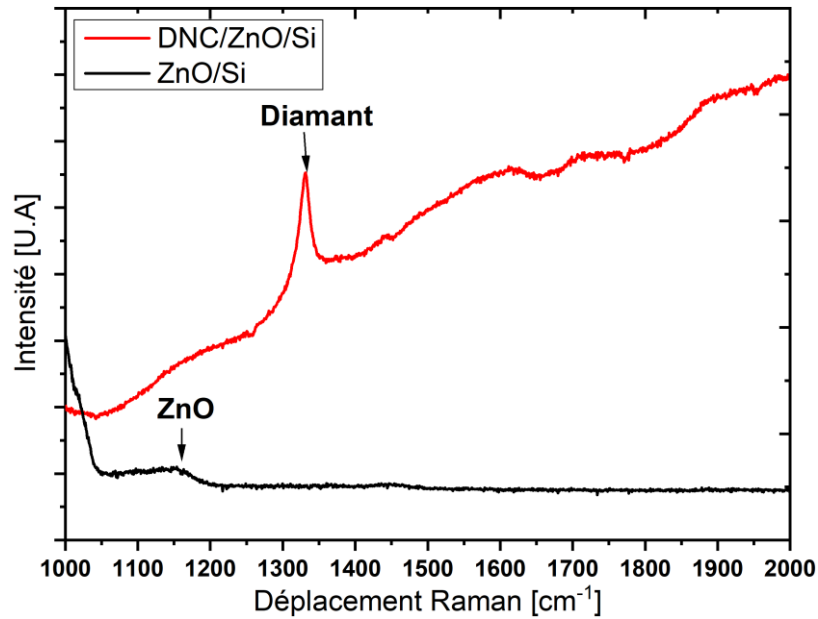


Figure III. 7 : Spectres Raman de l'échantillon S1 avant et après le dépôt de diamant

Le diffractogramme (Figure III.8) confirme bien la présence de diamant à travers les 3 pics caractéristiques correspondant à la diffraction sur les plans (111), (220) et (311). La taille des grains du diamant a été ainsi estimée à 10 nm. Cette dernière est comparable à celle obtenue sur le silicium [70].

Tout comme la spectroscopie Raman, la DRX vient confirmer la disparition du ZnO puisqu'on s'attendait à voir apparaître des pics de diffraction à 34.64° et à 63.13° correspondants aux plans (002) et (103) de ZnO, respectivement, comme pour l'échantillon avant dépôt de DNC. Il semble donc qu'il y ait à la fois synthèse de DNC et disparition du ZnO. Notons également que sur le spectre DRX de la structure ZnO/Si, le pic de diffraction correspondant au plan (311) n'est pas visible comme sur le spectre de l'échantillon S1 après dépôt. Cela est dû à l'épaisseur élevée de ZnO dans la structure ZnO/Si qui est de $6\ \mu\text{m}$.

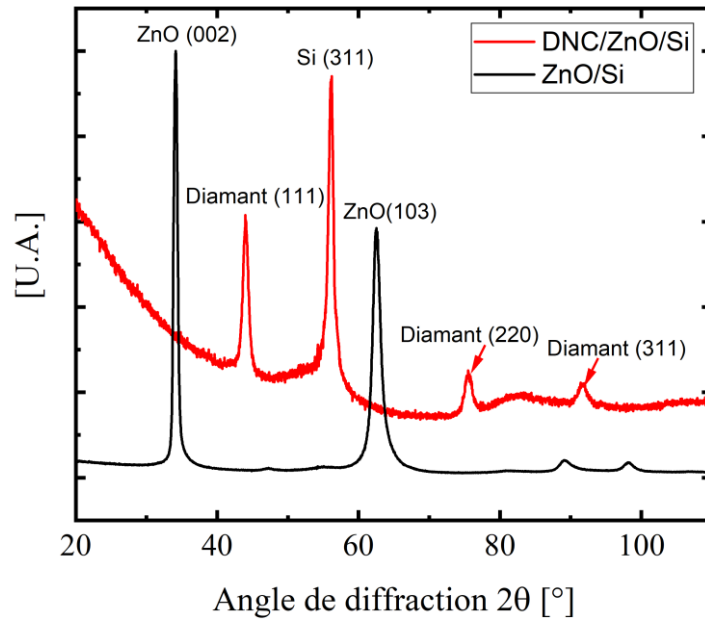


Figure III. 8 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon S1 après le dépôt de diamant (DNC/ZnO/Si) et de la structure ZnO/Si

En plus des deux techniques de caractérisation utilisées ci-dessus, les clichés MEB (Figure III. 9) confirment la synthèse d'un film de DNC sur la structure ZnO/Si. En effet, ces clichés présentent une morphologie relativement uniforme composée d'agglomérats formés de grains de taille nanométrique, caractéristique des films de diamant nanocristallin obtenus dans le réacteur Plasmodie [70]. Le film de DNC déposé est continu avec une rugosité de 33 nm déterminée par AFM, valeur supérieure d'un facteur 2 à celle obtenue sur le silicium qui n'est que de 16 nm [70].

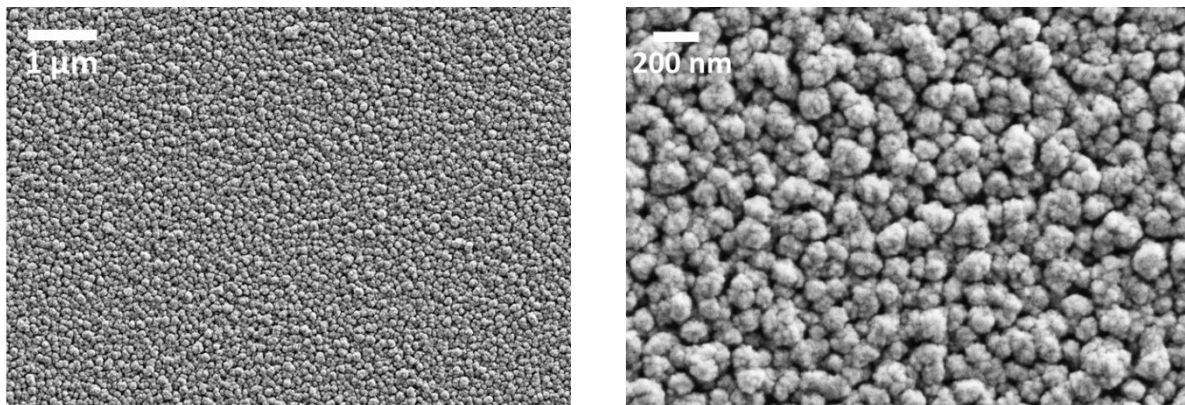


Figure III. 9 : Clichés MEB d'un film de DNC déposé sur la structure ZnO/Si (S1)

L'absence de l'oxyde de zinc après le dépôt des films de DNC pourrait être due à plusieurs facteurs. Tout d'abord, nous avons pensé que la température de 250 °C pouvait avoir un effet

sur la couche de ZnO, mais une exposition à cette température sans plasma n'a pas conduit à une perte de masse, invalidant cette hypothèse.

L'autre hypothèse est que le ZnO soit attaqué par le plasma de dépôt et gravé partiellement ou entièrement. Pour les essais de synthèse de DNC suivants, nous avons modifié les paramètres opératoires de différentes manières : dans un premier temps, en appliquant une puissance micro-onde de 1.2 kW au lieu de 3 kW pendant 1 h, pour que le plasma soit moins « agressif » pendant les premiers instants du dépôt puis, dans un second temps en faisant varier la stœchiométrie du mélange gazeux en augmentant le CH₄ et en diminuant le CO₂ afin d'augmenter les précurseurs de croissance et de diminuer les espèces de gravure. Ces tests n'ont pas donné de résultats satisfaisants puisqu'une perte de masse a été systématiquement observée pour tous les échantillons, ce qui montre que le ZnO continue à être gravé quelles que soient les conditions opératoires explorées.

Avant de chercher des solutions pour préserver le ZnO de la réactivité du plasma, nous avons commencé par quantifier l'épaisseur de ZnO gravée en utilisant l'équation (III.1) qui est obtenue en partant de l'équation (II.6), en considérant que l'épaisseur de diamant déposée est connue :

$$e_{ZnO}^{gravée} = \frac{m_{avant} - m_{après}}{e_{ZnO} \cdot \rho_{ZnO} + e_{Si} \cdot \rho_{Si}} + e_{DNC} \cdot \frac{\rho_D}{\rho_{ZnO}} \quad \text{III. 1}$$

Où $e_{ZnO}^{gravée}$ est l'épaisseur de l'oxyde de zinc gravée et e_{DNC} est l'épaisseur des films de DNC déposés qui est mesurée par réflectométrie sur l'échantillon de référence.

L'épaisseur de ZnO gravée sur l'échantillon S1 a été ainsi estimée à 500 nm, ce qui correspond à plus de la moitié de l'épaisseur de ZnO initiale (900 nm).

Afin de vérifier l'« agressivité » du plasma vis à vis du ZnO, des mesures de masse d'échantillons ZnO/Si ont été effectuées avant et après traitement en plasma d'hydrogène pur, les autres conditions opératoires restant identiques à celles utilisées pour le dépôt de DNC. Une vitesse de gravure du ZnO supérieure à 5 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ a ainsi été obtenue. Cela signifie que les 0.9 μm d'épaisseur du ZnO de l'échantillon S1 peuvent être gravés complètement au bout de seulement 15 minutes par un plasma d'hydrogène.

Pour résoudre ce problème de gravure, le dépôt d'une couche protectrice sacrificielle d'AlN sur les structures considérées dans cette étude a été envisagé. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, l'AlN fait partie des matériaux qui peuvent être utilisés pour la couche supérieure des dispositifs WLAW pour assurer le confinement des ondes acoustiques. L'idée était donc de voir si une couche d'AlN, assez fine pour conserver l'effet de confinement attendu avec le diamant déposé par-dessus, est aussi capable de protéger le ZnO pendant la croissance. La suite de l'étude a donc porté sur la faisabilité de la croissance des films de DNC sur les structures recouvertes par des couches d'AlN.

III.1.3.3. Dépôt sur AlN/ZnO/Si

III.1.3.3.1. Choix de la méthode d'ensemencement

Pour limiter au mieux la gravure du ZnO, même en présence de la couche d'AlN, nous avons dans un premier temps étudié l'influence de la solution de seeding sur l'épaisseur du ZnO gravée pendant la croissance. Pour ce faire, les 3 solutions de seeding évoquées dans le chapitre II ont été testées (voir Tableau II.1). La croissance des films de DNC a été réalisée en utilisant les CS à 250 °C pour un temps de synthèse de 2 h. Les substrats utilisés ont les caractéristiques suivantes : AlN (150 nm), ZnO (1.2 µm déposée à 170 °C).

Le tableau III.2 donne les épaisseurs de ZnO gravées en fonction de la nature de la poudre utilisée pour le seeding.

Tableau III. 2 : Epaisseur de ZnO gravée en fonction de la solution de seeding utilisée

| Solution de seeding | Diamètre des particules [nm] | Potentiel « zêta » | $e_{\text{ZnO}}^{\text{gravée}}$ [nm] |
|---------------------|------------------------------|--------------------|---------------------------------------|
| VM | 25 | « - » | 151 |
| Hydrogen D | 4-6 | « + » | 109 |
| VOX d | 4-6 | « - » | 70 |

Parmi ces 3 solutions, la solution 'VOX d' semble la plus adaptée pour réduire l'épaisseur de ZnO gravée. L'épaisseur gravée a en effet été réduite d'environ 50 % par rapport à la solution VM. Cela peut être dû à la combinaison d'une plus petite taille de grains comparée à la solution VM et au potentiel zêta négatif de la solution « VOX d » lié à sa terminaison de surface

composée de fonctions carboxylate. Quant à l'AlN, lorsqu'il est mis en contact avec la solution colloïdale à base d'eau, sa surface s'hydrolyse rapidement en formant AlOOH et/ou Al(OH) ce qui engendre la formation d'un groupe hydroxyle qui rend la charge de la surface positive. Par conséquent, une attraction électrostatique se produit entre les surfaces des nanoparticules de diamant et la surface de l'AlN [142]. Cette attraction permet une meilleure adhésion des grains de diamant et une meilleure couverture de la surface de l'AlN qui permet d'augmenter la densité de germination et garantir ainsi la continuité des films de DNC déposés. Cela peut effectivement aider à la réduction de la quantité de ZnO gravée lors de la croissance. La solution « VOX d » a été ainsi choisie pour ensemercer les différents substrats étudiés par la suite.

III.1.3.3.2. Optimisation des conditions de réalisation de la structure DNC/AlN/ZnO

Afin de diminuer la quantité de ZnO gravée pendant le dépôt de DNC, de nombreux échantillons ont été réalisés en faisant varier les paramètres suivants :

- L'épaisseur de l'AlN
- La température de dépôt du ZnO
- La température de dépôt du DNC
- La durée de synthèse du DNC

Il s'avère que la protection du ZnO est assurée lorsque l'épaisseur d'AlN est suffisante (≥ 150 nm), que la synthèse du ZnO se fait à température ambiante ($25\text{ }^\circ\text{C}$) et que la température de synthèse du DNC reste faible ($250\text{ }^\circ\text{C}$). La durée de synthèse de DNC n'a que peu d'influence sur la gravure dès lors qu'il n'est question que de quelques heures. Par la suite nous avons donc choisi d'utiliser la structure DNC ($250\text{ }^\circ\text{C}$) / AlN (0.15 ou $0.3\text{ }\mu\text{m}$) / ZnO (1.2 ou $2\text{ }\mu\text{m}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$) (Tableau III.1).

Les résultats obtenus pour l'échantillon S2 impliquant 150 nm d'AlN et $1.2\text{ }\mu\text{m}$ de ZnO déposé à $25\text{ }^\circ\text{C}$ (Tableau III. 1) sont ainsi réellement prometteurs. En effet, la surface de l'échantillon après dépôt, présentée en Figure III. 10a, témoigne de la présence du dépôt de DNC avec une rugosité de surface de 10 nm ainsi que de la continuité des films déposés. Sur la vue de la section transverse (Figure III. 10b), il est possible d'observer l'intégralité de la structure multicouche avec des épaisseurs de 250 nm , 150 nm , $1.2\text{ }\mu\text{m}$ de DNC, AlN et ZnO, respectivement, ce qui montre la préservation des différentes couches et notamment du ZnO.

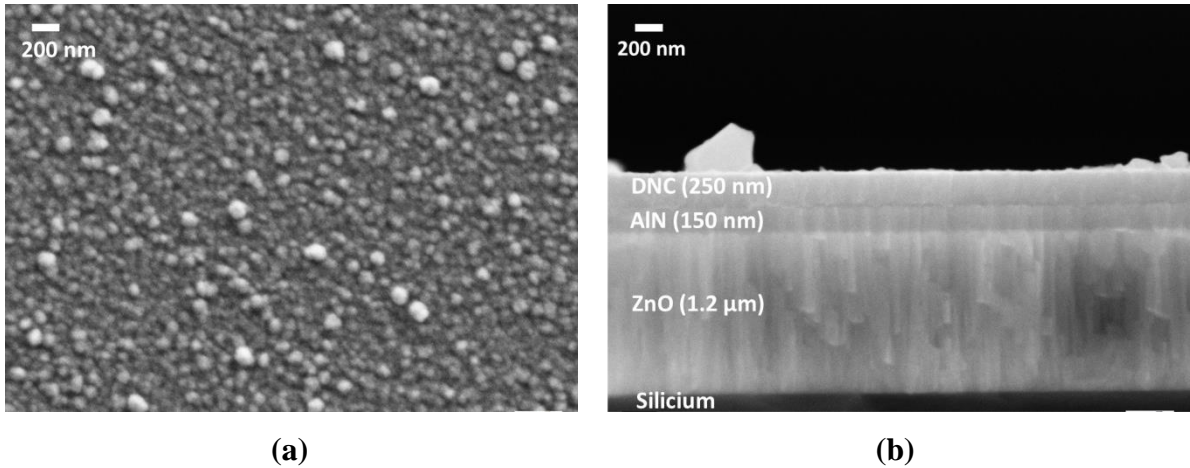


Figure III. 10 : Clichés MEB d'un film de DNC déposé sur la structure AlN/ZnO/Si (S2) : (a) surface de l'échantillon, (b) section transverse

La Figure III. 11 présente les spectres Raman obtenus sur l'échantillon S2 avant et après le dépôt du film de DNC. La largeur à mi-hauteur du pic diamant de 12 cm^{-1} est légèrement inférieure à celle obtenue sur l'échantillon S1.

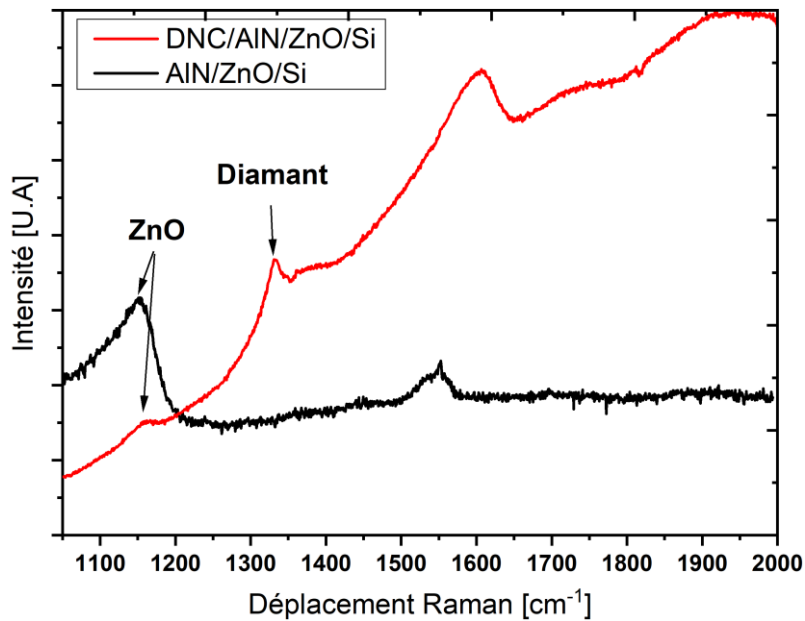


Figure III. 11 : Spectres Raman de l'échantillon S2 avant et après le dépôt du film de DNC

La bande à 1150 cm^{-1} peut être assignée au trans-polyacétylène mais aussi à la contribution du ZnO comme observée sur le spectre Raman de l'échantillon S2 avant le dépôt des films de DNC [88]. Notons qu'aucune contribution Raman de l'AlN avant ou après le dépôt de DNC n'a été observée.

En revanche les analyses DRX données en Figure III. 12 montrent bien la présence de l'AlN et du ZnO sur l'échantillon S2. En effet, différents pics de diffraction correspondant à AlN, ZnO et Si sont visibles sur les diffractomètres de rayons X avant et après la croissance du film de DNC : la principale contribution du ZnO due au pic de diffraction (103) qui est situé à $2\theta = 62.4^\circ$ (JCPDS, No. 36-1451) [143], les trois pics à $2\theta = 34.2^\circ$, 35.8° et 65.7° relatifs aux plans cristallins (100), (002) et (103), respectivement, de la structure hexagonale de l'AlN (JCPDS, No. 25-1133), les deux pics situés à $2\theta = 43.6^\circ$ et 74.8° après le dépôt du diamant relatifs aux plans cristallins (111) et (220), respectivement, de la structure cubique du diamant et enfin le pic situé à $2\theta = 56.2^\circ$ correspondant au plan (311) de la structure cubique du silicium. La taille des grains pour le film de DNC est estimée à 13 nm, ce qui est comparable à celle obtenue pour l'échantillon S1. Les analyses DRX constituent ainsi une preuve supplémentaire de la présence du ZnO et finalement de l'AlN sur l'échantillon. La présence de contraintes dans les films est cependant mise en évidence par le léger décalage des différents pics de diffraction après le dépôt de diamant.

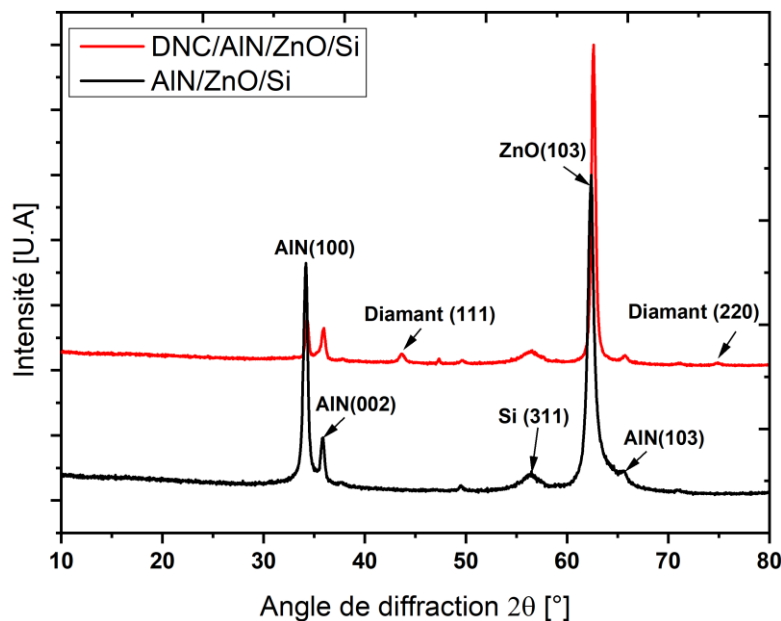


Figure III. 12 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon S2 avant et après le dépôt du film de DNC

III.1.3.4. Dépôt sur AlN/ZnO/LiNbO₃

L'étape suivante consiste à remplacer le substrat de silicium par le niobate de lithium. Pour viser des épaisseurs de DNC plus importantes, une épaisseur d'AlN supérieure (300 nm) a été déposée (Tableau III. 1). La morphologie du film de DNC de 300 nm d'épaisseur, déposé sur l'échantillon S3 (AlN/ZnO/LiNbO₃) est illustrée dans la Figure III. 13.

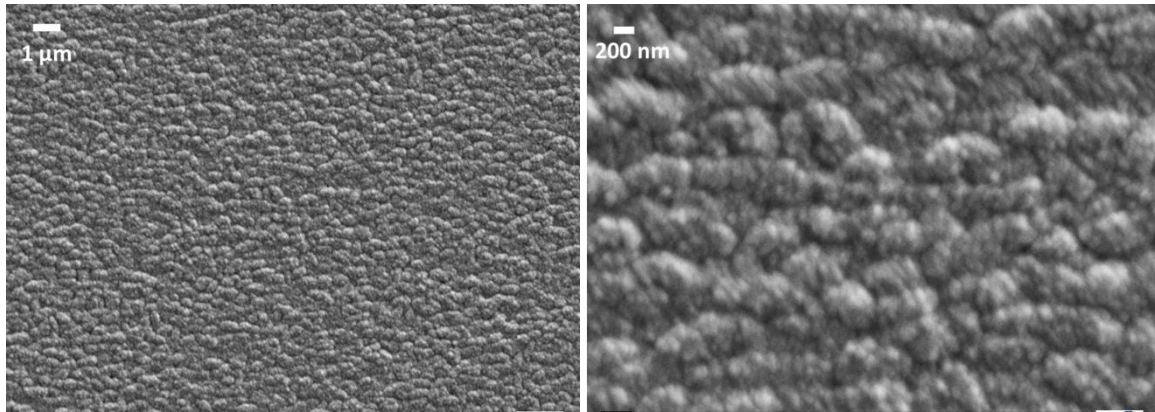


Figure III. 13 : Micrographies MEB d'un film de DNC déposé sur la structure AlN/ZnO/LiNbO₃ (S3)

Les clichés MEB montrent une structure formée d'agrégats caractéristique du diamant nanocristallin. La rugosité de surface obtenue sur l'échantillon S3 est de 19 nm ce qui est pratiquement le double de celle obtenue pour l'échantillon S2. Cette différence peut provenir de la couche d'AlN dont l'épaisseur est deux fois plus élevée. A noter que l'épaisseur de diamant de 300 nm est l'épaisseur maximale qui peut être obtenue sur ce type de substrat multicouche dans ces conditions de croissance puisqu'une délamination des films est observée lorsqu'on cherche à atteindre des épaisseurs supérieures.

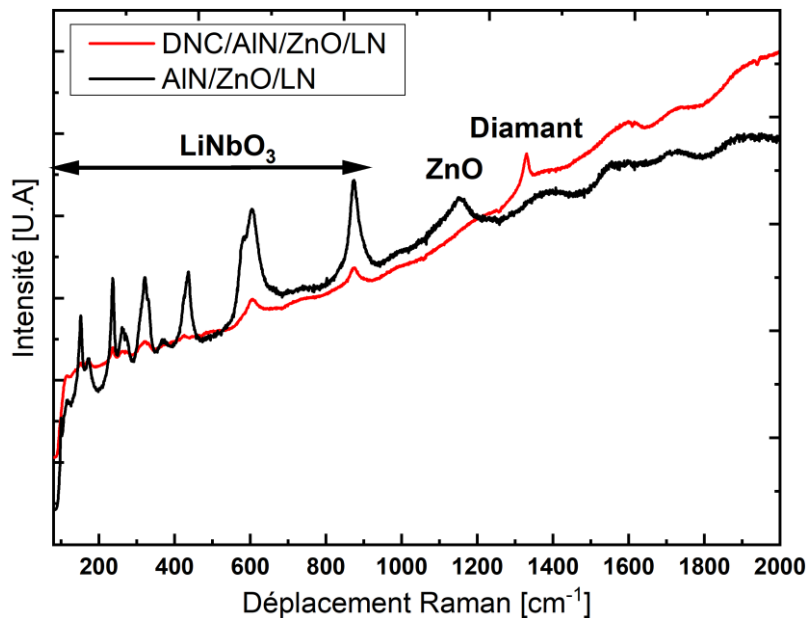


Figure III. 14 : Spectres Raman de l'échantillon S3 (AlN/ZnO/LiNbO₃) avant et après la croissance du film de DNC

Le spectre Raman de l'échantillon S3 avant et après la croissance des films de DNC présenté dans la Figure III. 14 est composé de 3 types de contributions.

Le premier intervalle, qui s'étend de 150 à 875 cm^{-1} , comporte principalement les contributions du LiNbO_3 [144-147]. On remarque sans difficulté que l'intensité des pics qui sont visibles dans cette zone diminue fortement après dépôt. Le pic Raman situé à 437 cm^{-1} peut être attribué au ZnO [148], mais il est confondu avec les pics Raman correspondants à LiNbO_3 qui se situent à 426 et/ou 448 cm^{-1} .

Le pic Raman du ZnO à 1150 cm^{-1} est clairement visible sur le spectre Raman du substrat AlN/ZnO/LN et disparaît après la croissance du film de DNC.

Enfin, la troisième contribution correspond au pic du diamant situé à 1332 cm^{-1} dont la FWHM a été estimée à 13 cm^{-1} , ce qui est comparable à celle obtenue sur l'échantillon S2. Le principal pic Raman de l' AlN habituellement reporté à 650 cm^{-1} [149] n'est pas clairement visible pour une épaisseur d' AlN de 300 nm utilisée ici pour l'échantillon S3.

Les différents pics caractéristiques de l' AlN (100) et du ZnO (103) observés dans les analyses DRX de l'échantillon S3 après le dépôt des films de DNC (Figure III. 15) prouvent bien la présence des 2 matériaux dans l'échantillon. Cependant, ces pics sont légèrement décalés par rapport à ceux observés dans le spectre avant dépôt des films de DNC. En effet, le pic d' AlN (100) apparaît à $2\theta = 36^\circ$ au lieu de $2\theta = 34.6^\circ$ et le pic du ZnO (103) apparaît à $2\theta = 61.8^\circ$ au lieu de $2\theta = 63^\circ$. Ce décalage est dû aux contraintes présentes dans les films. Ces contraintes sont beaucoup plus importantes dans la structure multicouche impliquant le LiNbO_3 (S3) que dans celle réalisée sur Si (S2). La taille des grains du diamant est estimée aux alentours de 16 nm, ce qui est supérieur à celle obtenue pour les échantillons S2 et S1, mais reste caractéristique du diamant nanocristallin.

Les caractéristiques des films de diamant déposés sur l'échantillon S3 démontrent ainsi l'aptitude du réacteur Plasmodie à revêtir les structures AlN/ZnO/LiNbO_3 avec des films nanocristallin continus.

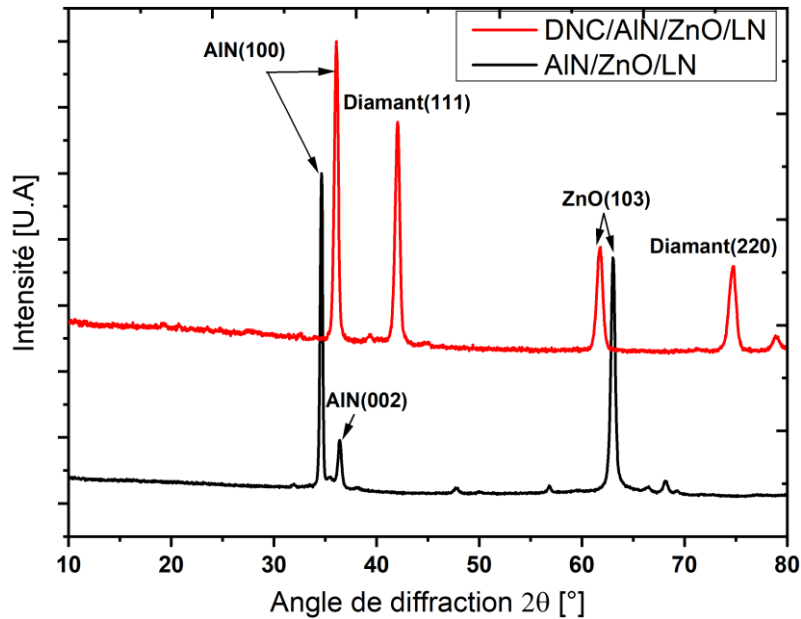


Figure III. 15 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon S3 avant et après le dépôt du film de DNC

III.1.3.5. Dépôt sur AlN/ZnO/IDTs/LiNbO₃

Nous avons jusqu'à présent réussi à effectuer des dépôts de films de DNC sur différentes structures multicouches impliquant les matériaux piézoélectriques nécessaires à la conception de dispositifs WLAW. Dans cette partie, nous allons étudier la faisabilité de ces dépôts sur des structures incluant les transducteurs interdigités (IDTs) déposés sur le LiNbO₃.

Le cliché MEB présenté dans la Figure III. 16a montre une image en électrons rétrodiffusés de l'ensemble du dispositif après le dépôt du film de DNC. On distingue encore très bien la structure du résonateur présenté en Figure III. 6 avant synthèse de ZnO, d'AlN et enfin de DNC. Les clichés MEB présentés dans les Figure III. 16b et Figure III. 16c illustrent la continuité des films de DNC et leur homogénéité sur tout l'échantillon et entre les doigts des IDTs en particulier. Cependant, des craquelures sont observées au niveau des IDTs (Figure III. 17) ainsi que des marques de décollement du film, témoignant ainsi d'une mauvaise adhérence de la couche déposée. Cela est dû à la faible densité de nucléation et à une inhomogénéité engendrées par la topographie locale des doigts des IDTs. En effet, la méthode de spin coating utilisée pour l'ensemencement de l'échantillon conduit, en raison de la topographie tridimensionnelle des IDTs, à une distribution inhomogène des particules de nanodiamant à la fois sur la surface et entre les doigts des IDTs. La mauvaise adhérence des films peut être également engendrée par la présence des contraintes thermiques qui peuvent se créer lors de l'étape de refroidissement

de l'échantillon après le dépôt des films de DNC, pouvant mener jusqu'à la délamination des films.

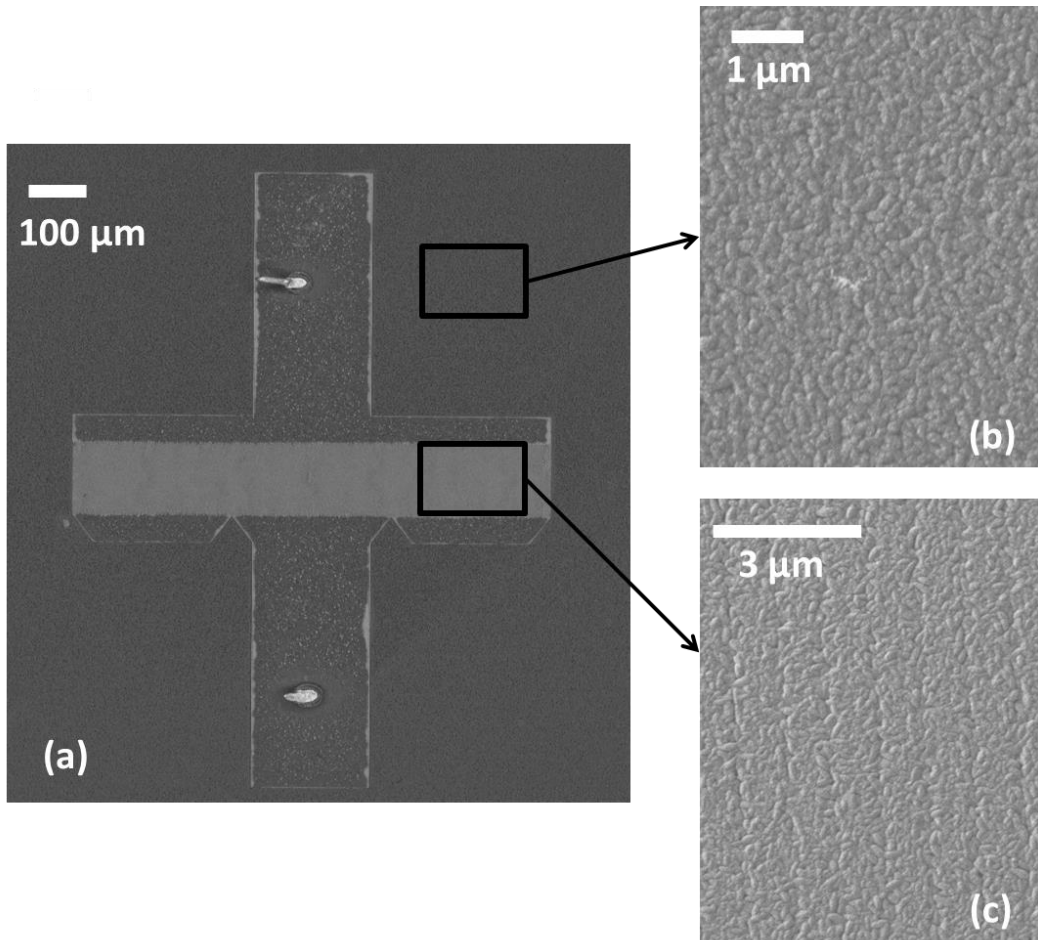


Figure III. 16 : Clichés MEB de la structure DNC/AlN/ZnO/IDTs/LiNbO₃ (S4) : (a) Vue d'ensemble ; (b) Zoom sur une zone en dehors du dispositif ; (c) Zoom sur les doigts des IDTs

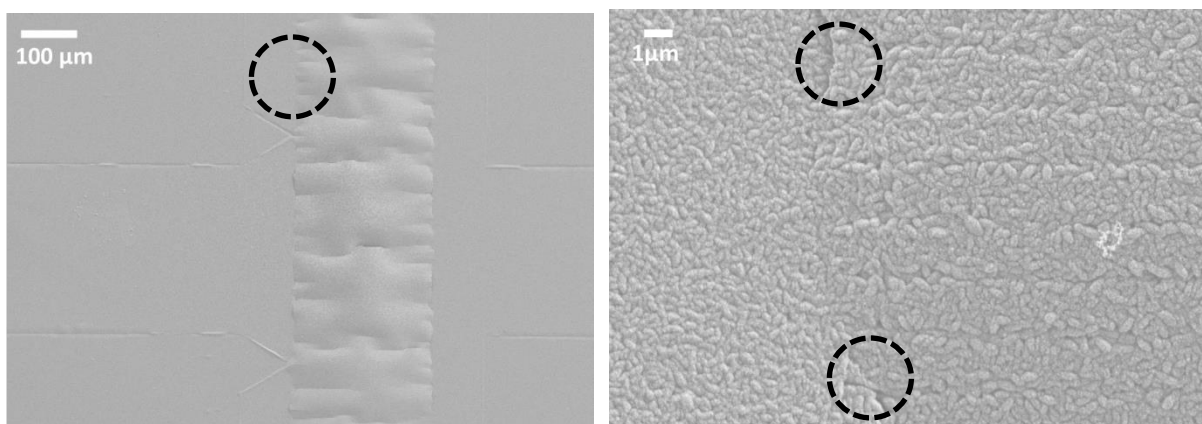


Figure III. 17 : Micrographies MEB des craquelures obtenues sur la zone des IDTs sur l'échantillon S4

La topographie de surface présentée par le biais de l'image AFM de la Figure III. 18a montre que la forme des IDTs se distingue toujours après les dépôts successifs de ZnO, d'AlN et de DNC. Nous retrouvons effectivement une période de $4.4 \mu\text{m}$ identique à celle mesurée sur le dispositif avant le dépôt des films de DNC (Figure III. 6). La largeur d'un doigt est maintenant de $2 \mu\text{m}$ au lieu de $1.32 \mu\text{m}$ initialement mesurée, ce qui montre que la zone entre les doigts a été remplie par l'ensemble des matériaux déposés. La zone hors des IDTs (Figure III. 18b) présente également un dépôt homogène. Au final, les films de DNC sont plus rugueux dans la zone des IDTs ($R_{\text{ms}} = 30 \text{ nm}$) que dans la zone hors des IDT ($R_{\text{ms}} = 20 \text{ nm}$), ce qui montre l'effet des électrodes sur la rugosité finale de la structure multicouches.

Plusieurs stratégies peuvent être adoptées pour améliorer l'adhérence du film de DNC sur la zone des IDTs, notamment en optimisant la méthode de prétraitement *ex situ* du substrat. La méthode du dip coating peut par exemple être utilisée car le fait de plonger l'échantillon de manière verticale dans la solution comprenant les nano-grains de diamant permettrait de couvrir de manière plus homogène l'espace entre les doigts des peignes.

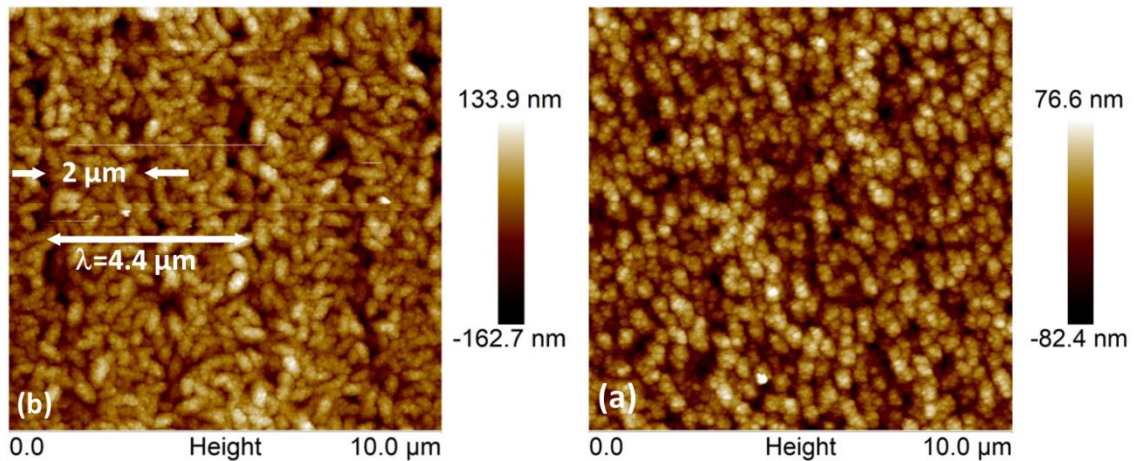


Figure III. 18 : Images AFM de la : (a) Zone des IDTs; (b) Zone hors des IDTs

III.1.4. Conclusions et perspectives

A travers cette étude, la croissance de films de DNC à basse température sur les structures ZnO/IDTs/LiNbO₃ en vue d'applications WLAW a été démontrée avec succès. Néanmoins, le dépôt des films de DNC sur l'oxyde de zinc nécessite l'utilisation d'une couche protectrice d'AlN de quelques centaines de nanomètres. En plus du dépôt de l'AlN, plusieurs stratégies ont été adoptées afin de limiter le phénomène de gravure par le plasma. Ainsi, une solution de

seeding différente de celle habituellement utilisée pour le silicium a été choisie et les caractéristiques des substrats ont été également optimisées.

Plusieurs études d'optimisation sont encore nécessaires avant d'obtenir un dispositif WLAW fonctionnel basé sur la structure DNC/ZnO/LN-Y128, notamment pour améliorer l'adhérence des films de DNC sur la zone des IDTs. En effet, la délamination du film observée au bout de 300 nm d'épaisseur dans les conditions étudiées, qui est engendrée par l'apparition de contraintes dans le film, compromet les dépôts d'épaisseurs supérieures alors que la simulation prévoit un dépôt de 2.5 μm de diamant pour assurer le confinement de l'onde WLAW aux alentours de la bande à 868 MHz. Pour autant, il est possible de réduire l'épaisseur de diamant nécessaire en modifiant la structure multicouche notamment en modifiant les matériaux piézoélectriques ou la structure elle-même. De plus, l'épaisseur de diamant nécessaire pourrait être réduite au micromètre en utilisant des fréquences de fonctionnement plus élevées, ce qui est envisageable expérimentalement. L'adhérence des films peut être par ailleurs améliorée en mettant en place une méthode d'ensemencement qui permet d'avoir une densité de nucléation élevée et homogène dans la zone des IDTs.

En tout état de cause, des mesures d'adhérence par nano-indentation doivent permettre de quantifier les contraintes que les films de DNC présentent et qui sont responsables de leur délamination.

Une fois la synthèse des films de DNC sur les structures multicouches parfaitement maîtrisée, le dernier challenge serait de connecter la structure WLAW fonctionnelle à base de diamant à l'antenne étirable sur élastomère pour obtenir un capteur de température sans fil « tatoué » sur la peau.

III.2. Etude de la synthèse de films de DNC sur des substrats tridimensionnels, application au revêtement du titane pour le domaine biomédical

III.2.1. Le titane et ses alliages dans le domaine biomédical

Les biomatériaux prennent une part de plus en plus grande dans la médecine actuelle [150]. En effet, tous les éléments qui permettent de réparer ou de régénérer le corps humain sont des biomatériaux, très utilisés dans plusieurs domaines thérapeutiques : cardiovasculaire, orthopédie et dentaire [151]. Les implants font partie des biomatériaux introduits dans le corps

humain qui sont utilisés à des fins de traitement ou de remplacement d'organes. Dans le choix des implants, les principaux critères sont [152] :

- Une biocompatibilité qui ne provoque pas de rejet de la part de l'organe receveur,
- Une stabilité chimique des constituants qui rend les implants résistants à l'agressivité physiologique,
- D'excellentes propriétés mécaniques qui rendent les implants résistants à l'usure et qui permettent leur utilisation à long terme.

Les propriétés physico-chimiques du titane et de ses alliages (comme le Ti6Al4V) telles que la biocompatibilité, la légèreté, une faible densité, une excellente résistance à la corrosion et un faible module d'élasticité, ont rendu ces matériaux très intéressants pour la conception des dispositifs médicaux implantables comme les implants dentaires, les prothèses articulaires (genou, hanche), les stents cardiovasculaires et les dispositifs de fixation vertébrale [151, 153-156]. Toutefois, le titane est sensible à l'usure qui peut être due à des micromouvements entre le fût osseux et l'implant. Par conséquent, après quelques années d'implantation, du fait de leur état de surface, ces implants en titane peuvent être sujets à des risques comme l'infection ou le descellement aseptique (perte de fixation de l'implant) qui résulte d'une réaction inflammatoire conduisant à l'altération du tissu osseux situé au niveau de l'implant. Ces complications engendrent la faillite de l'implant, qui se traduit par un échec fonctionnel nécessitant une révision chirurgicale. En effet, l'état de surface et la topographie des implants sont des facteurs particulièrement importants pour l'adhérence et la prolifération des cellules qui, à leur tour, jouent un rôle crucial dans la guérison et la cicatrisation.

Afin d'éviter les risques évoqués ci-dessus et d'accélérer l'ostéointégration, plusieurs méthodes de traitement de surface du titane sont réalisées, telles que la modification de la surface via des méthodes chimiques et physiques ou les revêtements physiques ou chimiques de la surface. Les méthodes les plus utilisées pour la modification de la surface des implants sont les traitements par laser [157], l'oxydation thermique [158], le sablage abrasif [159], les revêtements par procédés sol-gel [160], le dépôt physique en phase vapeur PVD [161], le dépôt chimique en phase vapeur CVD [162] et la pulvérisation thermique par plasma [163]. En plus des méthodes de modification de surface, il a été également reporté par Richard *et al.* [164], que la nanorugosité de la surface de l'implant permet d'améliorer nettement l'adhérence des cellules et leur prolifération, favorisant et renforçant ainsi le lien os/implant. A travers cette étude, il a été montré également que l'utilisation d'implants dont la rugosité de surface est de quelques

nanomètres, permet de réduire l'adhésion des bactéries limitant ainsi le risque d'infections. Des études conduites par Deligianni *et al.* [165] et Webster *et al.* [166] ont également démontré, qu'en réduisant la taille des grains des céramiques utilisées (l'alumine et l'hydroxyapatite) à une taille nanométrique, l'adhérence d'ostéoblastes s'améliore de manière significative, mais qu'en revanche, celle des cellules compétitives diminue, ce qui implique une accélération de l'ostéointégration *in vivo* et la réduction des risques infectieux.

III.2.2. Intérêt de revêtir le titane avec du diamant nanocristallin

Le diamant nanocristallin, de par sa faible rugosité de surface, sa dureté exceptionnelle (1000 kg.mm⁻² pour le diamant contre 230 kg.mm⁻² pour le titane), son faible coefficient de friction et son excellente biocompatibilité, peut être envisagé pour revêtir les implants afin de s'affranchir des problèmes rencontrés avec le titane et ses alliages et assurer une grande longévité de l'implant. En effet, sous forme de films, le DNC a montré une meilleure résistance aux colonisations de bactéries et la même biocompatibilité que les biomatériaux usuels [167-169]. Cet effet est probablement induit par la nanostructure et la morphologie constituée de nano-grains des films qui imitent, au moins dans une certaine mesure, l'architecture des tissus naturels [170]. De nombreuses études ont également été menées sur les interactions qui se produisent entre les cellules et la surface des films de DNC. Amaral *et al.* [171] ont constaté une meilleure prolifération des cellules MG63 (cellules d'ostéosarcome) et des cellules de la moelle osseuse humaine sur les films de DNC déposés sur des substrats de nitrure de silicium Si₃N₄, que sur les plaques de culture tissulaire en polystyrène (PTCS). Ces revêtements en films de DNC se sont révélés jusqu'à présent très prometteurs pour le développement d'une grande variété d'implants comme les implants dentaires [172, 173], les prothèses de hanche [174], les prothèses de l'articulation temporo-mandibulaire [175, 176] et les valves de cœur artificiel [152]. En guise d'illustration de ces applications potentielles, la Figure III.19 montre une valve de cœur artificiel en Ti6Al4V revêtue de films de DNC obtenu dans un réacteur RF PACVD.



Figure III. 19 : Photographie d'une valve de cœur artificiel en Ti6Al4V revêtue de films de DNC déposé par RF PACVD[152].

III.2.3. Problématiques rencontrées pour la croissance de DNC et objectifs de notre étude

Cependant, la principale difficulté à laquelle les chercheurs qui ont mené ces travaux ont été confrontés est de revêtir de manière conforme ces implants dont la géométrie est complexe. Les procédés de croissance habituels par plasmas micro-ondes en cavité résonnante sont très mal adaptés à cette croissance tridimensionnelle en raison, d'une part de la taille généralement limitée du plasma et, d'autre part, des perturbations générées par un substrat non plan sur le champ électromagnétique et donc sur le couplage onde-plasma. L'une des alternatives envisagées ici est donc d'utiliser un réacteur à plasma micro-onde distribué tel que Plasmodie qui permet de réaliser des décharges de grande dimension, typiquement un cylindre de plasma de 10 cm de diamètre et de 10 cm de hauteur, sans avoir recours à une cavité résonnante. Antonin *et al.* ont notamment démontré, dans une étude sur la croissance en 3D, la capacité d'un tel réacteur composé de 7 sources arrangées sous forme de matrice à effectuer des dépôts conformes de films de DNC à 350 °C sur des motifs de silicium en 3D d'une largeur de 10 μm et d'une profondeur de 70 μm , soit un rapport de forme de 1 : 7 [177]. Si ces résultats sont intéressants et peuvent être mis à profit pour des applications en microélectronique, les dimensions des microstructures traitées sont sans commune mesure avec les dimensions de la plupart des implants et prothèses utilisées dans le domaine biomédical qui sont de l'ordre du centimètre.

Dès lors les objectifs de notre étude sont multiples :

- Étudier la capacité du réacteur Plasmodie en configuration matricielle à traiter efficacement des substrats tridimensionnels sur plusieurs centimètres ;
- Étudier la synthèse de films de DNC sur des implants en titane ;
- Évaluer les propriétés biologiques des systèmes DNC/Ti et DNC/Ti6Al4V obtenus avec le réacteur plasmodie.

Dans un premier temps, nous allons étudier la faisabilité de la croissance des films de DNC sur des substrats en silicium de 2 et 4 pouces placés verticalement dans le réacteur. L'idée est de trouver les conditions de pression et de températures qui permettent d'obtenir des films de DNC homogènes sur des substrats transverses. Dans un deuxième temps ces conditions seront utilisées pour réaliser des dépôts sur des implants en titane de forme cylindriques. Dans un troisième et dernier temps nous nous intéresserons à la caractérisation des propriétés biologiques de substrats en titane et Ti6Al4V revêtus de films de DNC.

III.2.4. Etude de la synthèse de de films de DNC sur des substrats tridimensionnels

III.2.4.1. Sur silicium

III.2.4.1.1. Conditions expérimentale de croissance

La synthèse des films de DNC a été réalisée sur des wafers de silicium monocristallin (100) de 2 et 4 pouces de diamètre et de 550 μm d'épaisseur positionnés verticalement dans le réacteur en les collant avec de la colle de graphite sur une plaque en inox placée horizontalement sur le porte substrat. Les substrats ont été ensemencés par spin coating en utilisant la solution VM. Les paramètres du procédé fixés pour cette étude sont : une puissance micro-onde injectée de 3kW, un mélange gazeux composé de 96.4% de H_2 , 2.6% de CH_4 et 1% de CO_2 avec un débit total de 50 sccm. Pour discerner les effets de la pression et de la température du substrat, les croissances ont été effectuées à 3 pressions différentes 0.25, 0.35 et 0.45 mbar et 3 températures 250, 400 et 500 °C.

Un substrat de 4 pouces placé horizontalement dans le réacteur en positionnant le porte substrat à 10 cm des sources a été utilisé comme substrat de référence. Cette position a été retenue, car elle assure une homogénéité des films de DNC avec une variation en épaisseur inférieure à 10 % sur tout le substrat [68].

En ce qui concerne la croissance sur les substrats transverses, les wafers de silicium de 2 pouces et de 4 pouces ont été placés verticalement sur le porte substrat en le positionnant à 10 cm et 11.5 cm des sources, respectivement.

Des cartographies d'épaisseur sur l'ensemble de la surface de ces échantillons ont été obtenues par réflectométrie avec un pas de 5 mm.

Pour les mesures effectuées en fonction de la position sur les échantillons transverses, la position horizontale sera indiquée par le paramètre X-position et la position verticale par le paramètre Z-position.

Le Tableau III. 3 résume les différentes caractéristiques des échantillons et les conditions opératoires employées dans cette étude.

Tableau III. 3 : Caractéristiques des échantillons et conditions opératoires utilisées.

| Echantillon | Nature et taille du substrat | Alignement | Pression [mbar] | Température du porte substrat [°C] | Temps de dépôt [h] |
|-------------|------------------------------|------------|-----------------|------------------------------------|--------------------|
| S1 | Si-4 pouces | Horizontal | 0.35 | 400 | 2.5 |
| S2 | Si-2 pouces | Vertical | 0.45 | 400 | 3 |
| S3 | Si-2 pouces | Vertical | 0.35 | 400 | 3 |
| S4 | Si-2 pouces | Vertical | 0.25 | 400 | 3 |
| S5 | Si-2 pouces | Vertical | 0.35 | 500 | 3 |
| S6 | Si-2 pouces | Vertical | 0.35 | 250 | 3 |
| S7 | Si-4 pouces | Vertical | 0.25 | 400 | 3 |

III.2.4.1.2. Résultats expérimentaux

III.2.4.1.2.1. Sur silicium placé horizontalement dans le réacteur

Pour cerner les conditions opératoires qui nous permettent d'obtenir des films de DNC de bonne qualité, la croissance des films de DNC a été réalisée sur un substrat de silicium de référence (S1) durant 2.5 h à une pression de 0.35 mbar et une température de dépôt de 400 °C (Tableau III. 3). Les caractéristiques du film déposé sur l'échantillon S1 sont données dans la Figure III.20. La morphologie du dépôt se caractérise par un film continu composé d'agrégats type « ballas-like » caractéristique des films de DNC (Figure III. 20a). Le spectre Raman est caractéristique des films de DNC avec un pic diamant à 1332 cm^{-1} qui possède une FWHM de 18 cm^{-1} (Figure III.20b). Le profil d'épaisseur mesuré sur tout le diamètre de l'échantillon est globalement constant avec des valeurs comprises entre 120 et 140 nm (Figure III. 20c), ce qui représente une variation relative d'épaisseur de 15 % sur 10 cm ce qui est satisfaisant en terme d'homogénéité et comparable aux résultats obtenus antérieurement [7]. Cette homogénéité en

épaisseur est confirmée sur l'intégralité de l'échantillon par l'uniformité de la couleur observée sur toute la surface (Figure III. 20c).

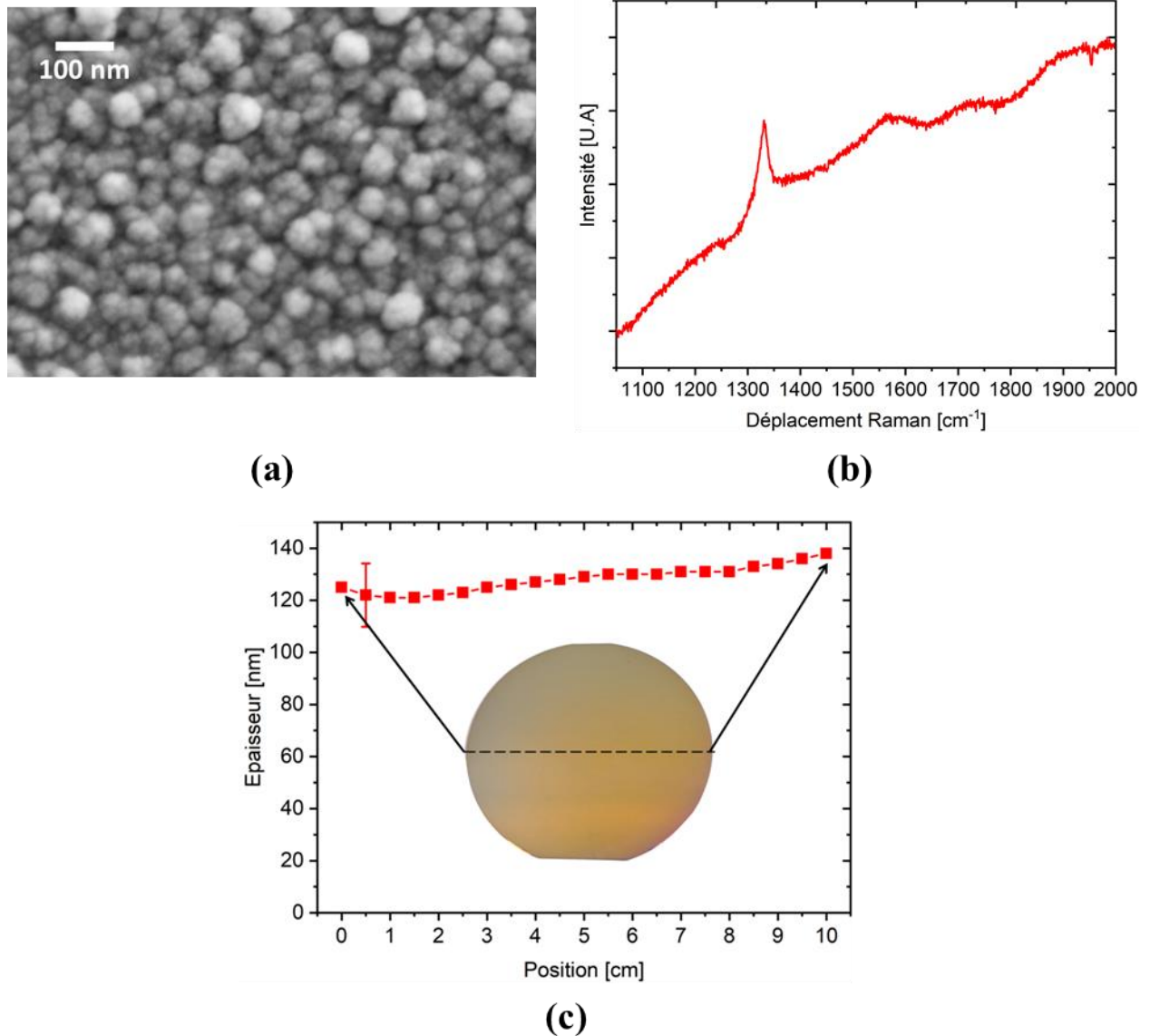


Figure III. 20 : Caractéristiques du film de DNC de référence synthétisé sur le substrat de silicium de 4-pouces de diamètre placé horizontalement dans le réacteur (S1) : (a) Cliché MEB ; (b) Spectre Raman ; (c) Photographie de l'échantillon et profil d'épaisseur suivant le diamètre.

III.2.4.1.2.2. Sur silicium placé verticalement dans le réacteur

III.2.4.1.2.2.1. Wafer de 2 pouces de diamètre

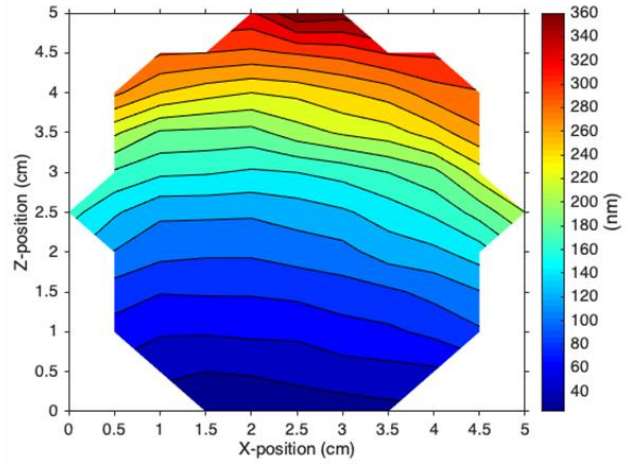
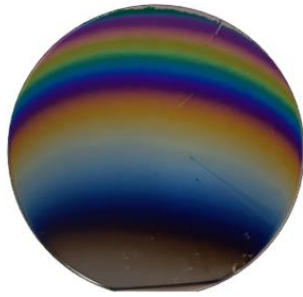
a. Effet de la pression

Les croissances des films de DNC sur les substrats transverses S2, S3 et S4 ont été réalisées durant 3h à des pressions de 0.45, 0.35 et 0.25 mbar, respectivement, et à une température imposée sur le porte substrat de 400 °C (Tableau III. 3). Les photographies des 3 échantillons

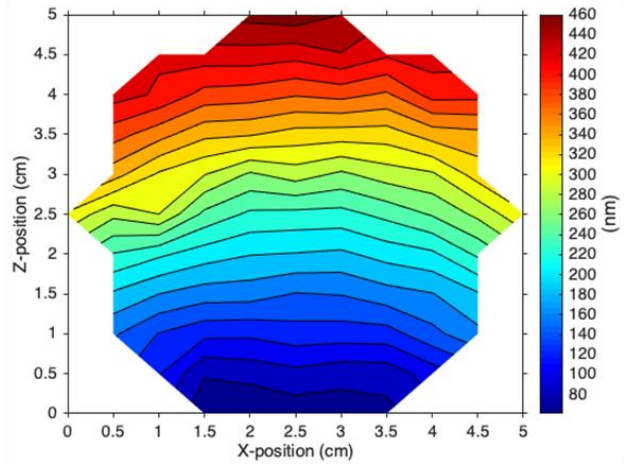
présentées dans la Figure III.21a révèlent la présence de multiples franges colorées qui, en se basant sur le principe d'interférences lumineuses par les couches minces, indiquent une très forte hétérogénéité en épaisseur des films de DNC. Ceci est confirmé quantitativement par les cartographies d'épaisseur de ces films présentées dans la Figure III.21b. Il est important de noter que le système de fixation des échantillons sur le porte substrat peut-être à l'origine des faibles valeurs d'épaisseur, inhabituelles à cette position sur des substrats horizontaux, estimées en bas des 3 échantillons S2, S3 et S4.

En comparant les photographies et les cartographies des 3 échantillons obtenues, nous constatons que l'homogénéité des films est nettement améliorée quand la pression diminue. Ce comportement est confirmé par l'évolution des profils d'épaisseur en fonction de la pression présentés dans la Figure III.22. En effet, pour les 3 échantillons, nous observons une augmentation de l'épaisseur suivant la direction verticale Z, en partant du bas de l'échantillon situé sur le porte substrat à 10 cm des sources jusqu'en haut de l'échantillon situé à 5 cm des sources (Figure III.22a). Ainsi, le long des 5 cm de l'échantillon, l'épaisseur augmente de 27 à 377 nm, *i.e.* d'un facteur 14, à 0.45 mbar (S2), de 68 à 473 nm, *i.e.* d'un facteur 7, à 0.35 mbar (S3) et de 53 à 149 nm, *i.e.* d'un facteur 3, à 0.25 mbar (S4), ce qui correspond à des variations de 70, 80 et 20 nm.cm⁻¹, respectivement. Cette évolution met en évidence l'influence de la diminution de la pression sur l'homogénéité des films déposés sur les substrats transverses suivant la direction verticale. Les profils d'épaisseur obtenus suivant la direction horizontale présentés dans la Figure III.22b montrent une allure concave similaire pour les 3 échantillons. En effet, une épaisseur minimum est mesurée au centre et des épaisseurs plus élevées sur les bords. Cette tendance était attendue au vu de la forme des lignes de niveau des cartographies en épaisseur de la Figure III. 21b. Des variations d'épaisseur d'un facteur de 1.8, 1.4 et 1.4 sont obtenues entre le centre de l'échantillon et les bords à 0.45 mbar (S2), 0.35 mbar (S3) et 0.25 mbar (S4), respectivement. Cela montre que la pression affecte de manière assez limitée l'homogénéité des films suivant la direction horizontale.

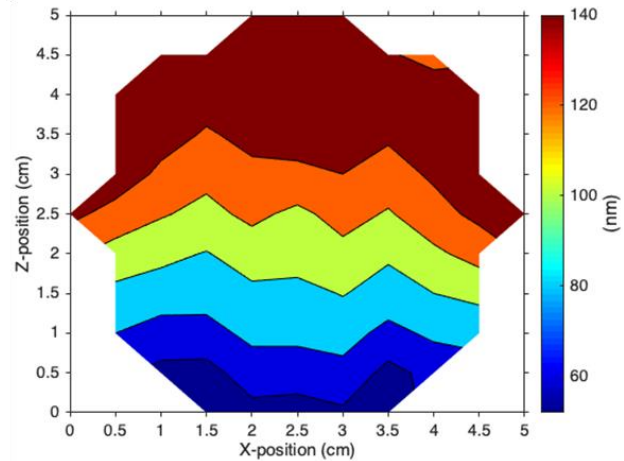
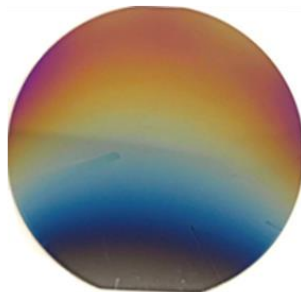
0.45 mbar



0.35 mbar



0.25 mbar



(a)

(b)

Figure III. 21 : (a) Photographies ; (b) Cartographies de l'épaisseur, des films de DNC synthétisés à 0.45, 0.35 et 0.25 mbar sur des wafers de silicium de 2 pouces de diamètre placés verticalement dans le réacteur, ce qui correspond à S2, S3 et S4, respectivement.

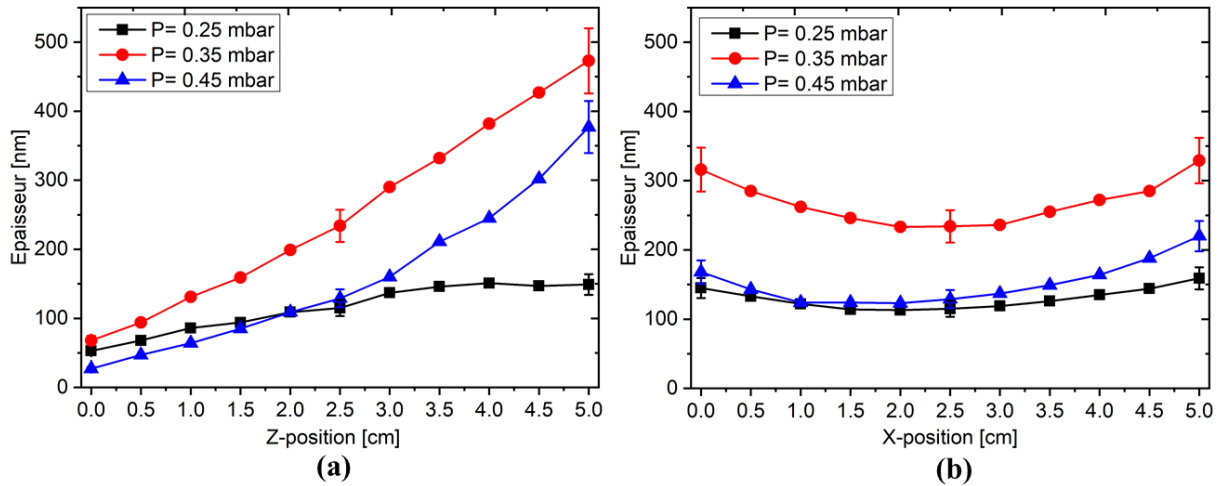


Figure III. 22 : Profils d'épaisseur des films de DNC synthétisés à 0.45, 0.35 et 0.25 mbar sur des wafers de silicium de 2 pouces de diamètre placés verticalement dans le réacteur, ce qui correspond à S2, S3 et S4, respectivement, suivant : (a) la direction verticale (Z-position) à X-position de 2.5 cm ; (b) la direction horizontale (X-position) à Z-position de 2.5 cm

Les images MEB de la Figure III.23 présentent la morphologie des films de DNC le long de la direction verticale (Z-position) à X-position = 2.5 cm pour les échantillons S3 ($p = 0.35$ mbar) et S4 ($p = 0.25$ mbar) et le long de la direction horizontale (X-position) à Z-position = 2.5 cm pour l'échantillon S4. Les images ont été prises à 0, 1.5, 2.5, 3.5 et 5 cm le long des directions verticales et horizontales. Notons que, quelle que soit la position ou la pression, les films présentent une structure granulaire. Nous observons deux types de morphologies distinctes sur les profils obtenus suivant la direction verticale sur les échantillons S3 et S4. En effet, pour les 2 échantillons, la morphologie obtenue à 0 cm est différente de celle obtenue à partir de 1.5 cm. A 0 cm, la surface des films est granulaire et laisse apparaître des agglomérats de type « ballas-like » pour lesquels de légères cristallites facettées peuvent être observées. Ces morphologies sont typiques des films de DNC, dont la croissance est gouvernée par la germination secondaire. En revanche, à partir de 1.5 cm, *i.e.* à des distances plus faibles des sources, nous observons des agglomérats beaucoup plus facettés de taille sub-micrométrique. Nous remarquons également que la taille de ces agrégats augmente de manière significative en partant de la position 1.5 cm vers le haut de l'échantillon près des sources micro-ondes. Ces images mettent en évidence une tendance conforme à l'étude réalisée par Baudrillart *et al.* [68] dans laquelle l'influence de la position du porte substrat sur la microstructure des films de DNC synthétisés sur des substrats de silicium placés horizontalement dans le réacteur a été examinée. En effet, à travers cette étude, il a été montré que les surfaces évoluent d'une morphologie granulaire de type « ballas-like » à une morphologie plus facettée quand on se rapproche des sources micro-

onde, ce qui correspond à une transition de la structure nanocristalline à la structure microcristalline que l'on retrouve sur nos échantillons placés verticalement. Très peu de changements de forme et de taille d'agrégats sont visibles sur le profil morphologique horizontal de l'échantillon S4. Néanmoins, il est important de souligner le fait que ces agrégats sont facettés même le long de la direction horizontale et donc différent de ceux obtenus sur l'échantillon S1. Cela peut être dû à la différence de pression de dépôt mais surtout à la différence de la position à laquelle la morphologie a été observée, c'est-à-dire une position de 10 cm pour l'échantillon S1 et une position de 7.5 cm pour le profil radial étudié à Z-position = 2.5 cm l'échantillon S4.

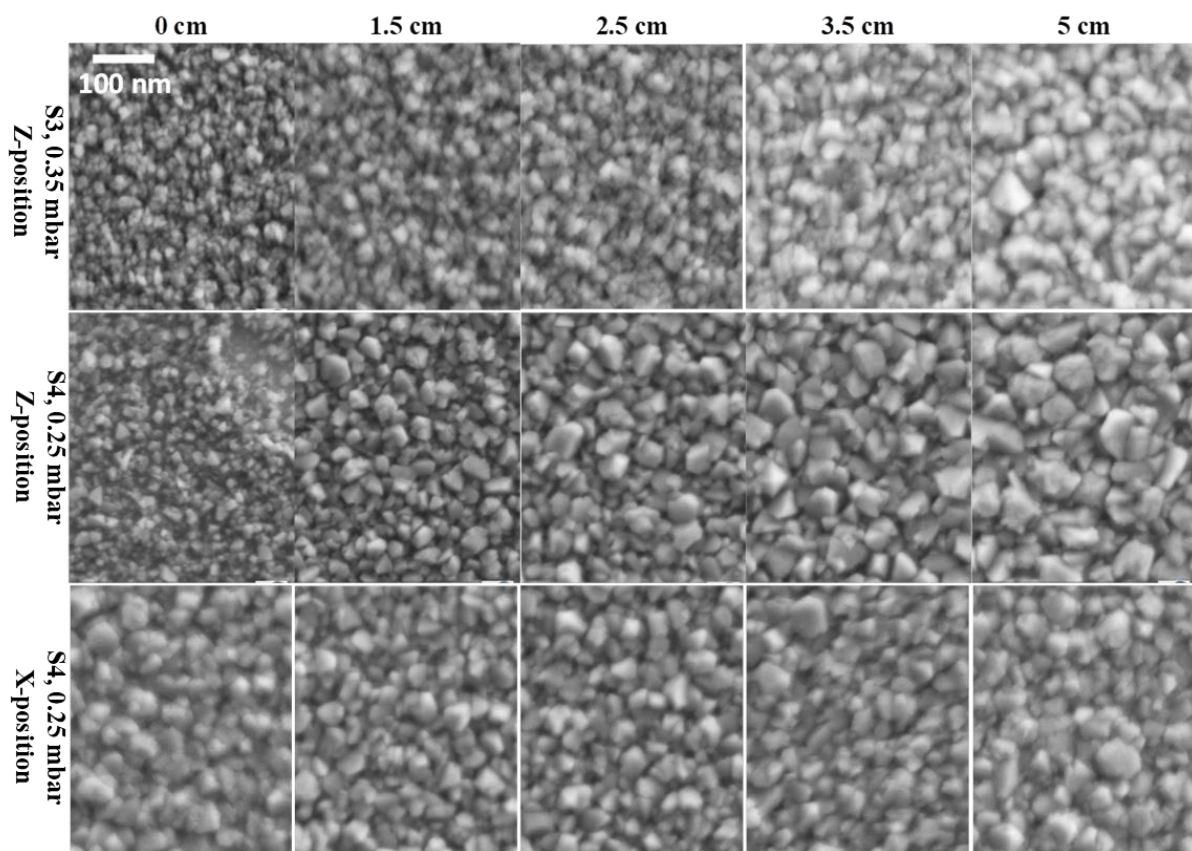


Figure III. 23 : Clichés MEB des films de DNC synthésisés sur des wafers de silicium de 2 pouces de diamètre placés verticalement dans le réacteur obtenus le long de la direction verticale (Z-position) à X-position de 2.5 cm pour les échantillons S3 ($p = 0.35$ mbar) et S4 ($p = 0.25$ mbar) et le long de la direction horizontale (X-position) à Z-position de 2.5 cm pour l'échantillon S4 ($p = 0.25$ mbar)

La Figure III.24a. correspond aux spectres Raman de l'échantillon S4 réalisés pour différentes positions le long de la direction verticale (Z-position) à X-position = 2.5 cm avec un pas de 1 cm. L'ensemble de ces spectres met en évidence pratiquement les mêmes contributions comme

le pic diamant, toujours à 1332 cm^{-1} , les bandes caractéristiques des phases graphitiques et celles du TPA.

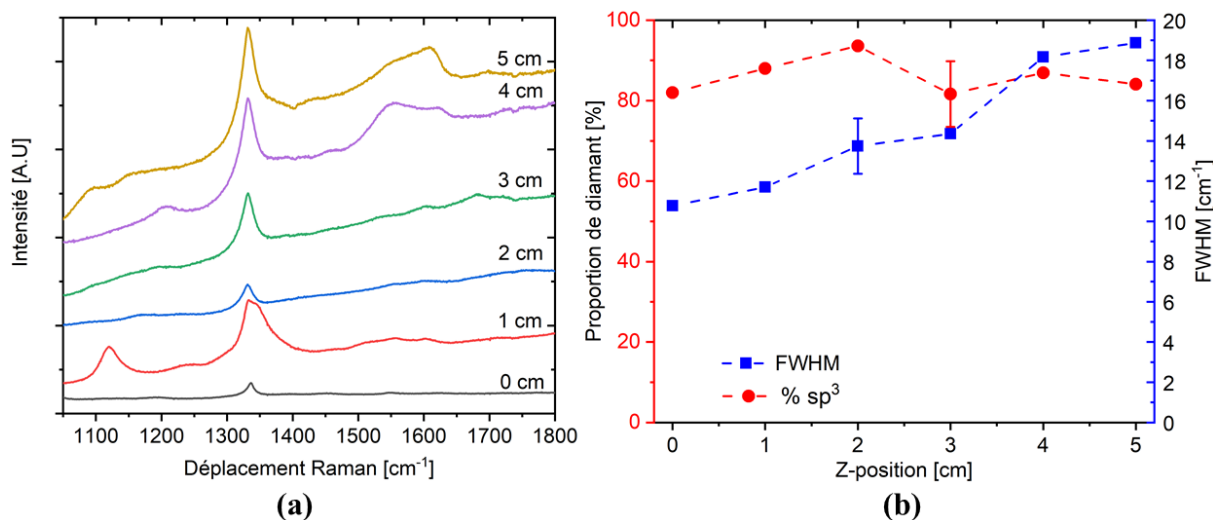


Figure III. 24 : Caractéristiques Raman du film de DNC déposé à 0.25 mbar sur le silicium de 2 pouces de diamètre (S4) le long de la direction verticale : (a) Spectres Raman ; (b) Proportion de diamant et FWHM du pic diamant

Les spectres Raman réalisés à 4 et 5 cm sur l'échantillon (proche des sources) montrent cependant des contributions graphitiques beaucoup plus prononcées, plus particulièrement celles de la bande G située à 1580 cm^{-1} . Il semble intéressant de remarquer que les films possédant ces particularités sont tous composés d'agrégats facettés comme nous l'avons précédemment décrit (Figure III.23). Dans l'étude de Baudrillart *et al.* qui porte sur l'influence de la distance entre le porte substrat et les sources micro-onde sur les caractéristiques des films de DNC déposés sur des substrats placés horizontalement dans le réacteur, les spectres Raman des films de DNC déposés sont caractérisés par un pic de diamant plus large à 4 cm qu'à 10 cm des sources micro-onde. Dans notre cas, pour les mêmes conditions, le pic diamant est bien défini et visible quelle que soit la position verticale sur l'échantillon

Afin de montrer l'effet de la pression sur l'homogénéité des propriétés microstructurales des films déposés, la Figure III.24b reporte l'évolution de la proportion du diamant ainsi que la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic diamant à 1332 cm^{-1} le long de la direction verticale à X-position = 2.5 cm pour l'échantillon S4. Nous constatons qu'il y a peu de variations de la proportion du diamant avec des valeurs de % sp^3 qui varient entre 80 et 90 %. Cela veut dire que les intensités des bandes graphitiques visibles sur les spectres Raman obtenus en haut de l'échantillon à 4 et 5 cm (près des sources) n'affectent visiblement pas les valeurs de la proportion du diamant présente dans les films de DNC déposés. En ce qui concerne la largeur à mi-hauteur, nous remarquons que cette dernière augmente de 11 à 19 cm^{-1} lorsqu'on se

déplace le long de la verticale du bas vers le haut de l'échantillon. Cette tendance est similaire à celle obtenue dans l'étude menée par Baudrillart *et al.* [68] où pour une pression de dépôt de 0.25 mbar sur un échantillon placé horizontalement dans le réacteur, la largeur à mi-hauteur augmente de 14 à 21 cm⁻¹ lorsque la distance entre le substrat et les sources micro-onde diminue de 11.5 cm à 7.5 cm. Dans l'étude menée par Baudrillart *et al.*, cette tendance a été interprétée comme une conséquence des contraintes internes des cristallites qui augmentent quand on se rapproche des sources.

De ces différentes observations, nous pouvons conclure qu'une faible pression est l'un des paramètres clés permettant de déposer des films de DNC plus homogènes en épaisseur, microstructure et qualité suivant la verticale. Rappelons que l'obtention de films dont l'épaisseur et la microstructure sont uniformes sur toute la surface d'un substrat de géométrie complexe est un élément déterminant pour les applications biomédicales envisagées.

b. Effet de la température

L'hétérogénéité verticale des films de diamant en termes d'épaisseur et de microstructure pourrait résulter d'un gradient de température suivant le diamètre du substrat ou d'un gradient de concentration des espèces présentes au voisinage de la surface du substrat.

Pour la présente étude, les gradients de température de gaz et de densité d'espèces suivant la direction horizontale peuvent être négligés, puisque le plasma formé par les 16 sources micro-onde est considéré comme homogène dans cette direction [68, 178] pour une Z-position donnée. En revanche, les gradients de température de gaz et de concentration des espèces suivant la direction verticale [178] peuvent être à l'origine de l'hétérogénéité des films observée le long de la direction verticale des échantillons S2 et S3. Ainsi, un gradient de température vertical au sein de l'échantillon peut provenir d'un gradient de température entre le plasma (température du gaz), qui est a priori plus chaud quand on se rapproche des sources et donc en haut de l'échantillon et la température du porte substrat chauffé, qui est en contact direct avec le bas de l'échantillon.

Nous nous sommes donc intéressés à l'influence de la température du porte échantillon sur l'homogénéité verticale des films de DNC déposés. En guise de comparaison avec la croissance effectuée à 0.35 mbar et à 400°C (S3), deux croissances supplémentaires ont été réalisées à 0.35 mbar à 2 températures différentes de 500 °C (S5) et 250°C (S6). Comme la vitesse de croissance dépend fortement de la température, la Figure III.25 montre les variations relatives d'épaisseur des échantillons obtenus suivant la direction verticale (Z-position) à X-position = 2.5 cm

(Figure III.25 a) et la direction horizontale (X-position) à Z-position = 2.5 cm (Figure III.25 b) pour les 3 températures étudiées.

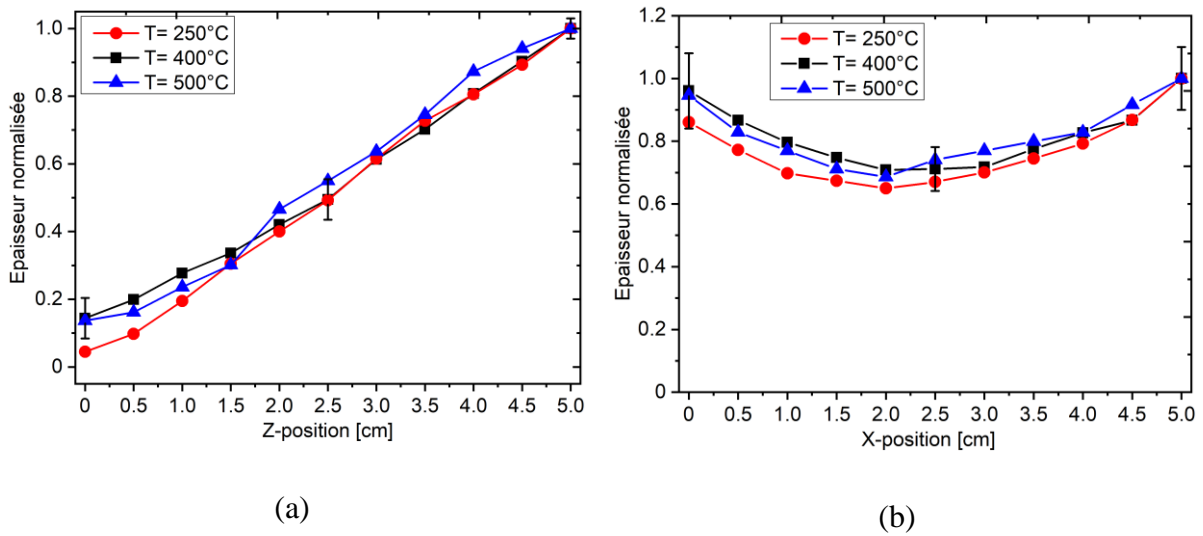


Figure III. 25 : Profils d'épaisseur normalisée des films de DNC synthétisés à 250, 400 et 500°C sur des wafers de silicium de 2 pouces de diamètre placés verticalement dans le réacteur, ce qui correspond à S5, S3 et S6 respectivement, suivant : (a) la direction verticale (Z-position) à X-position de 2.5 cm ; (b) la direction horizontale (X-position) à Z-position de 2.5 cm

Aucun effet de la température du substrat sur l'épaisseur normalisée par rapport à la valeur maximale d'épaisseur des films de DNC obtenue le long des 2 directions de l'échantillon, n'est mis en exergue à travers les profils de la Figure III.25. Nous constatons également que l'hétérogénéité des films suivant la direction verticale reste toute aussi importante quelle que soit la température de dépôt, avec une évolution d'un facteur 10 environ entre le bas et le haut de l'échantillon.

Afin d'étudier l'éventuelle influence de la température du porte substrat sur le gradient de température suivant le diamètre du substrat de silicium de 2 pouces disposé verticalement, des simulations ont été réalisées en utilisant le module de transfert de chaleur du logiciel Comsol Multiphysics [179]. La structure simulée se compose d'une enceinte en acier inoxydable de 30 cm de diamètre, d'un porte substrat de 10 cm de diamètre en molybdène et d'un substrat de silicium de 2 pouces de diamètre disposé verticalement dans le réacteur. L'échantillon baigne dans une atmosphère composée d'hydrogène à 0.35 mbar. La Figure III.26a donne un exemple de simulation 3D du champ de température obtenu dans l'enceinte du réacteur et dans le substrat de silicium quand la température du porte échantillon est fixée à 250°C et la température du gaz à 627 °C à 4 cm des sources micro-onde. Celle-ci est déterminée via la spectroscopie optique d'émission par le biais de la structure rotationnelle de l'état électronique excité de H_2 ($d^3 \Pi_u^-$)

[180]. Cette température du gaz à 4 cm est supposée constante quelle que soit la température du porte substrat imposé puisque la puissance micro-onde et la pression ne varient pas. Dans ces simulations, nous tenons uniquement compte de la chaleur apportée par le plasma et le porte substrat car ils constituent en fait les seules sources de chauffage des substrats disposés verticalement dans le réacteur.

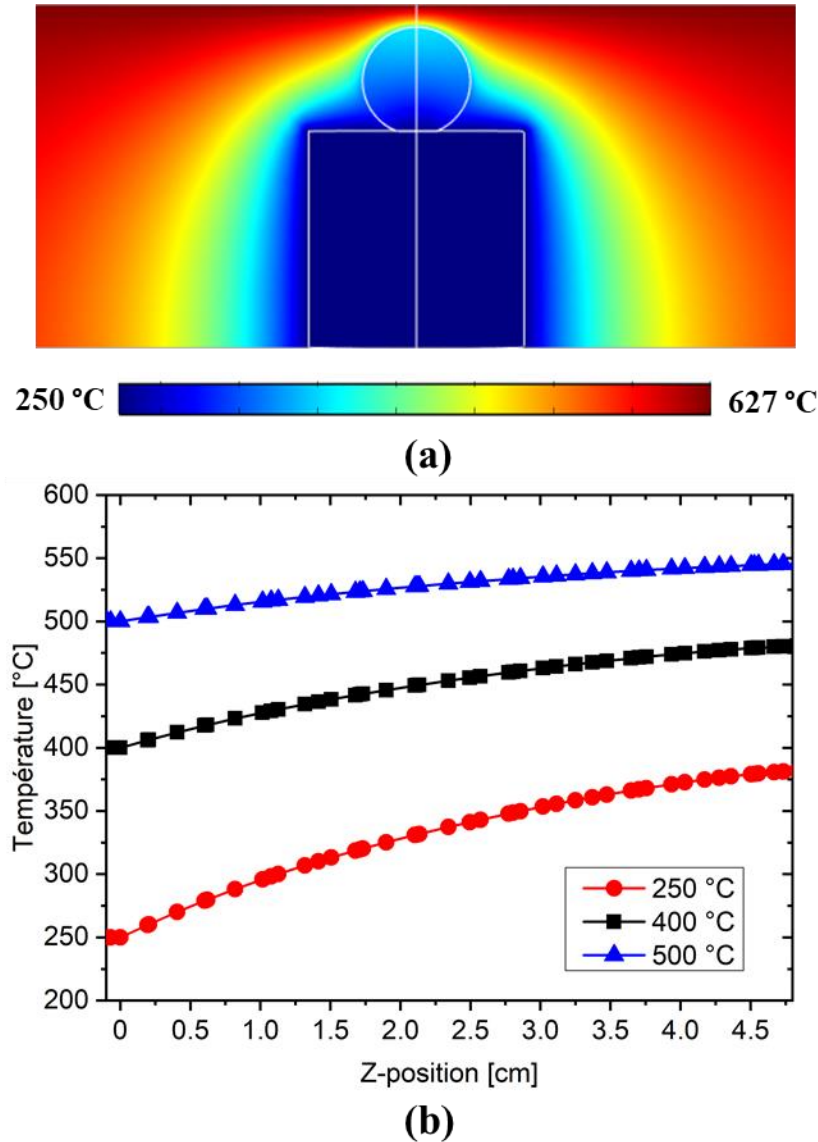


Figure III. 26 : (a) Champs de température calculés dans le réacteur et dans le wafer de silicium de 2 pouces de diamètre placé verticalement sur le porte substrat dans une atmosphère composée de H_2 quand la température de l'échantillon est fixée à 250°C et la température de gaz à 627°C à 4 cm des sources micro-onde ; (b) Profils de températures obtenus le long d'un wafer de silicium de 2 pouces de diamètre suivant la direction verticale (Z-position) en fonction de la température du porte substrat fixée à 250, 400 et 500°C.

A partir de ces simulations, il est possible d'extraire des profils de température le long de la direction verticale de l'échantillon en fonction de la température du porte substrat (Figure

III.26b). Comme attendu, la température de l'échantillon augmente quand la température du porte substrat augmente. De plus, l'écart de température entre le bas et le haut de l'échantillon décroît quand la température du porte substrat augmente. Nous retrouvons, en effet, des écarts de 130, 80 et 45°C quand les températures du porte échantillon sont fixées à 250, 400 et 500°C, respectivement. Ces valeurs sont cohérentes avec les mesures expérimentales obtenues avec le pyromètre bi-chromatique. Cela montre que le gradient de température le long de l'échantillon varie fortement quand la température imposée au porte substrat varie. Malgré ces gradients de température différents le long de la verticale de l'échantillon, la variation relative d'épaisseur est la même (Figure III.25). Nous pouvons ainsi déduire que l'hétérogénéité des films est principalement due au gradient de concentration d'espèces et non pas au gradient de température. Par conséquent, maintenir une température uniforme sur tout l'échantillon n'est vraisemblablement pas le paramètre déterminant pour obtenir l'homogénéité des films de DNC notamment en ce qui concerne l'épaisseur suivant la verticale.

III.2.4.1.2.2.2. Wafer de 4 pouces de diamètre

L'étude précédente ayant mis en évidence, d'une part, qu'une basse pression est favorable à une meilleure homogénéité verticale des films et que d'autre part, la température du porte substrat n'a pas une influence drastique, nous avons cherché à réaliser des dépôts verticaux sur de plus grand substrats à 0.25 mbar et 400°C en utilisant un substrat de silicium de 4-pouce de diamètre placé verticalement sur le porte échantillon et positionné à une distance de 11.5 cm des sources micro-onde (S7, Tableau III. 3).

La Figure III.27 présente les caractéristiques du film de DNC obtenu : photographie de l'échantillon S7 (Figure III.27a), image MEB prise à X-position = 5 cm et à Z-position = 4 cm de l'échantillon ce qui correspond à une distance de 7.5 cm des sources micro-onde (Figure III.27b), cartographie d'épaisseur sur tout l'échantillon (Figure III.27c), et profils d'épaisseur horizontal et vertical (Figure III.27d). Sur la photographie de l'échantillon avec les nuances de couleurs observées, il semble que seule la partie centrale a été revêtue. La cartographie d'épaisseur montre effectivement que les films de DNC sont beaucoup moins épais dans les zones Z-position = 0-2 cm et Z-position = 8-10 cm, c'est à dire au voisinage du porte substrat et quand on se rapproche des sources micro-ondes. L'absence de dépôt en bas de l'échantillon est due à la plus faible quantité d'espèces actives présentes dans le plasma au voisinage du porte substrat, du fait de la grande distance des sources micro-onde, qui est de 11.5 cm, couplée avec l'influence du système de fixation de l'échantillon. Quant à l'absence de dépôt en haut de

l'échantillon, celle-ci est due au fait que les espèces de gravure l'emportent sur les espèces de croissance quand on se rapproche des sources micro-ondes et au fait que le plasma est plus chaud près des sources (le haut de l'échantillon est maintenant à 1.5 cm des sources). Nous remarquons également l'empreinte des sources micro-ondes en haut de l'échantillon comme décrit par Baudrillart *et al.* sur des substrats horizontaux quand on se rapproche des sources [7].

Nous constatons également que les profils d'épaisseur et la cartographie présentent les mêmes effets de bords observés sur le profil d'épaisseur horizontal mesuré sur le substrat de 2 pouces de diamètre, c'est-à-dire un profil d'épaisseur concave avec un minimum au centre et un maximum sur les bords. Ces effets de bords peuvent être causés par la forme circulaire du substrat. La Figure III.27c et la Figure III.27d révèlent la présence d'une zone homogène de $5 \times 3 \text{ cm}^2$ de surface pour un intervalle de X-position et de Z-position de 2-7 cm et 3-6 cm, respectivement. L'épaisseur des films de DNC dans cette zone est $70 \pm 10 \text{ nm}$ avec un écart qui ne dépasse pas les 15%. Cet écart en épaisseur de 15 % obtenu sur 3 cm le long de la verticale de l'échantillon est bien plus faible que l'écart de 100 % obtenu sur 2 cm avec les procédés MPACVD à antennes linéaires à 450°C en utilisant le même mélange gazeux constitué de $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$ [181], ce qui est donc un très bon résultat.

La morphologie observée sur l'image MEB (Figure III.27b) peut être comparée au profil morphologique horizontal des films de DNC déposés dans les mêmes conditions sur le substrat de silicium de 2-pouce de diamètre (Figure III.23) puisque la position verticale de mesure est la même (7.5 cm des sources). Nous constatons ainsi une morphologie similaire avec des agrégats plus ou moins facettés qui sont de même taille.

Les résultats obtenus avec le réacteur plasmodie sont donc très prometteurs car ils montrent la capacité du réacteur à plasma micro-onde distribué à traiter des substrats de manière homogène sur plusieurs centimètres suivant la verticale, tout en gardant la configuration planaire des sources, c'est-à-dire sans modifier fondamentalement la conception du réacteur. Cela est une réelle plus-value pour le revêtement conforme de pièces tridimensionnelles pour les applications biomédicales envisagées. La suite de l'étude sera donc consacrée à l'étude de la synthèse de films de DNC sur un implant en titane tridimensionnel de forme cylindrique.

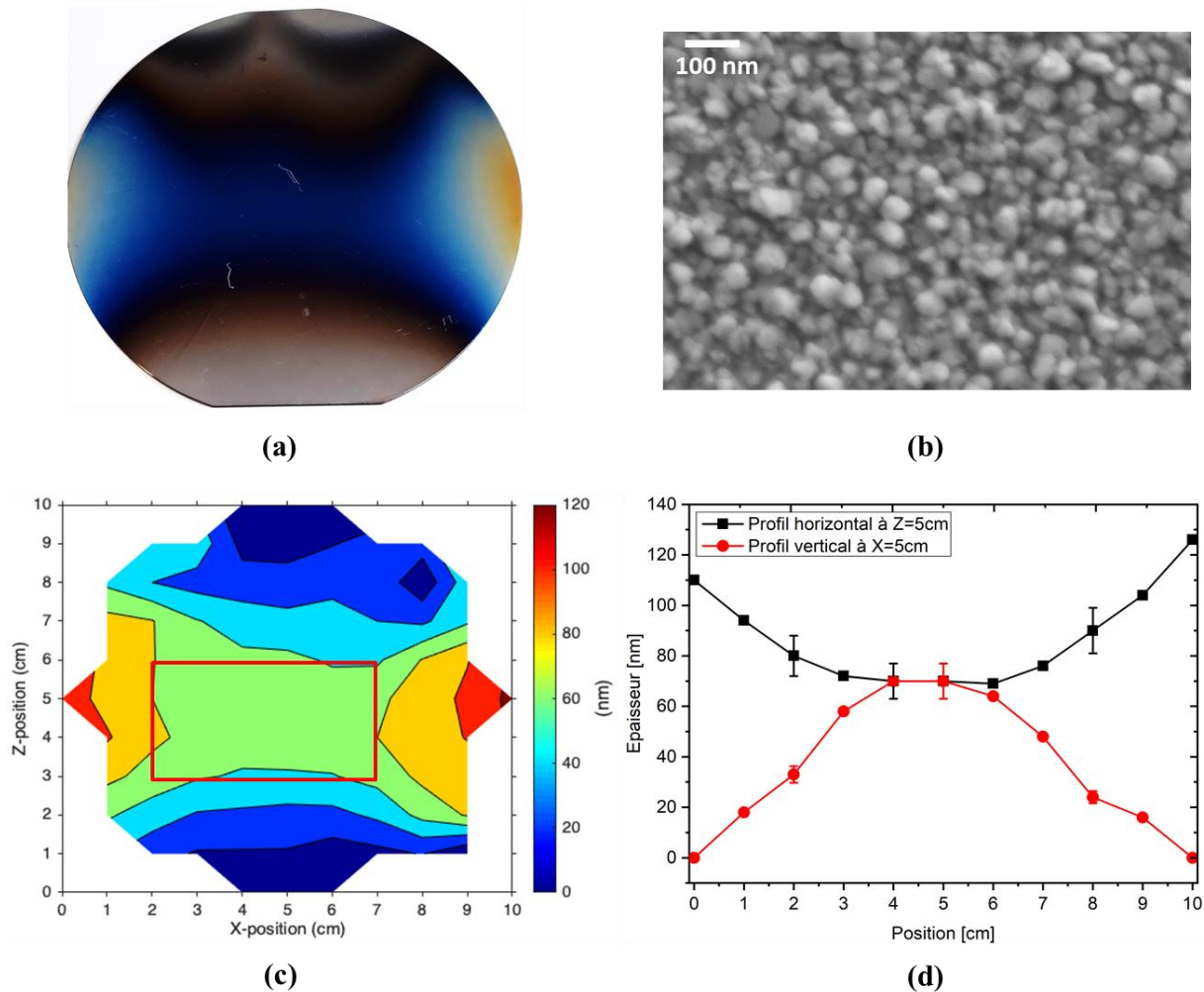


Figure III. 27 : Caractéristiques des films de DNC déposés à 0.25 mbar et à 400°C sur le silicium de 4 pouces de diamètre placé verticalement dans le réacteur (S7) : (a) Photographie de l'échantillon ; (b) Image MEB à X-position = 5 cm et à Z-position = 4 cm ; (c) Cartographie d'épaisseur ; (d) profils d'épaisseur suivant la direction horizontale à Z-position = 5 cm et suivant la direction verticale à X-position = 5 cm

III.2.4.2. Sur substrats tridimensionnels en titane

III.2.4.2.1. Conditions expérimentales de croissance

Afin d'étudier la faisabilité de dépôt des films de DNC sur des substrats tridimensionnels de titane, la croissance a été réalisée sur un implant de forme cylindrique, en utilisant les conditions opératoires optimisées sur le silicium de 2 pouces de diamètre placé verticalement dans le réacteur, c'est-à-dire une puissance micro-onde de 3 kW et un mélange gazeux contenant 96.4 % de H₂, 2.6 % de CH₄ et 1 % de CO₂ avec un débit total de 50 sccm, un temps de dépôt de 3 h, une pression de 0.25 mbar et une température de 400 °C. L'implant fait 6.3 mm de hauteur et sa base fait 4.9 mm de diamètre. Il a été ensemencé par dip-coating en utilisant la solution

VM. L'implant a été placé verticalement dans le réacteur avec sa base en contact direct avec le porte substrat positionné à 8 cm des sources micro-onde. Cette position du porte substrat a été choisie de manière à ce que l'on puisse comparer les zones traitées de l'implant le long de la direction verticale à celles du silicium, étudiées précédemment, quelles que soient sa nature, sa forme et sa taille.

III.2.4.2.2. Résultats expérimentaux

Une photographie de l'implant en titane de forme cylindrique après la synthèse de DNC est donnée en Figure III.28. L'uniformité de la couleur observée sur l'intégralité de l'implant met en évidence l'homogénéité des films de DNC déposés.

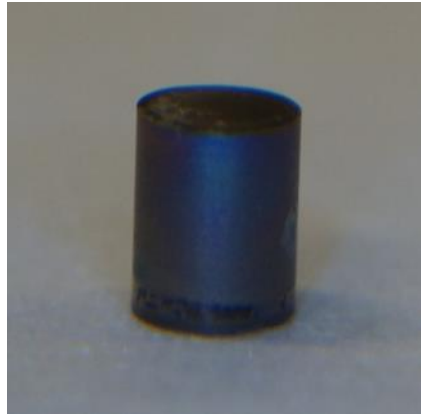


Figure III. 28 : Photographie de l'implant en titane revêtu d'un film de DNC synthétisés à 0.25 mbar et à 400 °C

Les clichés MEB présentés dans la Figure III.29 illustrent la morphologie des films de DNC obtenus sur la base de l'implant exposée au plasma (Figure III.29a) et sur sa surface latérale (Figure III.29b, c, d). Sur le cliché MEB pris au milieu de la base de l'implant (Figure III.29a), nous constatons la présence d'ex croissances sous forme de nano-grains plus ou moins allongés sur un film continu. En revanche, les morphologies observées au bas et au milieu de la surface latérale montrent des films de DNC continus qui couvrent entièrement la surface. La forme des nano-grains formés sur la surface latérale est pratiquement similaire à celle des nano-grains sur la base de l'implant. Nous constatons également que le profil morphologique reste inchangé le long de la direction verticale de l'implant. En effet, nous obtenons la même morphologie à 1 mm sur la surface latérale de l'implant qu'à 3 mm. Compte tenu de la nature de l'implant, il a été difficile d'estimer l'épaisseur des films de DNC par réflectométrie. Nous estimons que sur 6 mm de hauteur, l'épaisseur des films de DNC déposée peut être comparable à celle déposée

sur le silicium placé verticalement dans le réacteur à la même position des sources micro-onde qui était de 100 nm.

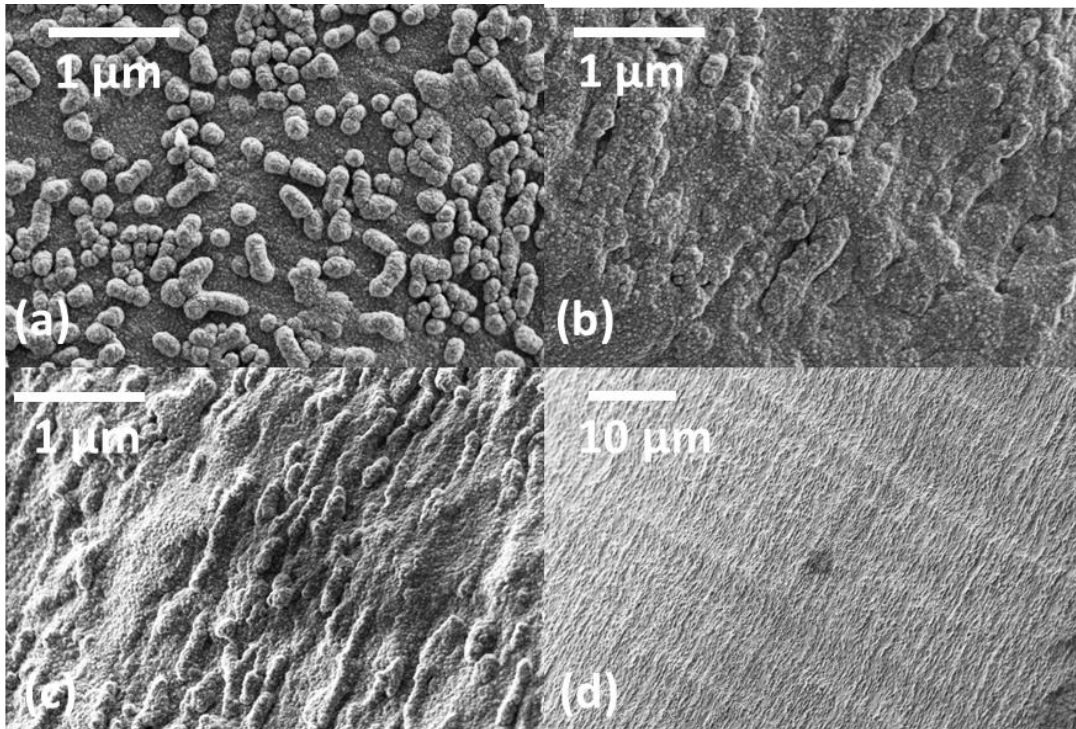


Figure III. 29 : Images MEB de l'implant en titane revêtu d'un film de DNC synthétisés à 0.25 mbar et à 400°C : (a) au milieu de la base du cylindre exposée au plasma ; (b) sur la face latérale à 1 mm en partant du bas de l'implant ; (c) sur la face latérale à 3 mm partant du bas de l'implant ; (d) Vue d'ensemble de la face latérale

La Figure III.30 montre une comparaison entre les spectres Raman des films de DNC déposés sur la surface latérale obtenus à 1, 3 et 6 mm partant du bas de l'implant et le spectre Raman du film de DNC déposé sur le silicium de 4 pouces de diamètre placé verticalement dans le réacteur (S7) obtenu à une X-position = 5 cm et une Z-position = 4 cm. Les mesures effectuées sur l'implant à 6 mm et à la position indiquée ci-dessus pour le silicium correspondent à des mesures effectuées à une position identique à 7.5 cm des sources micro-onde. Tous les spectres Raman sont composés des 5 principales contributions discutées précédemment. En particulier, la présence du pic diamant et des bandes de TPA témoigne que les films élaborés sont bien des films de DNC ce qui est en bon accord avec la morphologie observée sur les clichés MEB.

Le Tableau III.4 compare les caractéristiques Raman en termes de largeur à mi-hauteur et de proportion de diamant des films déposés sur l'implant en titane et sur le silicium. La FWHM obtenue à 6 mm sur l'implant de 25 cm^{-1} est comparable à celle obtenue sur le silicium qui est

de 24 cm^{-1} . Ces valeurs sont caractéristiques de la FWHM du pic de diamant nanocristallin. Avec des valeurs supérieures à 80 %, quelle que soit la position sur la surface latérale, la pureté des films de DNC atteinte sur l'implant en titane est satisfaisante, et elle est parfaitement cohérente avec celle obtenue sur le silicium (S7).

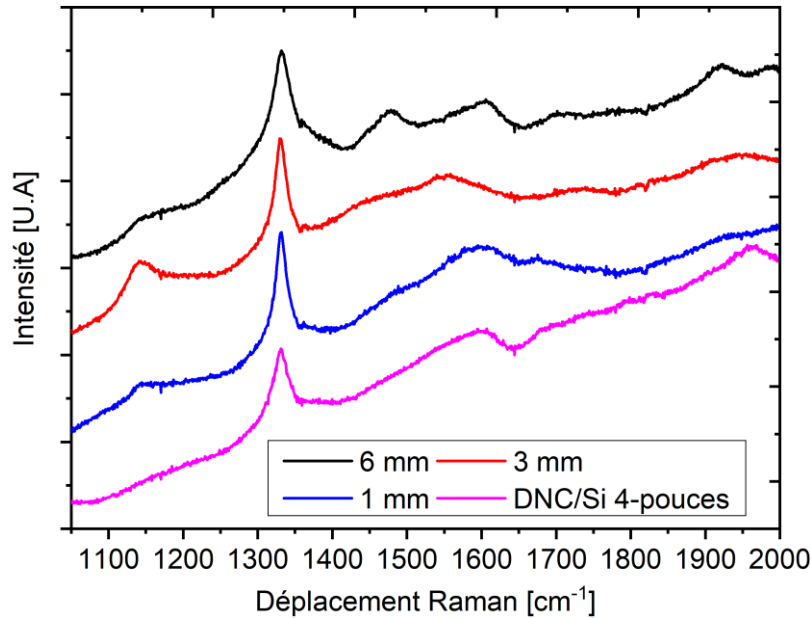


Figure III. 30 : Comparaison entre les spectres Raman du film de DNC déposé sur la surface latérale à 1, 3 et 6 mm partant du bas de l'implant et le spectre Raman du film de DNC déposé dans les mêmes conditions sur le silicium de 4 pouces de diamètre placé verticalement dans le réacteur obtenu à une X-position = 5 cm et une Z-position = 4 cm (zone colorée en vert de la Figure III.27c)

Tableau III. 4 : Comparaison entre l'implant en titane et le silicium en termes de FWHM et de proportion de diamant

| Nature du substrat | Position | FWHM [cm ⁻¹] | Sp ³ [%] |
|--------------------|------------------|--------------------------|---------------------|
| Implant Ti | 1 mm | 18 | 90 |
| | 6 mm | 25 | 95 |
| Silicium (S7) | X= 5 cm, Z= 4 cm | 24 | 89 |

Ces résultats démontrent donc la capacité du réacteur Plasmodie à revêtir de manière homogène des substrats tridimensionnels en titane, avec des caractéristiques comparables à celles obtenues

sur silicium, ce qui ouvrent de réelles perspectives en matière d'applications biomédicales. La faisabilité du dépôt de DNC sur des substrats tridimensionnels en titane étant prouvée, nous nous sommes intéressés par la suite à la caractérisation des propriétés biologiques de systèmes DNC/Ti et DNC/Ti6Al4V.

III.3. Evaluation de la biocompatibilité des systèmes DNC/Ti et DNC/Ti6Al4V

III.3.1. Préparation des échantillons

L'objectif est maintenant d'étudier la biocompatibilité de films de DNC déposés sur Ti et Ti6Al4V (TA6V) et de démontrer que ces systèmes peuvent être utilisés en tant qu'implants pour les applications *in-vitro* et *in-vivo*. Une partie de l'étude a été réalisée sur l'alliage TA6V en particulier car il fait partie des alliages les plus utilisées en tant que matériaux implantables. La croissance des films de DNC a été réalisée durant 5 h, à 10 cm des sources sur des disques de titane et de TA6V placés horizontalement dans le réacteur en utilisant une puissance micro-onde de 3 kW, un mélange gazeux contenant 96.4 % de H₂, 2.6 % de CH₄ et 1 % de CO₂ avec un débit total de 50 sccm, une pression de 0.35 mbar et une température de 400°C.

Les disques de titane (Grade 2) et de TA6V de 13 mm de diamètre ont été fournis par la société Goodfellow. Les échantillons de TA6V possèdent une structure alpha + bêta et ont une composition chimique de 6% d'aluminium (Al), 4% de vanadium (V) et 90% de titane. Le polissage mécanique des disques est réalisé à l'aide d'un bras automatique monté sur une polisseuse rotative avec du papier abrasif de granulométries décroissantes. Ainsi, le premier polissage est effectué avec un papier de grade 500 (grains de 22 µm) ensuite il est affiné avec un papier de grade 1200 (grains de 15.3 µm). Après polissage, les échantillons sont lavés avec une solution d'acétone pure une fois ensuite avec de l'eau distillée 3 fois sous ultrasons pendant 15 minutes à température ambiante. Ils sont ensuite séchés à l'étuve. Une fois séchées, les pastilles de Ti ou de TA6V polies sont placées dans une solution de Kroll (2% d'acide fluorhydrique, Sigma ; 10% d'acide nitrique, Acros et 88% d'eau distillée) pendant 1 minute sous agitation. Les pastilles sont ensuite lavées pendant 5 x 15 min dans de l'eau distillée sous ultrasons, puis séchées 1 nuit à l'étuve (50 °C). Les disques en titane et en TA6V ont étéensemencés par spin-coating en utilisant la solution VM. Pour chaque synthèse des films de DNC sur les pastilles en Ti ou en TA6V, un substrat de silicium a été systématiquement traité dans les mêmes conditions plasmas et utilisé comme référence.

III.3.2. Techniques de caractérisations utilisées

III.3.2.1. Propriétés de surface

Afin de vérifier la synthèse de DNC et de qualifier les propriétés des films élaborés, les échantillons ont été caractérisés avec les méthodes habituellement utilisés : MEB, AFM, spectroscopie Raman et réflectométrie.

Avant de cultiver les cellules sur les pastilles revêtues de DNC, le caractère hydrophile/hydrophobe de la surface a été déterminé via des mesures d'angles de contact obtenus à température ambiante avec le système DSA10 de KRUSS GmbH. Pour ce faire, Une goutte calibrée de H₂O (2µl) est formée au bout d'une aiguille et déposée sur la surface d'un échantillon. Grâce à une caméra située perpendiculairement à cette surface, une image de la goutte est prise et l'angle de contact de cette dernière est mesuré en utilisant le logiciel drop shape analysis (DSA). L'acquisition d'une image est effectuée après 10 s de contact de la goutte avec la surface. Sur chaque échantillon, 3 mesures ont été effectuées et la moyenne de ces 3 mesures a été prise en compte.

III.3.2.2. Evaluation biologique

III.3.2.2.1. Culture cellulaire

Avant la phase de la culture cellulaire, toutes les surfaces (DNC/Ti ou DNC/TA6V) ont été nettoyées dans des solutions de NaCl avec des concentrations de 1.5 M et de 0.15 M successivement trois fois et dans du PBS (Tampon phosphate salin) une fois (chaque lavage dure environ 3 heures). Les échantillons ont été stérilisés avec de l'éthanol (70% v / v dans l'eau) pendant 20 minutes et exposés aux radiations UV pendant 15 minutes de chaque côté. Avant la mise en contact avec les cellules, les surfaces ont été réparties dans une plaque à 24 puits et immergées dans des milieux de culture alpha-MEM (Gibco) pendant 24 heures, puis immergées dans de l'alpha-MEM complet (1% de pénicilline, 1% de L-glutamine et 10% sérum bovin fœtal) toute une nuit. Le milieu de culture est nécessaire pour la croissance des cellules. L'immersion dans le milieu de culture est effectuée dans le but de relarguer les éventuels agents toxiques adsorbés en surface. Les études de cytotoxicité et de morphologie ont été réalisées sur la lignée cellulaire ostéoblaste MC3T3-E1 sous clones 4 (ATCC) passage 4. Les cellules ont été cultivées dans un milieu complet alpha-MEM et ont été suspendues à 50 000 cellules / ml à raison de 1 ml par puits. Pour les tests de viabilité, des expériences contrôles avec des puits contenant la même quantité de cellules sans échantillons (control positif), sont réalisées en

parallèle. Elles constituent la référence puisque les plaques à puits sont élaborées avec un polymère traité (polystyrène) qui est biocompatible.

III.3.2.2.2. Viabilité cellulaire et morphologie

La colonisation des surfaces par les ostéoblastes a été quantifiée par la technique du MTT (ou bromure de 3[4,5-diméthylthiazol-2-yl]-2,5-diphényltétrazolium). Ce test reflète la prolifération et la viabilité cellulaires. Il consiste à mesurer l'activité de la succinate déshydrogénase mitochondriale des cellules vivantes par dosage colorimétrique. Cette enzyme, par coupure du cycle tétrazolium, transforme le MTT de couleur jaune en cristaux de formazan bleus. Cette conversion se produit uniquement dans les cellules vivantes. Les cristaux de formazan sont solubilisés dans du diméthylsulfoxyde (DMSO) et la solution colorée résultante est quantifiée au spectrophotomètre par mesure de l'absorbance (Abs) à 570 nm. La quantité de formazan formée est proportionnelle au nombre de cellules vivantes. Des mesures ont été réalisées à 24 h après ensemencement des cellules. Après 24h, les échantillons ont été retirés de leur support et lavés 2 fois dans du PBS puis incubés dans des puits de plaque de culture avec 500 µl de MTT (1mg/ml). Au bout de quatre heures dans l'incubateur à 37 °C, les échantillons ont été lavés 2 fois dans du PBS et les cristaux de formazan formés de l'activité mitochondriale ont été solubilisés dans du DMSO durant 10 minutes sous agitation. L'absorbance a été ainsi lue par un lecteur de microplaques (MP96, Safas SA) à 570 nm. Le taux de survie cellulaire a été estimé en utilisant l'équation suivante :

$$SR = \frac{(ODs - ODb)}{(ODc - ODb)} \times 100 \quad \text{III. 2}$$

Où ODs est la densité optique de l'échantillon, ODb est la densité optique du control négatif (puits sans cellules) et ODc la densité optique du control positif (puits sans échantillons).

Afin d'évaluer l'évolution des cellules sur les surfaces des pastilles après 1, 2, 4 et 24 heures de culture cellulaire, les échantillons ont été lavés dans du PBS 2 fois et les cellules adhérentes ont été fixées par addition de 500 µL de formaldéhyde/PBS à 4 % (v/v) pendant 30 minutes à 4 °C. La topographie et la composition chimique de la surface des échantillons ont été analysées avec un microscope électronique à balayage Hitachi TM3000 associé à de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) sans préparation d'échantillons particulière. Les analyses EDX ont été réalisées à des tensions de 5 et 15 kV et à des grossissements x100.

En ce qui concerne les analyses statistiques, toutes les valeurs ont été représentées par une moyenne \pm écart type. 3 échantillons ont été utilisés par condition. La signification statistique a été déterminée par l'analyse unidirectionnelle de la variance (ANOVA, $p = 0.05$).

III.3.3. Résultats expérimentaux

III.3.3.1. Croissance des films de DNC

III.3.3.1.1. Sur disques en titane

Les dépôts des films de DNC sur les disques en titane présentent des caractéristiques similaires à celles des films déposés sur l'implant en titane. En effet, la morphologie observée par MEB (Figure III.31a) se caractérise par une surface granulaire composée de grains nanométriques et d'agrégats plus au moins facettés caractéristiques des films de DNC et par une continuité des films sur tout l'échantillon. Les films déposés ont une épaisseur de 170 nm et une rugosité de surface de 280 nm. Cette rugosité est beaucoup plus importante que celle habituellement reportée sur les films de DNC déposés sur le silicium dans les mêmes conditions, qui est d'une dizaine de nanomètres, mais elle se rapproche de celle du titane vierge obtenue après le polissage et qui a été évaluée à 310 nm. Il est ainsi cohérent de trouver une rugosité plus élevée pour ces films puisque le substrat lui-même est beaucoup plus rugueux que le silicium. La formation de films de DNC sur les disques en titane est confirmée par la spectroscopie Raman comme illustrée dans la Figure III.31b où le spectre Raman présente toutes les caractéristiques du diamant sous sa forme nanocristalline. La largeur à mi-hauteur du pic diamant est de 15 cm^{-1} , ce qui est typique de grains de taille nanométrique et comparable à celle obtenue sur le silicium. La proportion du diamant sp^3 (%) présente dans les films est estimée à 90 % à partir de la déconvolution du spectre, ce qui est également comparable aux valeurs obtenues sur silicium.

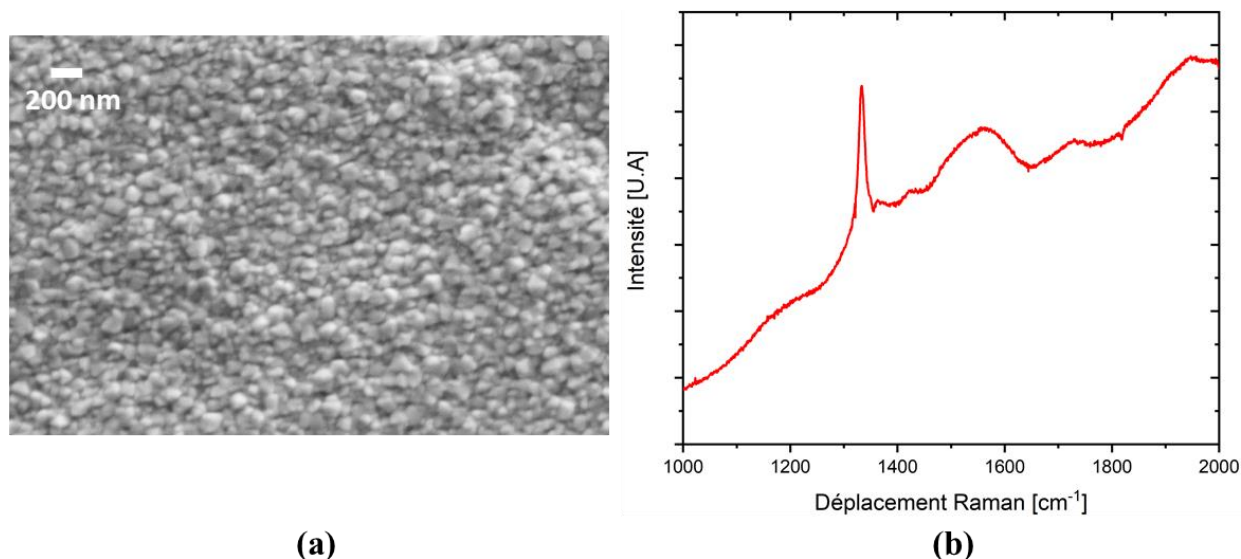


Figure III. 31 : Caractéristiques d'un film de DNC déposé à 400°C et 0.35 mbar sur un disque en titane

III.3.3.1.2. Sur disques en TA6V

Des caractéristiques (morphologie, topographie et microstructure) similaires à celles décrites pour le système DNC/Ti ont été observées pour le système DNC/TA6V. En plus de ces caractérisations, des analyses EDS ont été réalisées afin d'évaluer l'évolution de la composition élémentaires de la surface après une journée et après un mois d'immersion des échantillons dans le PBS. La profondeur sondée était d'environ 200 nm. Les analyses EDS montrent la présence de plusieurs atomes (C, O, Al, Ti, V) dans les 2 substrats, TA6V vierge et DNC/TA6V (Tableau III.5). La présence d'environ 20 % de carbone sur les disques en TA6V vierges est principalement due à la contamination durant la phase du polissage et les analyses EDS. Cette contamination est à peu près homogène sur tout l'échantillon comme montré dans la cartographie EDS (Figure III.32). Excepté cette pollution, les pourcentages de Ti, Al et V sont conformes à ce qui était attendu et relativement constant au cours du temps par comparaison à des mesures faites après un jour et après un mois d'immersion. Il convient de noter que l'oxygène n'a pas été détecté sur les substrats vierges même après 1 mois d'immersion. Pour les échantillons DNC/TA6V, le principal élément détecté est le carbone avec 89% après 1 jour et 85% après un mois, ce qui correspond principalement au carbone contenu dans les films de DNC. Quant à la proportion d'oxygène qui est de 0.3% après 1 jour celle-ci peut provenir de l'oxygène incorporé durant la croissance des films de DNC comme le mélange gazeux est composé de 1 % de CO₂. Cette proportion augmente à 1.6 % après 1 mois ce qui peut être expliqué par l'oxydation des films de DNC. Mis à part l'oxygène, aucune variation significative

n'est observée pour les autres éléments après 1 mois d'immersion, ce qui montre que la composition des échantillons reste stable dans le temps.

Tableau III.5 : Résultats quantitatifs de l'analyse EDS des substrats de TA6V vierges et des échantillons DNC/TA6V montrant les pourcentages atomiques (A %) des éléments trouvés

| | Substrat | C | O | Al | Ti | V |
|-----------------|----------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| Après 1 jour | TA6V | 17.62 ± 1.3 | 0.00 | 7.11 ± 0.2 | 72.06 ± 1.2 | 3.21 ± 0.2 |
| | DNC/TA6V | 88.82 ± 0.3 | 0.31 ± 0.2 | 0.77 ± 0.02 | 9.7 ± 0.2 | 0.40 ± 0.05 |
| Après 1 mois | TA6V | 22.00 ± 1.9 | 0.00 | 6.38 ± 0.3 | 68.72 ± 1.8 | 2.91 ± 0.1 |
| | DNC/TA6V | 84.59 ± 0.7 | 1.59 ± 0.7 | 0.98 ± 0.08 | 12.34 ± 0.1 | 0.50 ± 0.1 |

Afin d'avoir une vision claire de la répartition des éléments au niveau la surface des échantillons DNC/TA6V et de confirmer l'homogénéité des films de DNC déposés, la cartographie des éléments a été réalisée à l'aide des analyses EDS sur les échantillons DNC /TA6V après 1 jour d'immersion dans le PBS (Figure III.32). Le carbone est réparti de manière homogène sur la surface de l'échantillon, ce qui indique une homogénéité satisfaisante des films de DNC sur les disques TA6V. Les autres éléments (Ti, Al, V) sont également uniformément distribués, ce qui met en évidence la bonne qualité des substrats employés pour cette étude. Ainsi, la composition des éléments indiquée dans le Tableau III.5 est relativement représentative de l'échantillon en entier.

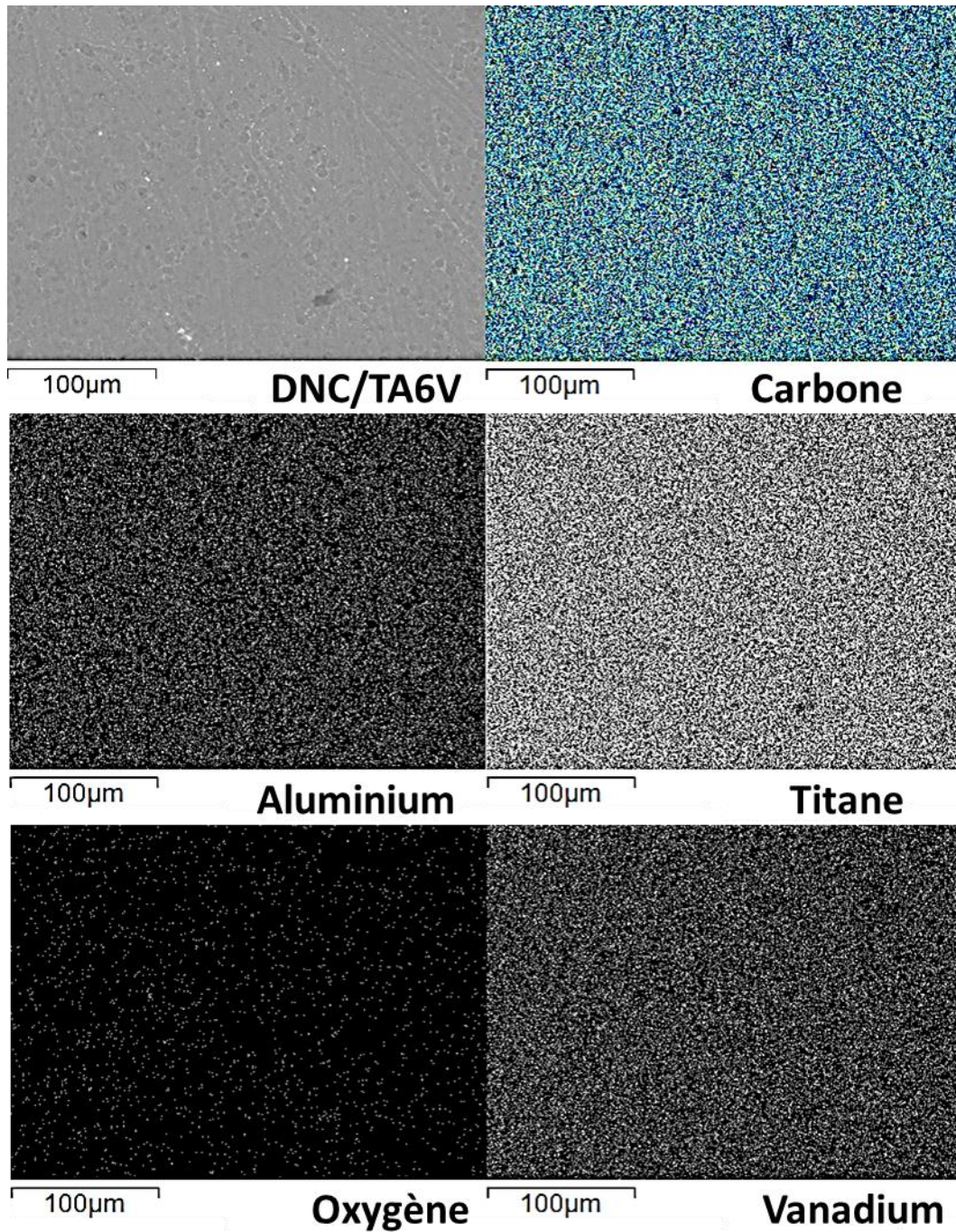


Figure III. 32: Cartographie d'éléments obtenue par l'analyse EDS des échantillons DNC/TA6V après 1 jour d'immersion dans le PBS

III.3.3.2. Evaluation biologique

III.3.3.2.1. Viabilité cellulaire

La Figure III.33 présente une comparaison du taux de survie des cellules obtenu avec le test MTT, entre le titane vierge et le titane recouvert de films de DNC. Nous constatons que le pourcentage des cellules viablesensemencées sur les deux surfaces Ti et DNC/Ti est d'environ

90% par comparaison avec le contrôle positif, dont le pourcentage est de 100 %. Après 24 h d'incubation, aucune différence statistique ne peut être constatée entre les échantillons avant et après le dépôt des films de DNC. En effet, les deux groupes ne présentent aucun signe de cytotoxicité sur les ostéoblastes. Ce qui confirme que les films de DNC constituent un matériau biocompatible. Il convient de noter que des résultats similaires ont été observés sur des céramiques Si_3N_4 et des substrats de silicium recouverts de diamant nanocristallin en utilisant des cellules ostéoblastiques et fibroblastiques [182, 183].

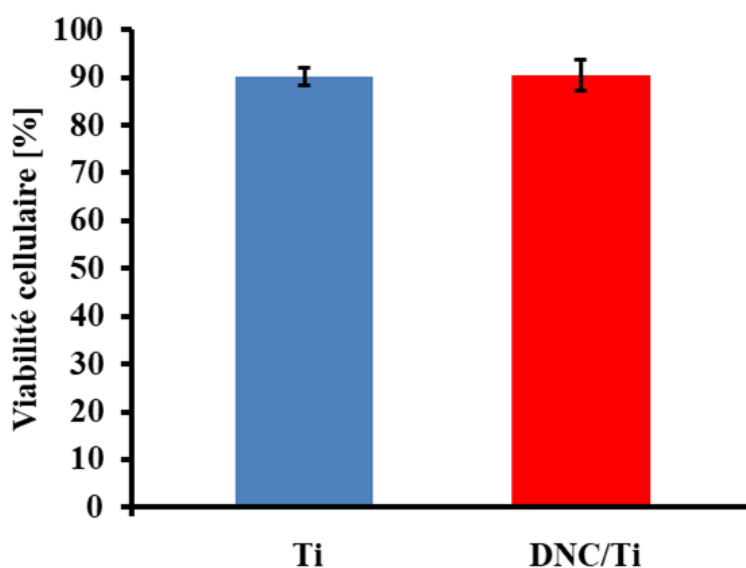


Figure III. 33 : Taux de survie des ostéoblastes sur le titane vierge et sur le titane recouvert de films de DNC après 24h d'incubation

III.3.3.2.2. Adhésion cellulaire et morphologie

Étant donné que la viabilité et la prolifération cellulaire dépendent fortement de la capacité des cellules à adhérer correctement à la surface des échantillons, nous avons évalué l'adhésion des cellules et leur comportement sur les échantillons Ti et DNC/Ti via une étude de la morphologie par MEB. En raison du développement précoce de cellules les images MEB ont été prises à différents moments au cours de la première journée de culture. La Figure III.34 présente un aperçu de l'évolution des cellules après 1, 2, 4 et 24 h d'incubation. L'adhésion des cellules s'effectue pendant leurs premières heures de mise en contact avec les 2 substrats. Cependant, en comparant la surface du titane vierge à celle recouverte par les films de DNC, nous remarquons qu'une meilleure adhésion cellulaire s'opère sur les films de DNC c'est-à-dire les zones d'attachement cellulaires sont beaucoup plus grandes sur les films de DNC, en particulier à partir de 2 h de culture cellulaire.

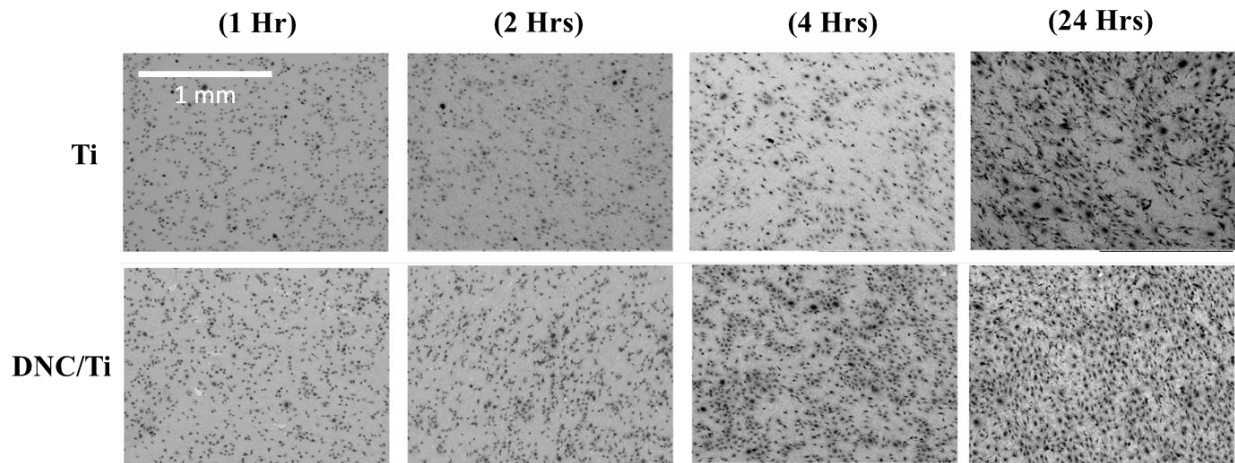


Figure III. 34 : Image MEB du titane avant et après le dépôt des films de DNC après 1, 2, 4 et 24 h de culture cellulaire

Ces observations sont confirmées par l'analyse quantitative présentée dans la Figure III.35, où le nombre de cellules viables et la surface couverte par ces dernières ont été quantifiés, en utilisant le logiciel ImageJ 1.8 [184], après 1, 2, 4 et 24h d'incubation. Au-delà de 2h, les cellules commencent à proliférer sur la surface. En effet, nous constatons qu'un nombre de cellules légèrement supérieur est obtenu à partir de 2h sur les échantillons DNC/Ti. Après 24 h de culture cellulaire, le nombre des cellules par mm^2 est de 278 et de 261 sur les échantillons DNC/Ti et Ti, respectivement (Figure III.35a), ce qui correspond à un écart de 6% seulement. La surface couverte par les cellules sur les échantillons DNC/Ti est, en revanche, supérieure à celle estimée sur les échantillons Ti quelle que soit la durée de l'incubation (Figure III.35b). De plus, la surface couverte augmente avec le temps d'incubation, de 10 et 12% après 1h d'incubation à 20 et 24% après 24 h d'incubation sur les échantillons Ti et DNC/Ti, respectivement. Après 24h, la surface couverte est ainsi de 20% supérieure par rapport à 1h d'incubation sur les échantillons DNC/Ti. Il convient de souligner que durant les premières 24 heures, la plupart des cellules, y compris les lignées cellulaires, adhèrent et s'étalent sur le substrat. La prolifération prend place uniquement durant les jours suivants. Par conséquent, durant les premières 24 heures, la légère augmentation du nombre de cellules reportée ici est principalement due à l'augmentation du nombre de cellules adhérant à la surface. L'augmentation de la surface couverte par les cellules est quant à elle due à la fois à l'augmentation du nombre de cellules adhérentes et à l'évolution de l'étalement des cellules celles-ci. Pour résumer, la Figure III.35 met en exergue le rôle important des films de DNC dans l'amélioration de l'adhésion des cellules et leur étalement sur la surface comparé au titane vierge.

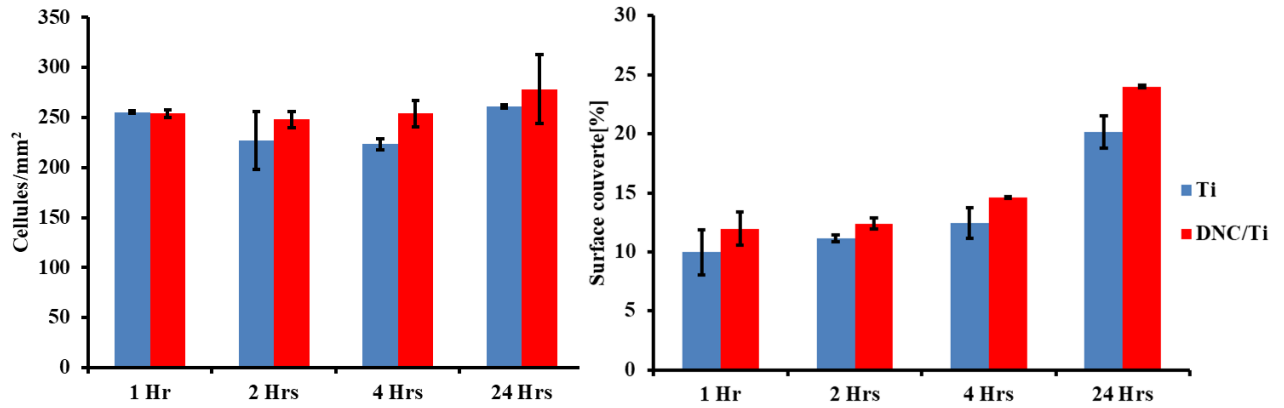


Figure III. 35 : (a) Nombre des cellules viables et (b) surface couverte par les cellules sur les échantillons Ti et DNC/Ti après 24 h de culture cellulaire

L'adhésion des cellules sur la surface peut être affectée par les propriétés de la surface comme la mouillabilité, la rugosité et la texture de la surface [185, 186]. Dans notre cas, les différences observées sur l'adhésion cellulaire entre le titane vierge et le titane couvert de films de DNC ne peuvent pas être attribuées à la différence de rugosité, comme cela a été reporté dans plusieurs études [164, 165], puisque les 2 échantillons possèdent approximativement la même rugosité de surface. En revanche le caractère hydrophile/hydrophobe peut jouer un rôle crucial dans l'adhésion cellulaire [187]. Ainsi, l'angle de contact a été mesuré sur le Ti et le TA6V vierge et a été comparé à celui mesuré sur DNC/Ti et DNC/TA6V.

La Figure III.36 a présente une comparaison de l'angle de contact entre les substrats vierges (Ti et TA6V) et les substrats revêtus de films de DNC (DNC/Ti et DNC/TA6V). Ces valeurs sont les mêmes que celles obtenues juste après le dépôt des films de DNC, ce qui signifie que la solution PBS n'a aucune influence sur la mouillabilité des échantillons considérés ici. Une décroissance de l'angle de contact est observée lorsque les substrats en Ti et en TA6V sont couverts de films de DNC. En effet, l'angle de contact décroît de $102^{\circ} \pm 8^{\circ}$ à $59^{\circ} \pm 5^{\circ}$ et de $125^{\circ} \pm 5^{\circ}$ à $50^{\circ} \pm 11^{\circ}$ sur les échantillons en Ti et en TA6V, respectivement, ce qui indique que les films de DNC sont plus hydrophiles que les substrats non revêtus. D'après ces résultats, les films de DNC modifient donc la mouillabilité des substrats d'un régime hydrophobe à un régime hydrophile.

Les films de diamant synthétisés par les procédés CVD classiques en utilisant un plasma d'hydrogène sont généralement caractérisés par une surface très hydrophobe puisqu'elle n'est composée que de liaisons C-H [188]. Cependant dans notre cas, les faibles valeurs de l'angle de contact obtenues sur les échantillons DNC/Ti et DNC/TA6V peuvent résulter de la terminaison partielle en oxygène de la surface qui a été exposée à un plasma réalisé à partir

d'un mélange plasmagène contenant du CO₂ qui fournit des atomes d'oxygène [189]. Aucun traitement de surface n'est ainsi requis pour améliorer l'hydrophilicité des films de DNC. Il est important de noter que l'hydrophilicité de la surface favorise l'attachement et l'étalement des cellules ostéoblastiques sur les disques impliquant ainsi l'augmentation de la surface couverte par les cellules.

La Figure III.36b présente une comparaison de l'angle de contact des substrats revêtus de films de DNC (DNC/Ti et DNC/TA6V) après 1 jour et après 1 mois d'immersion dans le PBS. Nous constatons qu'après 1 mois d'immersion, l'angle de contact des échantillons DNC/Ti décroît de $59^\circ \pm 5^\circ$ à $38^\circ \pm 10^\circ$. Quant à l'angle de contact des échantillons DNC/TA6V, aucune variation significative n'est observée. En effet, ce dernier décroît légèrement de $50^\circ \pm 11^\circ$ à $46^\circ \pm 16^\circ$. Cela signifie que la mouillabilité des échantillons DNC/Ti et DNC/TA6V reste relativement stable au cours du temps.

L'hydrophilicité de la surface des films de DNC peut donc expliquer l'augmentation de l'adhésion cellulaire et de la surface couverte par les cellules. En effet, il est largement admis qu'une surface modérément hydrophile (angle de contact inférieur à 80°) est souhaitable pour assurer une bonne adhésion et prolifération cellulaires [190].

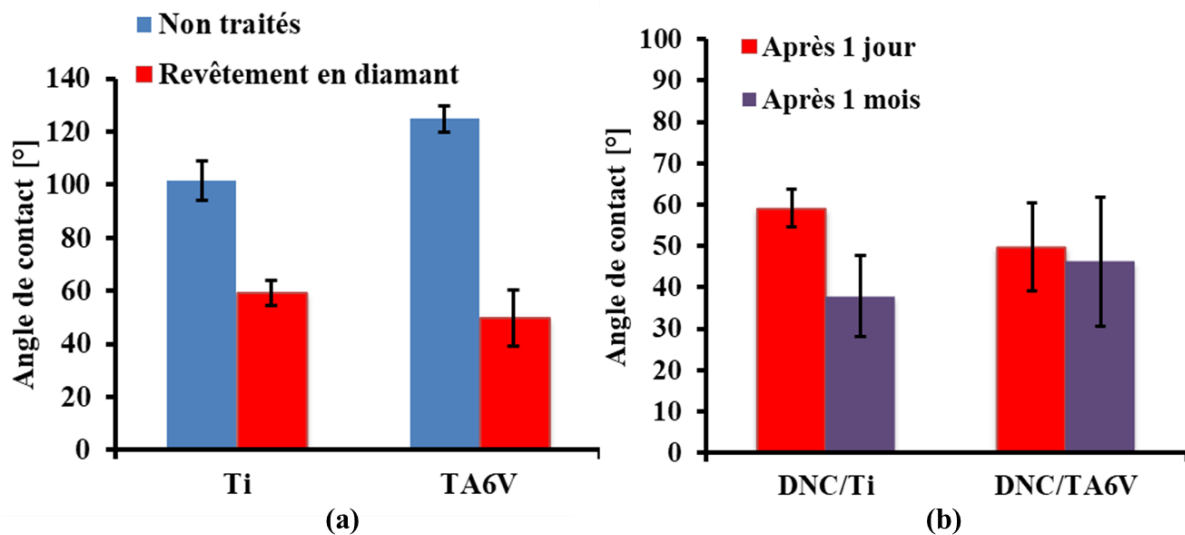


Figure III. 36 : Angle de contact des (a) échantillons DNC/Ti ou TA6V et des substrats vierges après 1 jour d'immersion dans le PBS; (b) échantillons DNC/Ti ou TA6V après 1 jour et après 1 mois d'immersion dans le PBS

Si l'hydrophilicité des films de DNC est souhaitable pour les applications biomédicales envisagées, elle pourrait être davantage améliorée en utilisant des post-traitements plasmas

spécifiques des systèmes DNC/Ti et DNC/TA6V : un traitement par plasma de CO₂ spécifique dans le réacteur Plasmodie ou un traitement par un plasma d'ozone [191] pourraient ainsi participer à la saturation des liaisons pendantes avec des atomes d'oxygène.

Les dépôts de films de DNC sur les substrats en Ti et en TA6V dans le réacteur plasmodie sont donc prometteurs pour les applications biomédicales car ils garantissent des revêtements durs, biocompatibles et hydrophiles sur des grandes surfaces et sur des substrats dont la géométrie peut être complexe.

III.3.4. Conclusion

A travers les études présentées dans cette deuxième partie, la capacité du réacteur Plasmodie à réaliser des dépôts homogènes de films de DNC à basse température sur des substrats tridimensionnels a été examinée. Les films de DNC déposés sur les substrats en silicium de 2 pouces de diamètre placés verticalement dans le réacteur ont montré une forte hétérogénéité en termes d'épaisseur et de microstructure suivant la direction verticale et une homogénéité acceptable suivant la direction horizontale. La diminution de la pression de dépôt de 0.45 à 0.25 mbar a permis d'améliorer l'homogénéité de l'épaisseur des films de 70 à 20 nm.cm⁻¹ le long de la direction verticale. A l'aide des simulations Comsol, nous avons démontré que cette hétérogénéité verticale résulte principalement du gradient de concentration des espèces présentes dans le plasma et non pas du gradient de température qui peut exister au sein du substrat placé verticalement qui dépend du chauffage du porte substrat pour des conditions de plasma données. En utilisant une pression optimisée de 0.25 mbar, nous avons réussi à déposer des films de DNC homogènes en épaisseur à 15 % sur 3 cm le long de la direction verticale d'un wafer de silicium de 4 pouces de diamètre. Ces conditions ont ensuite été utilisées pour réaliser des dépôts de films de DNC sur un implant en titane de forme cylindrique. Il a été ainsi montré que cet implant a été revêtu de manière homogène de films de DNC dont les caractéristiques sont comparables à celles obtenues sur les substrats de silicium placés verticalement dans le réacteur.

L'évaluation biologique de films de DNC déposés sur des disques en titane et en TA6V a ensuite été réalisée à travers des études de la viabilité des cellules ostéoblastiques et leur morphologie. Les analyses EDS ont révélé une grande stabilité des films de DNC dans le temps avec une légère oxydation. Il a été également montré que les films n'ont aucun effet cytotoxique avec un taux de survie comparable à celui obtenu sur les substrats en titane vierges. Après 24h de culture cellulaire, nous avons constaté que les films de DNC n'affectent pas le nombre de

cellules ostéoblastiques mais influencent clairement la surface couverte par ces dernières. En effet, à l'aide des mesures d'angle de contact, il a été montré que les films de DNC sont hydrophiles, ce qui a favorisé l'attachement et l'étalement des cellules ostéoblastiques sur les disques et fait augmenter la surface couverte par les cellules. Ces résultats mettent clairement en évidence l'intérêt des films de DNC en tant que biomatériau qui peut être utilisé pour des applications d'ingénieries tissulaires et pour des applications in-vivo.

III.4. Contrôle et optimisation du procédé

Les deux études présentées précédemment dans ce chapitre ont montré que la synthèse des films de DNC à basse température et sur des substrats de géométrie complexe permet d'envisager plusieurs applications notamment dans le domaine biomédical. L'élaboration des films de DNC destinés à ces applications nécessite, toutefois, une optimisation du procédé de synthèse en termes de vitesse de croissance. En effet, les vitesses obtenues dans les conditions habituelles de croissance sont relativement faibles (de l'ordre de quelques dizaines de nm.h^{-1}) et sont donc inférieures de plusieurs ordres de grandeurs aux vitesses de croissance de films de DNC élaborés à haute température en cavité résonnante qui peuvent aller jusqu'à plusieurs $\mu\text{m.h}^{-1}$ [192]. Cette faible vitesse de croissance dans le réacteur Plasmodie est liée à la fois à la température de croissance très basse, et donc aux mécanismes de surface, et à la cinétique du plasma. L'augmentation de la vitesse de croissance permettrait donc de réduire les coûts de production et favoriserait par conséquent l'utilisation de ces films à l'échelle industrielle. Toutefois, cette augmentation de la vitesse de croissance doit être obtenue sans que la qualité cristalline des films de DNC ne soit dégradée. Différentes stratégies d'optimisation de la vitesse de croissance seront proposées mais la finalité de cette dernière partie du chapitre sera donc de trouver un compromis judicieux entre une vitesse de croissance acceptable pour une industrialisation et une qualité cristalline et une homogénéité des films élevées.

III.4.1. Stratégies d'optimisation de la vitesse de croissance

Différentes stratégies peuvent être adoptées pour améliorer la vitesse de croissance. La première stratégie consiste à faire varier certains paramètres du procédé comme la pression, la puissance micro-onde, le débit des gaz et la position du porte substrat. En effet, comme le plasma matriciel est un plasma de diffusion à faible pression, la pression et la position du porte échantillon ont une influence significative sur la croissance et donc sur les caractéristiques des films de DNC. Une étude menée par Baudrillart *et al.* [68] utilisant le réacteur Plasmodie dans des conditions de température, de puissance micro-onde et de mélange gazeux, similaires à celles utilisées dans les travaux présentés dans ce chapitre, a montré qu'à une pression de 0.35 mbar, la vitesse de

croissance des films de DNC augmente de 25 à 52 nm.h⁻¹ quand la distance entre le porte échantillon et les sources micro-onde diminue de 115 mm à 55 mm. Il a été également démontré que cette augmentation est beaucoup plus prononcée à « haute » pression, *i.e.* à une pression de 0.45 mbar. Cependant, lorsqu'on se rapproche des sources, les films synthétisés présentent une forte hétérogénéité en termes d'épaisseur et s'éloignent de la nature nanocristalline [7]. Même si l'existence d'un couple pression/position permettant d'obtenir les vitesses de croissance les plus élevées tout en maintenant l'homogénéité du dépôt et la nature nanocristalline des films de diamant a été bien mise en évidence dans cette étude, ces vitesses restent très éloignées de celles obtenues en utilisant le procédé de croissance classique à haute température. Dans une autre étude de Baudrillart *et al.* [70], il a été démontré qu'à une faible température de dépôt de 130 °C, l'augmentation du débit de CH₄ peut également conduire à une augmentation de la vitesse de croissances mais entraîne systématiquement une dégradation de la pureté des films de DNC avec une proportion de diamant qui décroît de 90 % à 65 %. L'autre piste qui peut être envisagée est celle de l'augmentation de la puissance micro-onde, c'est-à-dire utiliser une puissance supérieure à 3 kW. Ceci dit, l'augmentation de la puissance micro-onde pourrait non seulement entraîner une augmentation de la température du substrat mais aussi la détérioration des sources micro-onde. L'emploi d'une décharge impulsionnelle a été également reporté comme étant une des voies possibles d'amélioration de la vitesse de croissance [38].

Comme la variation des paramètres de dépôt reste limitée en termes d'optimisation de la vitesse de croissance, nous nous sommes orientés vers une autre solution qui est d'introduire de manière intentionnelle en quantité contrôlée de l'azote qui a pour effet de bouleverser et accélérer les mécanismes de croissance. En effet, de nombreux travaux rapportent les intérêts majeurs de l'ajout de l'azote sur les caractéristiques des films de diamant polycristallins et nanocristallins. Un bref état de l'art sur l'effet de l'azote, à la fois sur les morphologies, sur la vitesse de croissance et sur la qualité des films de diamant synthétisés par CVD est donné dans la section suivante.

III.4.2. Etat de l'art sur l'ajout de l'azote pour la croissance de diamant

L'azote est l'impureté la plus communément rencontrée pour la croissance du diamant synthétique. En effet, l'incorporation d'azote est bien souvent inévitable dans la plupart des réacteurs de croissance par CVD car, l'azote étant présent en grande quantité dans l'air ambiant (80 %), la moindre micro fuite peut entraîner l'apparition de quelques ppm d'azote dans la phase gazeuse pendant la croissance. L'azote peut ainsi pénétrer dans l'enceinte suite à un échauffement important du réacteur pouvant se traduire par la perte d'efficacité des joints

toriques sensés assurer l'étanchéité. L'azote peut également provenir des gaz utilisés (hydrogène, méthane et dioxyde de carbone), notamment en cas d'absence de systèmes de purification, car les bouteilles de gaz utilisées ne sont pas purs et contiennent fréquemment de l'azote sous forme de traces résiduelles.

Comme il est très difficile d'exclure complètement l'azote du procédé de croissance, de nombreux chercheurs ont examiné ses effets sur les caractéristiques des films de diamant synthétisés. Certaines études ont montré que l'azote a pour particularité de permettre un accroissement considérable des cinétiques de dépôt des films qui se traduit par un accroissement de la vitesse de croissance [193-200] et le dopage des films de type n [201]. Dans les travaux de Tallaire *et al.* [202] qui portent sur le contrôle des paramètres de croissance des films de diamant monocristallin dans un réacteur MPACVD à cavité métallique, il a été démontré qu'à une densité de puissance de 95 W/cm^3 , à une température de substrat de 850°C et en utilisant un mélange gazeux constitué de 95 % d'hydrogène et de 5 % de méthane, la vitesse de croissance de ces films augmente d'un facteur 3 en introduisant seulement 10 ppm d'azote dans l'enceinte. Il a été également prouvé expérimentalement que la présence d'azote en faible quantité dans la phase gazeuse influence la morphologie des films de diamant [193, 194, 199, 203, 204] et favorise en particulier la formation d'une texture avec un axe de fibre proche de la direction $\langle 100 \rangle$ [68] conjointement avec la dégradation des faces $\{111\}$ par la germination secondaire. Cependant, si la teneur en azote est trop élevée, la proportion de phases sp^2 augmente également fortement sur les faces $\{100\}$ en raison de l'augmentation des processus de maclage et de germination secondaire. Les films présentent alors une mauvaise cristallinité avec un aspect dit de « ballas-like ». L'apparition de germination secondaire localisée au niveau des joints de grains a été également associée dans plusieurs travaux à la présence de l'azote dans le mélange gazeux. En effet, il a été démontré que l'ajout de l'azote dans le mélange gazeux entraîne une forte germination secondaire qui remplace les faces cristallines et favorise la formation des ballas-like [205]. Les valeurs de la concentration en azote reportées dans la littérature pour la croissance de films de diamant se situent généralement entre 10 et 1000 ppm [206, 207].

Enfin, la présence d'azote n'est pas sans conséquences sur les propriétés thermiques ou électroniques des films. La conductivité thermique des films de diamant CVD polycristallin synthétisés en présence d'azote diminue par exemple de manière considérable par rapport à celle de films très purs. Elle passe de $20 \text{ W.cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à moins de $10 \text{ W.cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (à température ambiante) quand le taux d'azote introduit dans le mélange gazeux H_2/CH_4 augmente de 0 à 5

ppm [208]. D'un point de vue des propriétés électroniques, la présence d'azote en site substitutionnel dans le diamant conduit à l'apparition de niveaux donneurs profonds dans la bande interdite impliquant ainsi une augmentation de sa conductivité électrique. Il a été également reporté que l'incorporation d'azote, présent avec un taux de 20 % dans la phase gazeuse, dans les films de DNC réduit considérablement la résistivité de pratiquement six ordres de grandeur (de 10^{11} à $10^5 \Omega \text{ cm}$), ce qui est associé à l'augmentation des phases graphitiques dans les films de DNC et du rapport sp^2 / sp^3 [209].

Dans cette dernière partie du chapitre, nous nous intéressons aux effets de l'ajout d'azote sur la vitesse de croissance, la morphologie, la pureté et la taille des grains des films de DNC élaborés dans le réacteur plasmodie.

III.4.3. Influence de l'ajout d'azote sur les caractéristiques des films de DNC synthétisés dans le réacteur plasmodie

III.4.3.1. Conditions expérimentales

Afin de définir la quantité optimale d'azote à introduire dans notre configuration expérimentale et de comprendre son effet sur la croissance nous avons élaboré plusieurs séries de dépôts. La première série a été réalisée à une distance de 10 cm des sources micro-onde et en reprenant le plasma de mélange $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$ auquel nous avons ajouté de l'azote avec une teneur pouvant varier entre 0 et 1 %. Toutes les expériences de cette première série ont été réalisées à une puissance micro-onde de 3 kW, une pression de 0.35 mbar, une température de dépôt de 400 °C, un débit de CH_4 de 1.3 sccm, un débit de CO_2 de 0.5 sccm et un débit total de 50 sccm. Chaque quantité d'azote injectée a été déduite de la quantité de l'hydrogène introduite dans l'enceinte, qui est de 96.4 % à 0 % de N_2 . Ces conditions opératoires ont été adoptées car elles correspondent aux conditions de croissance optimales pour les films de DNC.

Les films de DNC ont été déposés sur des substrats de silicium qui ont étéensemencés par spin coating en utilisant la solution VM (paragraphe II.2).

Une deuxième série a été réalisée dans les mêmes conditions que la première série exceptée la distance entre le porte substrat et les sources micro-ondes fixée à 7 cm et la gamme de pourcentages de N_2 comprise entre 0 et 0.2 %. Les faibles débits d'azote ont été obtenus en utilisant une bouteille de H_2 contenant 500 ppm de N_2 et un débitmètre massique couvrant une gamme plus élevée (jusqu'à 90 sccm). Le temps de dépôt a été fixé à 3h pour toutes les expériences. Un échantillon de référence a été synthétisé à 7 cm des sources sans introduction

d'azote dans le mélange gazeux avant la réalisation des deux séries de dépôt avec azote. Celui-ci est noté S-REF1.

III.4.3.2. Résultats expérimentaux

III.4.3.2.1. A 10 cm des sources

Comme évoqué précédemment, l'effet de l'ajout de l'azote sur les caractéristiques des films de DNC a été examiné dans un premier temps en réalisant des dépôts à 10 cm des sources micro-ondes. Comme l'objectif principal de cette étude est d'optimiser la vitesse de croissance, l'effet de l'azote sur cette dernière a été étudié en premier lieu.

La variation de la vitesse de croissance des films de DNC en fonction du taux de N_2 est montrée dans la Figure III.37. Comme le temps de croissance est faible et que les substrats utilisés sont petits ($2 \times 2 \text{ cm}^2$), la méthode de détermination de l'épaisseur par prise de masse est beaucoup moins précise que la réflectométrie. Les vitesses de croissance ont alors été estimées uniquement à partir des mesures d'épaisseur moyenne par réflectométrie effectuées tous les 5 mm sur toute la surface de l'échantillon.

Nous remarquons une légère augmentation de la vitesse de croissance de 25 à 28 nm.h^{-1} quand le taux de N_2 est augmenté de 0 à 0.2 %, puis une nette décroissance jusqu'à atteindre une vitesse nulle, témoignant ainsi de l'absence de dépôt sur les substrats, pour 1 % de N_2 . A cette position des sources micro-ondes l'azote a finalement l'effet inverse de celui escompté, à savoir augmenter la vitesse de la croissance. Rappelons que dans ces conditions (10 cm, 0 % de N_2) les films de DNC sont caractérisés par une forte germination secondaire. Or, comme nous l'avons mentionné, l'un des effets de l'azote est de promouvoir la renucléation. Nous pouvons donc penser qu'augmenter la renucléation sur des films présentant déjà une forte germination secondaire conduit à une telle augmentation de phases non-diamant, notamment sp^2 , qu'elles finissent par composer la majorité du dépôt et sont complètement gravées par le plasma, ce qui explique l'absence de croissance au-delà d'une certaine teneur en azote.

D'autres conditions opératoires caractérisées par une plus faible germination secondaire doivent donc être examinées si l'on souhaite obtenir un effet bénéfique de l'azote. Nous nous sommes alors orientés vers la diminution de la distance entre le porte substrat et les sources micro-ondes. En effet, il a été démontré dans une étude de Baudrillart *et al.* [68], qu'à partir d'une distance de 7 cm des sources micro-ondes, les cristallites obtenues commencent à être beaucoup plus facettées, c'est-à-dire moins sujettes à la renucléation.

Une deuxième série de dépôt a alors été réalisée à une distance des sources micro-ondes de 7 cm.

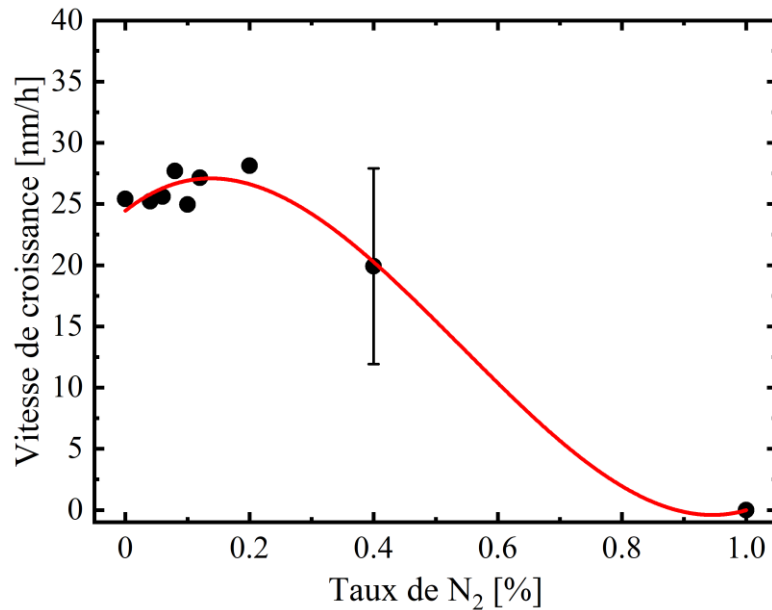


Figure III. 37 : Evolution de la vitesse de croissance en fonction du taux de N₂ obtenue à 10 cm des sources micro-ondes

III.4.3.2.2. A 7 cm des sources

Comme dans la plupart des travaux reportés dans la littérature, la gamme des concentrations de N₂ explorée est extrêmement étroite (entre 0 et 0.01 %), la deuxième série de dépôt a été réalisée avec une gamme de concentrations de N₂ plus réduite que la précédente, comprise entre 0 et 0.2 %.

III.4.3.2.2.1. Vitesse de croissance

La Figure III.38 présente l'évolution de la vitesse de croissance en fonction du taux de N₂ obtenue à 7 cm des sources micro-ondes. Nous constatons que l'addition d'azote dans le mélange gazeux provoque dans un premier temps une augmentation de la vitesse de croissance qui passe par une valeur maximale à 88 nm.h⁻¹, pour une concentration de N₂ de 0.1 %.

Une augmentation de la vitesse de dépôt de 20 nm.h⁻¹ est ainsi obtenue par rapport à celle obtenue sans addition d'azote dans la phase gazeuse, ce qui correspond à une augmentation de pratiquement de 30 %. Nous pouvons toutefois constater une diminution de la vitesse de croissance une fois cette valeur optimale dépassée. Une évolution comparable de la vitesse de croissance a été mise en évidence dans des études antérieures [207]. Il est probable que des

teneurs supérieures en azote entraînent une décroissance de la vitesse de croissance jusqu'à atteindre une vitesse de croissance nulle à partir d'une certaine teneur en N_2 , comme pour les dépôts à 10 cm (Figure III.37). Il convient de souligner que les vitesses de croissance obtenues dans cette étude sont supérieures d'un facteur 3 à celles reportées dans des études menées en utilisant le même mélange gazeux ($H_2/CH_4/CO_2/N_2$) dans un réacteur à antenne linéaire [210].

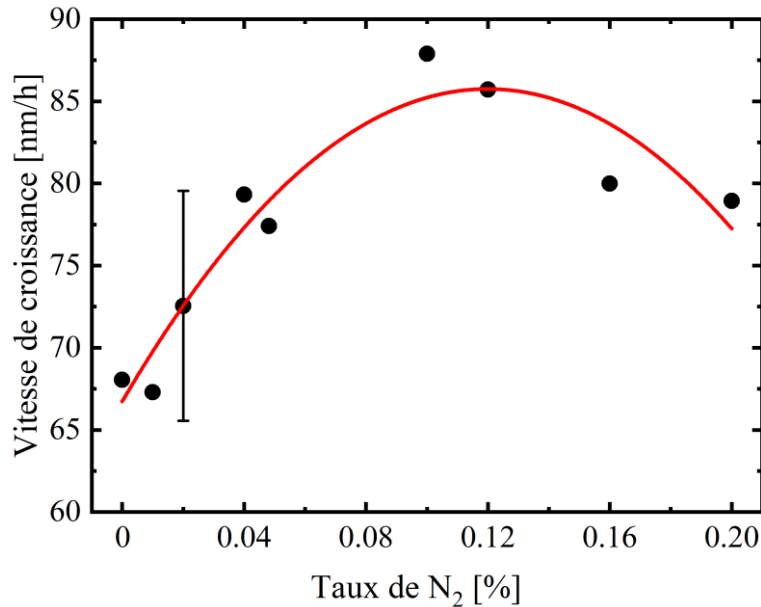


Figure III. 38 : Evolution de la vitesse de croissance en fonction du taux de N_2 obtenue à 7 cm des sources micro-ondes

III.4.3.2.2.2. Morphologie

La Figure III.39a illustre la morphologie du premier échantillon test de films de DNC synthétisés sur du silicium (S-REF1) à 7 cm des sources sans addition d'azote au mélange gazeux. Nous remarquons que sans addition d'azote, la surface du film présente une microstructure semblable à celle rencontrée au cours de l'étude précédente à cette position des sources (paragraphe III.2.3.1.2.2.1.a) et correspondant à des agglomérats relativement facettés de taille sub-micrométrique. Cette morphologie est différente de celle obtenue à 10 cm des sources qui est caractérisée par une surface granulaire de type ballas-like avec des grains beaucoup moins facettés. Afin de vérifier la stabilité des conditions opératoires et la reproductibilité des synthèses, un autre échantillon nommé S-REF2 a été élaboré, dans les mêmes conditions sans azote, mais après avoir réalisé un grand nombre de dépôts de films de DNC en présence d'azote (après la première série de dépôt réalisée à 10 cm). Nous pouvons constater que la surface des films de l'échantillon S-REF2, illustrée par le cliché MEB de la

Figure III.39b, est granulaire et laisse apparaître des agglomérats de type « ballas-like » pour lesquels aucunes cristallites facettées ne peuvent être observées. Cette morphologie est semblable à celle obtenue à 10 cm des sources et elle est typique des films de DNC dont la croissance est gouvernée par la germination secondaire. Comme évoqué précédemment, il a été démontré dans plusieurs travaux que l'ajout de l'azote dans le mélange gazeux favorise l'apparition de la germination secondaire qui remplace les faces cristallines entraînant ainsi la formation des ballas-like [205]. Cela indique donc que sans introduction intentionnelle, une quantité d'azote était présente dans le réacteur pendant la synthèse de l'échantillon S-REF2, comparativement à l'échantillon S-REF1. Or, même si elles ne sont pas parfaites comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les conditions d'étanchéité de l'enceinte ne sont pas censées avoir évolué entre les deux échantillons. Par conséquent, l'azote supplémentaire ne peut provenir que des parois sur lesquelles un dépôt carboné s'accumule au fil des croissances et dans lequel il a pu s'incorporer lors des expériences de dépôt effectuées en rajoutant de l'azote intentionnellement au mélange gazeux. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point dans la première partie du chapitre V consacrée à l'étude des décharges $H_2/CH_4/CO_2/N_2$. L'échantillon S-REF2 a par conséquent servi de référence dans la suite de l'étude pour les films de DNC synthétisés en fonction du taux d'azote.

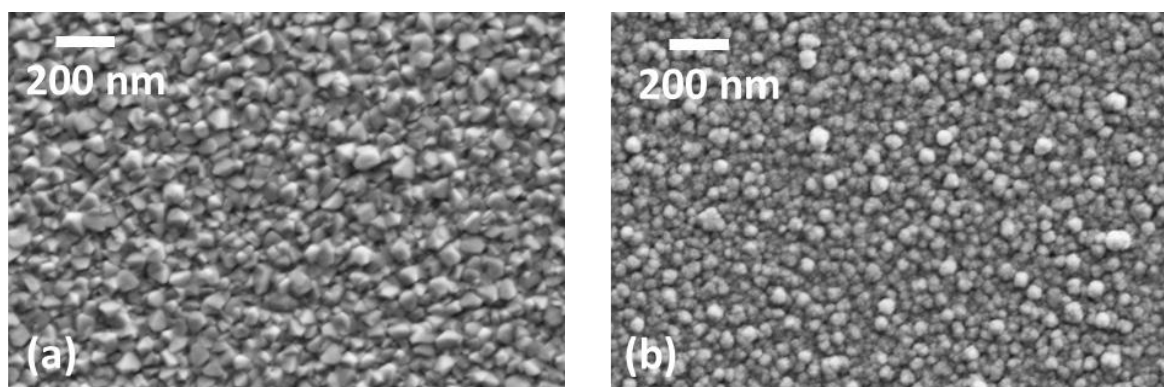


Figure III.39 : Clichés MEB des films de DNC synthétisés sur le silicium dans les conditions standards, à 7 cm des sources micro-onde et un débit de N_2 de 0 % : (a) réalisés avant une série d'expériences avec introduction intentionnelle d'azote, (b) réalisés après une série d'expériences avec introduction intentionnelle d'azote

La Figure III.40 montre l'évolution de la morphologie des films en fonction du taux de N_2 . Nous constatons que l'addition d'azote entraîne instantanément un changement de morphologie. La surface des films composés de grains d'ordinaire de forme sphérique, adoptent ici des formes plus allongées. En effet, en rajoutant de l'azote, ces grains se rassemblent pour

former des structures sous forme d'aiguilles. Ainsi, une observation attentive révèle que chaque structure en forme d'aiguille est composée de grains très fins. Nos observations sont similaires à celles reportées dans la littérature quant aux effets de l'azote sur la morphologie des films de DNC [209, 210]. Dans ces travaux, le terme qui a été consacré à cette morphologie et que nous reprenons ici est « forme d'aiguilles ». Cette forme ne semble pas beaucoup varier avec le taux d'azote ajouté et elle apparaît pour un très faible taux d'azote (0.01 %).

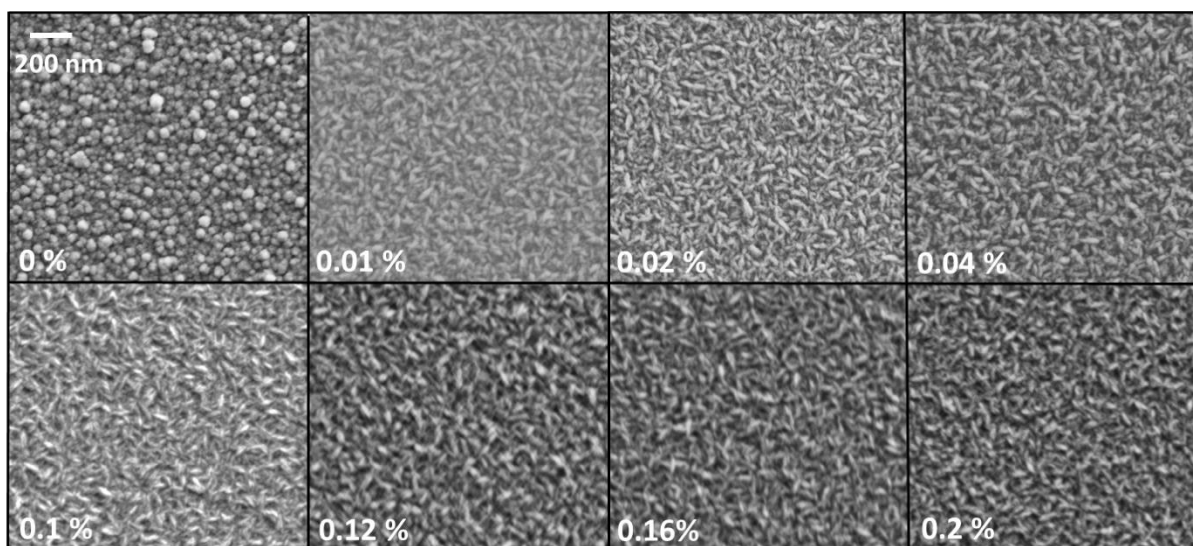


Figure III. 40 : Clichés MEB des films de DNC synthétisés sur du silicium à 7 cm des sources micro-onde avec des taux de N_2 variant de de 0 à 0.2 %

III.4.3.2.2.3. Microstructure

III.4.3.2.2.3.1. Analyse Raman

La Figure III.41 présente l'évolution des spectres Raman en fonction de la concentration en N_2 . L'ensemble de ces spectres mettent en évidence les mêmes contributions avec le pic diamant à 1332 cm^{-1} , les bandes caractéristiques des phases graphitiques et celles du TPA. Ces différentes contributions témoignent ainsi de la nature nanocristalline des films de diamant synthétisés avec ou sans azote. Nous constatons que l'augmentation du taux d'azote entraîne une augmentation importante des composantes graphitiques identifiées par les bandes D et G du graphite, comparativement au spectre de l'échantillon élaboré pour 0 % d'azote. Par ailleurs, nous constatons l'absence de la bande vers 2050 cm^{-1} dans les spectres Raman des échantillons élaborés avec azote. Cette bande de luminescence est souvent observée dans les spectres Raman des films de diamant synthétisés en présence de l'azote car elle est caractéristique des complexes azote-lacune, correspondant à l'incorporation de l'azote en position interstitielle. De

plus, cette bande a été considérée comme une indication d'une incorporation assez forte d'azote dans le diamant nanocristallin [211]. Le pic diamant à 1332 cm^{-1} est bien visible quel que soit le taux d'azote et sa largeur à mi-hauteur (FWHM) augmente de 11.7 à 13 cm^{-1} avec celui-ci. Cet élargissement du pic diamant et l'augmentation des phases sp^2 sont caractéristiques d'une augmentation de la germination secondaire.

A partir de la Figure III.42 qui présente l'évolution de la proportion de diamant en fonction de la concentration en N_2 , nous pouvons voir que la pureté reste globalement constante autour de 70% jusqu'à 0.1% de N_2 , puis décroît légèrement pour atteindre 55% à 0.2% de N_2 . Les changements de morphologies observées en rajoutant de l'azote au mélange gazeux (Figure III.40) ne semblent donc pas affecter significativement la qualité cristalline et la pureté des films de DNC synthétisés jusqu'à 0.1% . Ainsi, nous pouvons conclure que dans l'intervalle $0-0.1\%$ l'ajout d'azote dans le mélange gazeux entraîne une augmentation de la vitesse de croissance tout en maintenant une pureté des films satisfaisante et globalement constante.

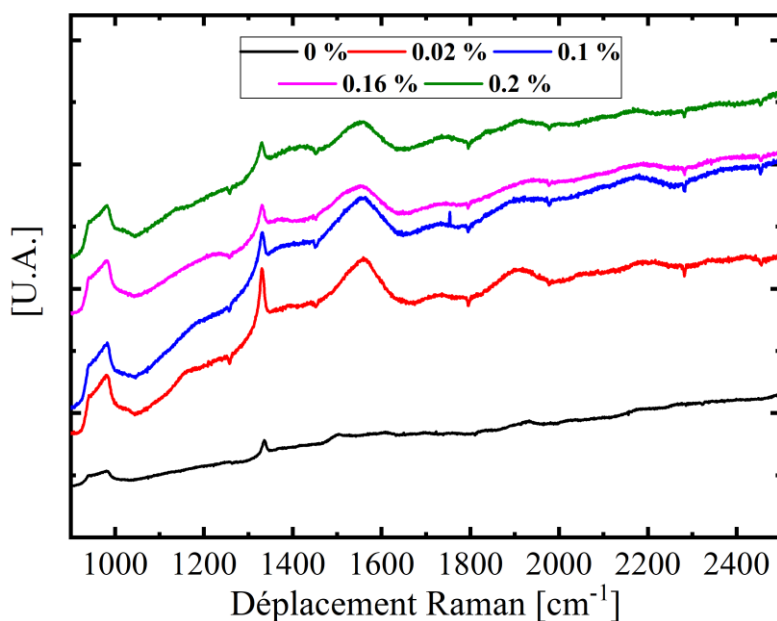


Figure III. 41 : Spectres Raman des films de DNC synthétisés à 7 cm des sources micro-ondes avec des taux de N_2 de 0 à 0.2%

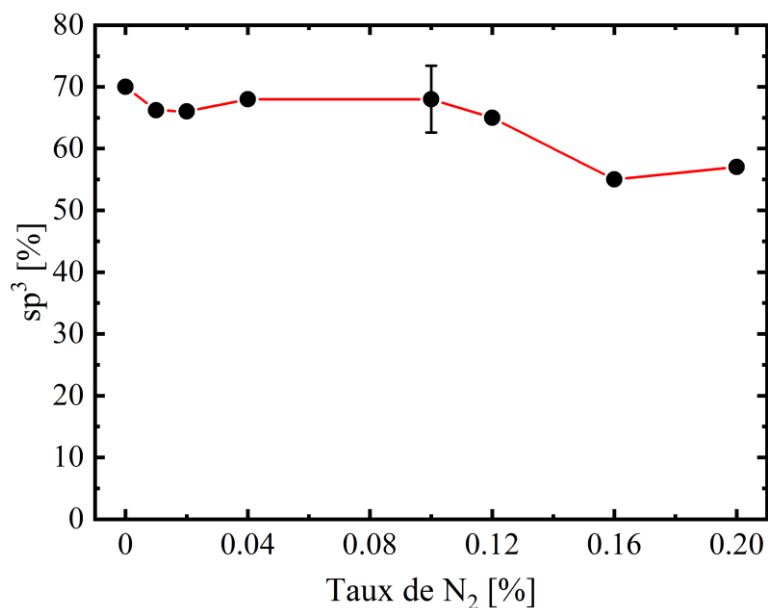


Figure III. 42 : Variation de la proportion de diamant sp³ estimée dans les films de DNC déposés à 7 cm en fonction du taux de N₂

III.4.3.2.2.3.2. Analyse XRD

Pour examiner plus en détails l'effet de l'azote sur les propriétés microstructurales des films de DNC, des mesures XRD ont été réalisées. A partir des diffractogrammes de la Figure III.43, quatre pics de diffractions distincts, relatifs au substrat de silicium et au film de diamant, peuvent être observés. Le pic de diffraction situé à $2\theta = 55.7^\circ$ est attribué au plan cristallin (311) du substrat de silicium. Les trois autres pics situés à $2\theta = 44.1^\circ$, 75.4° et 91.7° sont relatifs aux plans cristallins (111), (220) et (311) du diamant, respectivement. Ces contributions confirment bien la présence du diamant avec ajout d'azote dans le mélange gazeux. Nous constatons la présence d'un léger décalage des différents pics de diffraction associés au diamant par rapport à ceux observés sur le diffractogramme des films synthétisés à 0% d'azote. Ce décalage met en évidence les contraintes présentes dans les films de DNC synthétisés avec azote qui peuvent être liées aux changements morphologiques et à l'accroissement de la germination secondaire. Nous remarquons également un léger élargissement du pic (111) du diamant quand le taux de N₂ augmente de 0 à 0.2%. La taille des grains de diamant qui composent ces films de DNC estimée par affinement Rietveld est reportée dans la Figure III.44. Nous remarquons que la taille des grains décroît de 18 à 10 nm quand le débit de N₂ augmente de 0 à 0.1 % puis reste constante jusqu'à un débit de N₂ de 0.2 %. Cela confirme que l'addition d'azote favorise la germination secondaire, ce qui conduit à la réduction de la taille de grains. Cette tendance a également été observé dans les travaux de Ma *et al.* [209]. Il convient de souligner que la taille de grains de 18 nm obtenue à 0 % d'azote est similaire à celle obtenue par Baudrillart *et al.* dans les mêmes conditions [68].

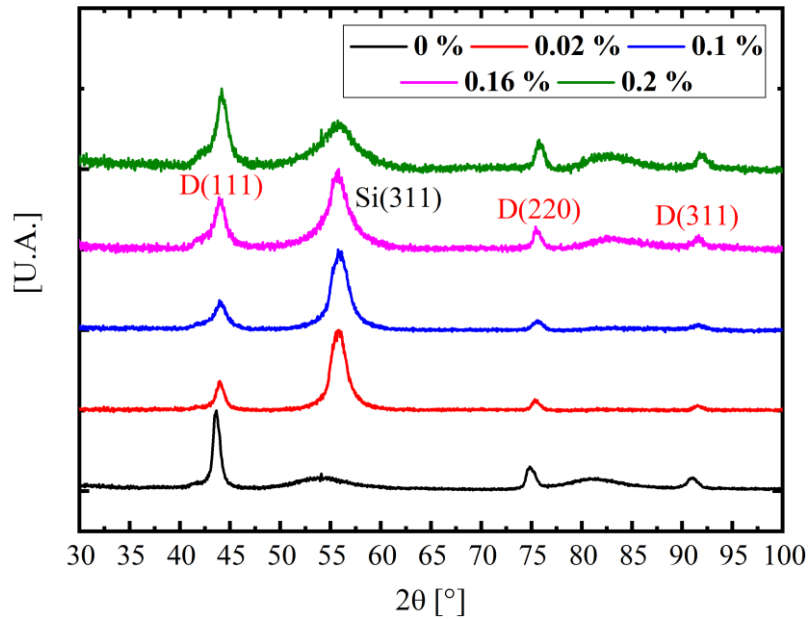


Figure III. 43 : Diffractogrammes de rayons X des films de DNC synthétisés à 7 cm des sources micro-ondes avec des taux de N_2 de 0 à 0.2 %

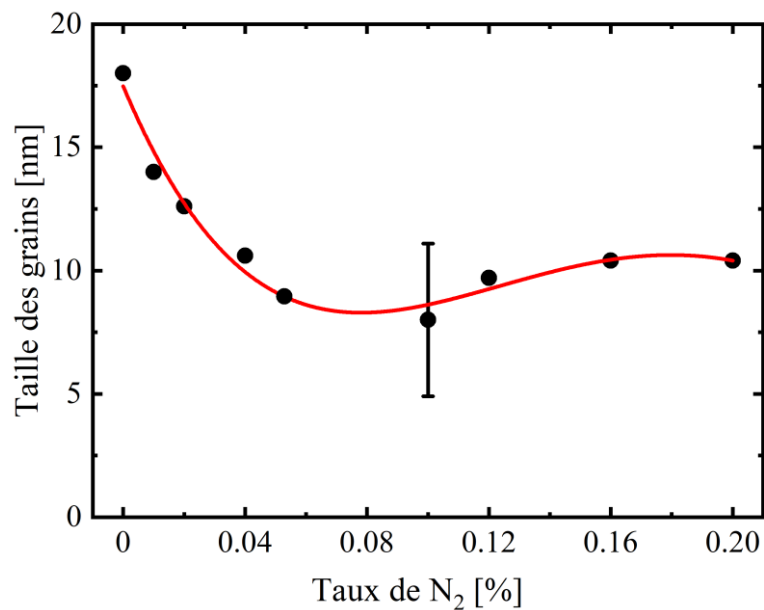


Figure III. 44 : Evolution de la taille des grains estimée dans les films de DNC déposés à 7 cm des sources micro-ondes en fonction du taux de N_2

III.4.4. Conclusion

L'étude de l'influence de l'ajout de faibles quantités d'azote dans la phase gazeuse sur les caractéristiques des films de DNC a permis de mettre en relief un certain nombre de points importants.

A 10 cm des sources micro-onde, l'introduction de l'azote conduit à une diminution de la vitesse de croissance jusqu'à atteindre une vitesse nulle. Cette diminution est liée au fait que le processus de germination secondaire, déjà très présent en l'absence d'azote, devient si important que le dépôt est complètement gravé par le plasma.

A 7 cm des sources micro-onde, un optimum de vitesse de croissance est observé pour une teneur de 0.1 % en azote. Quand le taux de N₂ augmente de 0 à 0.1 %, la vitesse de dépôt augmente ainsi de 30 % par rapport à celle estimée sans addition d'azote dans la phase gazeuse. Dès l'adjonction de très faibles quantités d'azote (0.01 %), les films de DNC présentent une morphologie particulière, caractérisée par des grains en forme d'aiguilles et qui ne varie plus quand le taux d'azote augmente. Ce changement de morphologie n'affecte pas les propriétés structurales des films de DNC jusqu'à 0.1 % de N₂. Bien que les analyses Raman aient révélé que l'azote entraîne une augmentation des contributions graphitiques, la pureté estimée à partir de la déconvolution des spectres demeure relativement constante et satisfaisante entre 0 et 0.1 %. Enfin, une réduction de la taille de grains d'un facteur 2 est observée.

Au-delà de la teneur optimale en azote de 0.1 %, une dégradation de la vitesse de croissance et une diminution de la pureté des films de DNC sont observées. La taille des grains reste quant à elle relativement constante.

L'ensemble de ces observations permet de conclure que l'addition d'azote dans les conditions expérimentales étudiées pour le réacteur Plasmodie accroît la vitesse de renucléation, comme reporté dans de nombreuses études portant sur les procédés « classiques » de croissance de diamant. Cette augmentation de la germination secondaire peut avoir des effets bénéfiques sur la vitesse de croissance en conservant une pureté cristalline acceptable jusqu'à un certain seuil où les caractéristiques des films se dégradent.

Des investigations complémentaires pourraient être menées en faisant varier d'autres paramètres expérimentaux, tels que la composition gazeuse ou la pression, ou en réduisant encore la distance entre les sources micro-ondes et l'échantillon, afin d'accentuer encore plus les effets de l'azote.

Pour autant, l'augmentation de la vitesse de croissance obtenue ici, jusqu'à près de 100 nm.h⁻¹, est tout à fait significative. En effet, même si cette valeur est encore inférieure d'un ordre de grandeur à la vitesse de croissance caractéristique des films de DNC obtenus par les procédés conventionnels fonctionnant à haute pression en cavité résonnante [74, 212], il convient de

raisonner en termes de masse de diamant déposée, rapportée à la surface couverte pour laquelle le dépôt est homogène. Ainsi, le réacteur Plasmodie permet de couvrir uniformément un disque de 10 cm de diamètre avec une vitesse de croissance de l'ordre de 100 nm.h^{-1} . En termes de masse déposée, cela est équivalent à un dépôt uniforme sur un disque de 3 cm de diamètre avec une vitesse de croissance de l'ordre d' $1 \text{ }\mu\text{m.h}^{-1}$, ce qui est généralement atteint dans les réacteurs à cavité résonnante (bell jar par exemple). Les performances du réacteur Plasmodie, une fois optimisées via l'ajout d'azote, sont donc comparables à celles d'autres réacteurs et tout aussi intéressantes pour des applications industrielles. De plus, comme nous l'avons évoqué précédemment, si l'on souhaite encore augmenter la surface déposée – et donc la masse de diamant produite - en utilisant des plasmas micro-ondes distribués il suffit d'augmenter le nombre de sources, ce qui n'est pas possible de faire pour les plasmas micro-ondes en cavité.

PARTIE B : CARACTERISATION DE LA DECHARGE MICRO-ONDE DISTRIBUEE

Chapitre IV : Techniques expérimentales mises en œuvre pour le diagnostic du plasma

Ce chapitre a pour but de présenter l'ensemble des méthodes de caractérisation du plasma micro-onde mises en œuvre dans le cadre de cette thèse : spectroscopie d'absorption infrarouge, spectroscopie optique d'émission et sonde de Langmuir. Nous rappellerons quelques éléments théoriques spécifiques à chaque méthode ainsi que les différentes théories et hypothèses émises pour estimer de manière rigoureuse les différents paramètres du plasma. Les diagnostics présentés ici sont largement utilisés pour l'étude des plasmas et ne seront décrits que brièvement dans le principe. Toutefois, un effort descriptif particulier sera réalisé pour présenter les théories et les méthodes de détermination des grandeurs souhaitées.

Ce chapitre se divise en trois parties.

La première partie est consacrée à la spectroscopie d'absorption (SA) dans le domaine de l'infrarouge (IR) mise en œuvre pour identifier les espèces présentes dans le plasma $H_2/CH_4/CO_2/N_2$, estimer leurs températures dans l'état fondamental et leurs concentrations. Le principe général de l'absorption sera rappelé, puis le montage expérimental mis en place autour de Plasmodie sera détaillé. Enfin, les méthodes permettant la détermination des températures, des concentrations ainsi que des efficacités de conversion des espèces sondées seront exposées.

Dans la seconde partie, nous nous intéresserons à la spectroscopie optique d'émission (OES pour « Optical Emission Spectroscopy »). Cette technique permettra, dans un premier temps, d'estimer la température rotationnelle et le coefficient de dissociation de H_2 dans le plasma $H_2/CH_4/CO_2/N_2$ et, par le biais de ce dernier, de remonter à la concentration de H. Ainsi, les théories permettant la détermination de ces grandeurs seront présentées. Dans un second temps, l'OES servira à déterminer la température électronique, la température d'excitation et la densité de l'hydrogène atomique dans le plasma $H_2/CH_4/CO_2$. Le modèle coronal employé pour l'obtention de la température électronique et la méthode de l'actinométrie utilisée pour estimer la densité de l'hydrogène atomique dans son état fondamental, à partir de son état excité, seront décrits.

Enfin, dans la dernière partie, les méthodes de détermination des paramètres électroniques du plasma $H_2/CH_4/CO_2$ tels que la fonction de distribution en énergie, la température et la densité des électrons et les potentiels à partir de l'analyse des caractéristiques courant-tension obtenues à l'aide d'une sonde de Langmuir seront présentées. Le montage expérimental ainsi que le principe des mesures seront également décrits.

Les caractérisations du plasma $H_2/CH_4/CO_2$ par sonde de Langmuir et par OES ont été réalisées par nos soins au LSPM. Les mesures par absorption laser et quelques mesures par OES pour les plasmas $H_2/CH_4/CO_2/N_2$, visant à déterminer les concentrations de l'hydrogène moléculaire et atomique, ont été effectuées en Allemagne avec le concours du groupe de J. Röpcke et JH. Van Helden de l'Institut des plasmas hors équilibre de Greifswald (Institute für Niedertemperatur-Plasma physik, INP-Greifswald), dans le cadre d'un programme Hubert Curien (PHC) PROCOPE.

IV.1. Spectroscopie d'absorption

Le domaine de l'infrarouge (IR) comprenant le proche (0.78 à 3 μm), le moyen (3 à 50 μm) et le lointain IR (50 μm à 5 mm) est aujourd'hui sollicité pour un grand nombre d'applications (radars laser, contrôle de pollution atmosphérique, autoguidage, chauffage...). Le moyen infrarouge (MIR) est la région la plus adaptée à la spectroscopie moléculaire. En effet, c'est dans le moyen infrarouge que l'on retrouve l'énergie des mouvements internes de la molécule, c'est-à-dire les vibrations moléculaires, qui est unique pour chacune d'entre elles. La spectroscopie d'absorption MIR représente ainsi un outil de diagnostic des plasmas des plus attractifs puisque certaines molécules et radicaux, les hydrocarbures en particulier dans notre cas, sont plus aisément détectables dans le MIR. Néanmoins, il existe peu de sources lasers dans le MIR. Pour notre étude, deux sources ont été utilisées : les diodes laser accordables en longueurs d'ondes (TDL pour « Tunable Diode Laser ») d'ancienne génération du système IRMA (InfraRed Multi-component Acquisition system) et les lasers à cascade quantique à cavité externe (EC-QCL pour « External Cavity-Quantum Cascade Laser »). Ces sources ont servi à réaliser des mesures de raie d'absorption de certaines espèces présentes dans le plasma $H_2/CH_4/CO_2/N_2$ et à déterminer leur température et leur concentration.

IV.1.1. Principe de mesure - Loi de Beer-Lambert

La spectroscopie d'absorption consiste à analyser l'absorption d'un milieu traversé par de la lumière. En spectroscopie d'absorption en phase gazeuse, l'intensité d'un faisceau lumineux incident peut être réduite lorsqu'elle traverse un volume contenant des espèces absorbantes. La réduction de l'intensité incidente dépend de la longueur d'onde de la source lumineuse, de la concentration de l'espèce absorbante, du coefficient d'absorption de l'espèce et de la longueur d'absorption. Ainsi la détermination de la concentration des espèces sondées repose sur la mesure de l'intensité transmise à travers le milieu absorbant qui est donnée par la loi de Beer-Lambert [213] qui s'écrit :

$$T = \frac{I_t(\nu)}{I_0(\nu)} = 10^{(-k(\nu) \times n_i \times L)} \quad \text{IV. 1}$$

Où T est la transmittance, $I_0(\nu)$ et $I_t(\nu)$ sont les intensités incidente et transmise à la fréquence ν , respectivement, n_i est la concentration de l'espèce i , $k(\nu)$ est le coefficient d'absorption et L est la longueur d'absorption.

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

$$k(\nu) = S_i(T_{rot,i}) \times f(\nu - \nu_0) \quad \text{IV. 2}$$

Avec

$$\int f(\nu - \nu_0) = 1 \quad \text{IV. 3}$$

Où $S_i(T_{rot,i})$ est donc la force de raie de la transition considérée de l'espèce i donnée pour une température rotationnelle $T_{rot,i}$.

Pour accéder à une mesure fiable de la concentration des espèces à partir des spectres obtenus, il faut tenir compte du profil de raie $f(\nu - \nu_0)$ qui dépend des sources d'élargissement dont l'origine est :

- **Naturel**

Cet élargissement de type lorentzien (de l'ordre de 10^{-7} cm^{-1}) est dû à la durée de vie finie d'un niveau excité d'une molécule. Pour une raie donnée, la largeur naturelle est égale à la largeur liée à la durée de vie de l'état initial plus celle liée à la durée de l'état final. Cet élargissement est souvent négligé car il est de plusieurs ordres de grandeurs inférieur aux autres causes d'élargissement.

- **Collisionnel**

Ou par effet de pression, il est de type Lorentzien et il est dû aux collisions de l'espèce sondée avec les espèces neutres présentes dans le plasma. Ces collisions ont pour effet une diminution du temps de vie des niveaux et provoquent donc une perturbation des populations des niveaux initiaux et finaux des transitions. Cela implique une plus grande incertitude sur l'énergie et donc un élargissement de la raie observée. Il est négligeable dans nos gammes de pression (< 1 mbar) [214, 215].

- **Effet Doppler**

Cet élargissement est lié à l'agitation thermique des molécules et donc à la vitesse de celles-ci. Lorsque la distribution des vitesses des particules est Maxwellienne, cet élargissement est décrit par un profil gaussien (équation IV. 4).

$$G_D(\nu) = 2 \left(\sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \right) \frac{1}{\Delta\nu_D} \exp \left(-4 \ln(2) \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D} \right)^2 \right) \quad \text{IV. 4}$$

Où $G_D(\nu)$ est le profil gaussien de la raie d'absorption en fonction de ν , $\Delta\nu_D$ la largeur à mi-hauteur de la raie de position spectrale ν_0 .

La largeur Doppler est centrée sur la fréquence de la raie dont la largeur à mi-hauteur est proportionnelle à la racine carrée de la température :

$$\Delta\nu_D = \nu_0 \sqrt{\frac{8k_B T N_A \ln(2)}{M c^2}} = 2.264926127 \cdot 10^{-8} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{IV. 5}$$

Avec T la température cinétique (K) ; M la masse molaire de l'espèce sondée ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) ; c la vitesse de la lumière ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) ; k_B la constante de Boltzmann et N_A le nombre d'Avogadro (mol^{-1}).

- **L'appareillage**

Cet élargissement est lié à la fonction de l'appareil. La largeur d'appareil doit être déduite de la largeur totale mesurée pour estimer de manière rigoureuse la température cinétique de l'espèce à partir de l'élargissement Doppler.

IV.1.2. Montage expérimental pour la SA-IR et l'OES

La Figure IV. 1 donne un schéma du montage expérimental comprenant le réacteur Plasmodie et les moyens utilisés pour la SA-IR et l'OES : la plateforme EC-QCL, le système IRMA et 2 spectromètres.

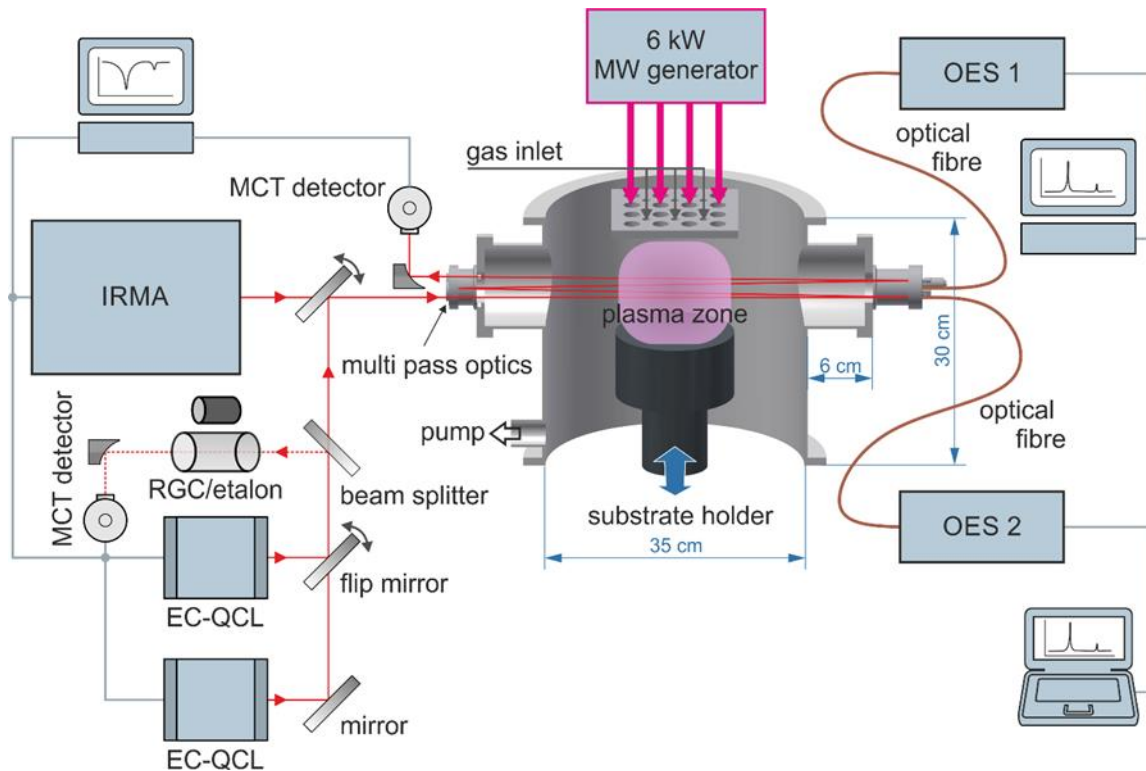


Figure IV. 1 : Schéma du montage expérimental du réacteur Plasmodie combiné au système de mesures d'absorption IR et d'émission optique qui comprend le système IRMA, les 2 EC-QCLs et 2 spectromètres.

Les deux techniques de caractérisation (SA-IR et OES) ont été mises en place sur les fenêtres qui se situent de part et d'autre sur l'axe latéral de l'enceinte du réacteur. Ce montage permet d'effectuer des mesures de raies d'absorption et d'émission simultanément. Les diodes laser du système IRMA et les 2 EC-QCL utilisées comme sources de rayonnement sont optiquement combinées. Un miroir pivotant permet de sélectionner le faisceau qui pénètre dans l'enceinte du réacteur. Ce faisceau est guidé à l'aide des cellules optiques multi-passages équipées de fenêtres en KBr transparentes dans l'IR. La cellule multi-passage est munie de quatre miroirs mobiles revêtus d'or pour maximiser la réflexion du rayonnement IR. Le jeu de miroirs permet de multiplier le nombre de passages du laser traversant le plasma. En prenant en compte le diamètre de l'enceinte qui est de 47 cm, la profondeur de la cellule multi-passage qui est de 5 cm et le nombre de passages qui est de 20, nous obtenons une longueur d'absorption de 10.4 m (52 cm x 20). Le plan optique de la cellule multi-passage est parallèle à celui du substrat et donc à celui des sources plasma. Cette configuration permet d'avoir une résolution spatiale qui est définie par la taille des miroirs, c'est-à-dire 1.2 cm de hauteur et 4 cm de largeur. Le volume sondé est schématisé sur la Figure IV. 1.

En sortie du réacteur, le faisceau laser est dirigé vers un détecteur IR (HgCdTe, EG&G JUDSON, bandwidth 1 MHz) via un miroir parabolique. Bien que l'utilisation de miroirs pivotants ne puisse être évitée pour coupler tous les diagnostics avec le réacteur, les spectres *in situ* ont été enregistrés en série pour les différentes sources laser. L'acquisition des spectres et le contrôle des lasers se fait à l'aide de 2 ordinateurs.

IV.1.3. Spectroscopie d'absorption infrarouge par diodes laser accordables en longueurs d'ondes

IV.1.3.1. Système IRMA

Le système IRMA (Figure IV.2) est un système compact et transportable composé de quatre diodes lasers indépendantes dont le principe de fonctionnement est décrit ci-après. Ce système permet la détection d'au moins quatre espèces différentes quasi-simultanément. Dans le cadre de cette étude, ce système a été utilisé afin de réaliser des mesures de raies d'absorption des transitions rovibrationnelles des 2 espèces CH_3 et CO . Il comprend également une cellule de Herriot multi-passages qui peut être remplie pour détecter des traces d'espèces stables ainsi que des détecteurs IR composés de HgCdT (Tellurure de Mercure-Cadmium) et refroidis à l'azote liquide. IRMA peut être utilisée en simple ou multi-passages, suivant la position du détecteur et l'utilisation des miroirs. L'acquisition du signal issu du détecteur IR et l'analyse des spectres d'absorption est assurée par le logiciel développé par *Aerodyne Research, Inc*, nommé TDL Wintel® sous environnement Windows [216, 217]. A l'aide de ce logiciel, une première estimation grossière de la température et de la concentration de CH_3 et CO est obtenue. Une description plus détaillée du système IRMA peut être trouvée en [218]. La calibration en nombre d'onde est réalisée en utilisant les pics de transmission d'un étalon Fabry-Pérot en germanium dont les franges d'interférences sont régulières (0.048 cm^{-1}).

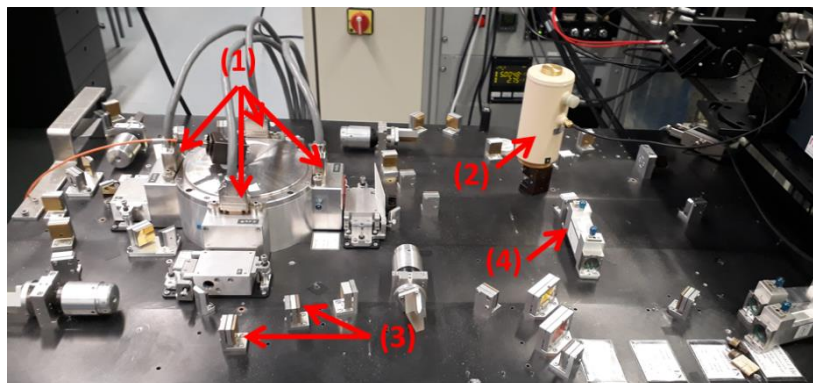


Figure IV. 2 : Photographie du montage optique pour la SA-IR avec le système IRMA : (1) tête refroidie composée de quatre diodes lasers, (2) Détecteur IR, (3) Miroirs, (4) cellule de référence

IV.1.3.2. Principe de fonctionnement d'une diode laser

Aujourd'hui, les diodes laser issues de la technologie des matériaux semi-conducteurs sont des composants arrivés à maturité dans de nombreux domaines. Ces diodes sont généralement utilisées en spectroscopie d'absorption MIR car elles sont considérées comme les principales sources de lumière cohérente émettant dans le moyen infrarouge par émission stimulée.

Le fonctionnement de ces lasers repose sur la recombinaison radiative d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence du semi-conducteur utilisé (Figure IV. 3). L'écart d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence (énergie de bande interdite) fixe l'énergie des photons et donc la longueur d'onde d'émission [219]. Ainsi, la longueur d'onde d'émission de ces diodes dépend du choix du matériau qui le compose. Dans notre gamme de longueurs d'onde, les diodes sont composées de sels de plombs ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ou $\text{PbSn}_{1-x}\text{Se}_x$) de quelques millimètres de dimension, reliés à des contacts électriques autorisant le passage de courant dans la diode. La longueur d'onde émise par ces diodes laser peut être accordée en jouant sur le couple courant/température des semi-conducteurs. En effet, quand la température augmente, l'énergie de gap de ces matériaux augmente, ce qui engendre un accroissement de leur accordabilité.

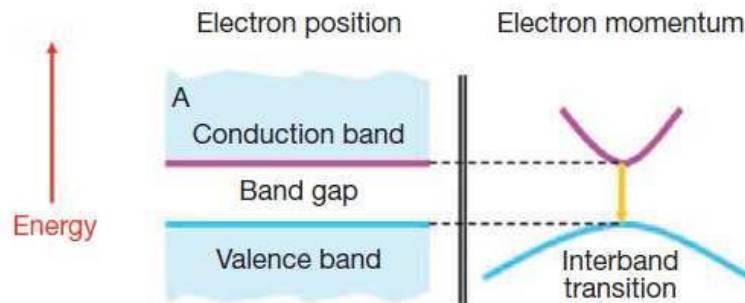


Figure IV. 3 : Schéma montrant les transitions dans une diode laser [220]

Ces diodes présentent quelques avantages comme une fine largeur de raie laser ($\Delta\nu < 10\text{Mhz}$) ce qui implique une bonne résolution de 10^{-4} cm^{-1} [219], elles possèdent également une grande sensibilité $(I_0-I)/I_0 \approx 10^{-4}$ à 10^{-5} . En revanche, comme pour tout outil de diagnostic, ces diodes présentent quelques inconvénients comme la nécessité d'utilisation d'un système de refroidissement conséquent à l'azote ou à l'hélium à des températures comprises entre 30 et 120 K, ce qui entraîne des coûts de fonctionnement importants. Le courant traversant la diode est limité pour éviter la destruction du cristal, ce qui réduit la plage de longueur d'onde accessibles (100 cm^{-1}). Par conséquent, plusieurs diodes sont nécessaires pour couvrir le domaine 600 à 3300 cm^{-1} et ainsi sonder une plus grande variété d'espèces. Une des difficultés

de l'utilisation des diodes IR est de trouver une raie dans une zone où un mode unique est émis afin d'éviter les problèmes de superposition ou de sauts de modes.

IV.1.4. Spectroscopie d'absorption infrarouge par laser à cascade quantique à cavité externe

Le laser à cascade quantique (QCL) est un laser à semi-conducteur intra-bande pouvant émettre de l'IR moyen jusqu'à l'IR lointain. Contrairement aux diodes laser, les QCL mettent en jeu des transitions optiques entre différents niveaux électroniques de la bande de conduction (transitions intra-bande) dans des puits quantiques et non plus d'un niveau de la bande de conduction vers un niveau de la bande de valence à travers la bande interdite (transitions inter-bande) [221]. Ces transitions radiatives ont lieu dans les zones dites actives qui sont des structures unipolaires et les zones dites d'injection servent à assurer la stabilité électrique du système et le transport des électrons (Figure IV. 4).

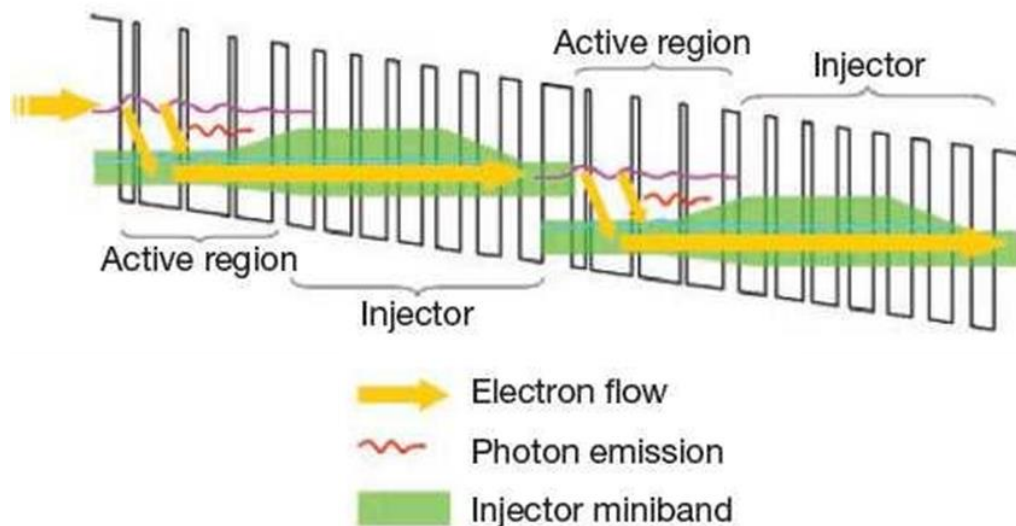


Figure IV. 4 : Schéma montrant l'émission en cascade des photons dans une QCL [220]

Les caractéristiques de l'EC-QCL ne dépendent pas directement des propriétés des matériaux les constituant, en particulier leur longueur d'onde d'émission n'est pas liée à l'énergie de la bande interdite. Elles présentent également l'avantage de fonctionner à température ambiante avec des puissances beaucoup plus importantes que celles des diodes. Ce type de source est particulièrement bien adaptée aux diagnostics par spectroscopie d'absorption [72, 222-225]. Une description plus détaillée du fonctionnement des EC-QCL est disponible dans la référence [223].

Dans notre étude, dans les deux EC-QCLs commercialisées par Daylight Solutions, modèle MHF-21047-01 et MHF-41048 qui ont été utilisées, la longueur d'onde est accordée par la rotation d'un réseau de diffraction dans les cavités externes. Cette configuration permet d'affiner la raie spectrale du laser et de s'affranchir de saut de modes sur plus de 120 cm^{-1} [226-228]. Les deux EC-QCL employées pour notre étude ont été combinées sur un chemin de faisceau unique, avec un séparateur de faisceau fournissant un canal secondaire pour l'acquisition des spectres de référence et d'étalon qui servent pour la calibration des spectres en nombre d'onde. Les espèces sondées ici par les deux EC-QCLs sont CH_4 , C_2H_2 , HCN , NH_3 et H_2O .

IV.1.5. Identification des raies et calibration spectrale

L'analyse des spectres obtenus comprend plusieurs étapes. La première étape est l'identification des raies d'absorption que l'on souhaite étudier. Pour ce faire, nous utilisons des bases de données comme HITRAN [229-231] ou bien des ouvrages de type "Handbook" [232]. HITRAN fournit des spectres simulés sur toute la gamme spectrale du laser qui comprend généralement uniquement les raies d'absorption des espèces stables. Ensuite, sur le chemin optique du laser, des cellules de concentration connue contenant les mêmes gaz que l'on souhaite détecter sont disposées et servent comme référence. Dans le cas des espèces stables, la cellule de référence contient le même gaz recherché alors que pour les radicaux, elle contient un autre gaz absorbant dans le même domaine spectral, par exemple N_2O et CO_2 pour la détection de CH_3 et CO , respectivement. Enfin, on balaye le laser en longueur d'onde à la recherche des raies tout en les comparant à celles issues de la cellule de référence.

La deuxième étape est la calibration de l'axe en longueur d'onde avec l'étalon, dont les franges d'interférence sont régulières et connues, car celui-ci est en pixel. Cette étape est nécessaire pour attribuer la position spectrale des raies afin de s'assurer que l'espacement entre les positions de raies choisies est identique à l'écart déterminé avec HITRAN. La Figure IV. 5 montre un exemple de signal d'absorption non calibré associé à un signal étalon.

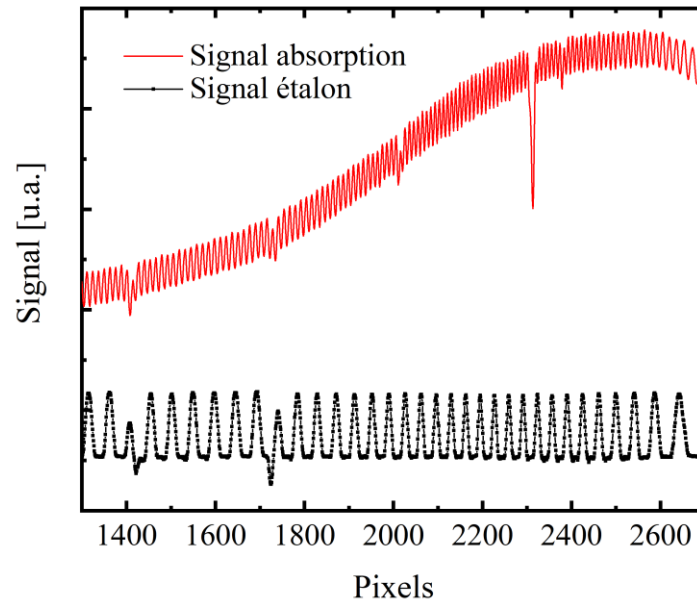


Figure IV. 5 : Exemple de signal d'absorption avant traitement associé au signal étalon

La partie supérieure de la Figure IV. 6 présente le spectre de transmittance obtenu après la procédure de calibration en longueur d'onde du spectre de la Figure IV. 5. Le spectre d'absorbance présenté dans la partie inférieure de la Figure IV. 6 est obtenu à partir du spectre de transmittance présenté dans la partie supérieure de la Figure IV. 6 en utilisant l'équation IV. 5.

$$A = -\log \left(\frac{I_t(\nu)}{I_0(\nu)} \right) \quad \text{IV. 6}$$

Compte tenu des franges indésirables observées sur les spectres d'absorption dont l'amplitude est de pratiquement de 10 % du signal, un post-traitement du signal brut doit être réalisé. Le post-traitement comprend la réduction du bruit, notamment des franges, et le lissage gaussien des différentes raies d'absorption que le spectre contient.

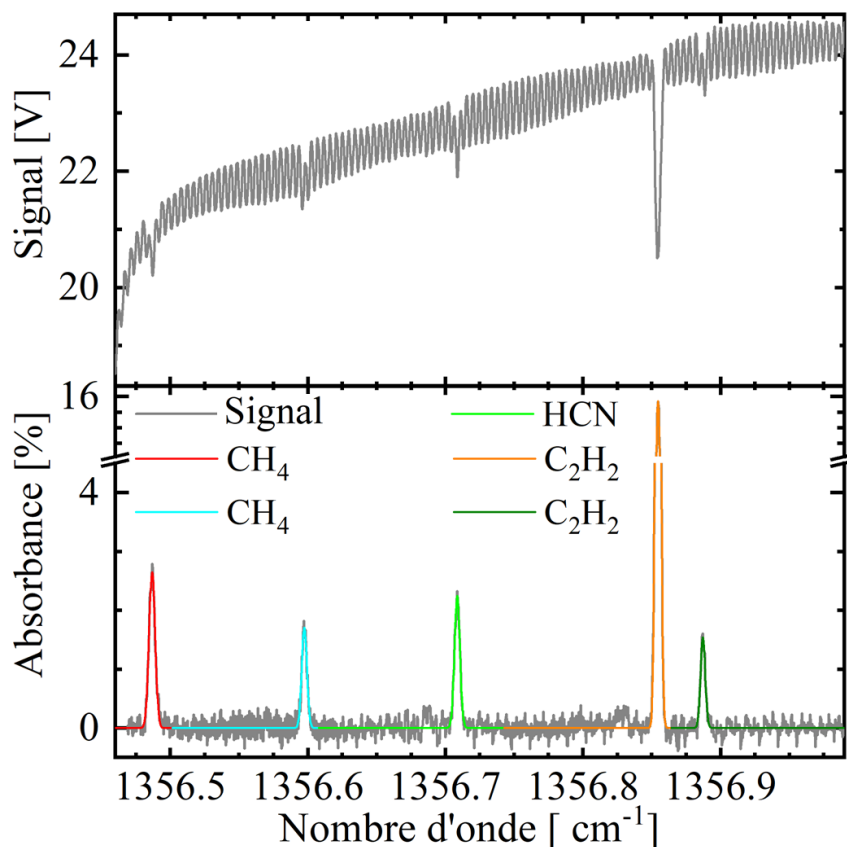


Figure IV. 6 : Exemple d'un spectre d'absorption de CH_4 , HCN , and C_2H_2 mesuré avec l'EC-QCL dans le plasma H_2 - CH_4 - CO_2 - N_2 à 10 cm des sources micro-ondes, $p = 0,45$ mbar, $P_{\text{MW}} = 3$ kW, $\Phi_{\text{H}_2} = 47,7$ sccm, $\Phi_{\text{CH}_4} = 1,3$ sccm, $\Phi_{\text{CO}_2} = 0,5$ sccm et $\Phi_{\text{N}_2} = 0,5$ sccm. Partie supérieure : spectre brut ; partie inférieure : spectre après traitement (réduction de bruit + fit gaussien)

Dans cette étude, nous nous intéressons donc particulièrement aux transitions rotationnelles-vibrationnelles (rovibrationnelles). Cela permet de distinguer les transitions rotationnelles se produisant lors d'une transition vibrationnelle. Ainsi, chaque transition rovibrationnelle sondée est caractérisée par les niveaux d'énergies de rotation initial et final associés aux niveaux d'énergies de vibration initial et final.

Tableau IV. 1 comprend ainsi les différentes espèces étudiées, leur position spectrale, leurs forces de raie données à 296 K et la source laser utilisée pour identifier chacune d'entre-elles.

Tableau IV. 1 : Liste des espèces sondées avec leur position spectrale et les forces de raie utilisées pour la détermination des températures et des concentrations

| Espèces | Position spectrale [cm ⁻¹] | Force de raie [cm ⁻¹ / (molécules.cm ⁻²)] | Energie de l'état inférieur [cm ⁻¹] | Type de laser | Ref. |
|-----------------------------------|--|--|---|---------------|------------|
| CH ₄ _GS | 1356.487 | 1.784·10 ⁻²⁰ | 470.805 | EC-QCL | [233] |
| CH ₄ _GS | 1356.597 | 1.190·10 ⁻²⁰ | 470.799 | | |
| C ₂ H ₂ _GS | 1356.855 | 1.301·10 ⁻¹⁹ | 155.289 | EC-QCL | [234, 235] |
| C ₂ H ₂ _HB | 1356.888 | 8.920·10 ⁻²¹ | 766.808 | | |
| CH ₃ _GS | 606.120 | 4.547·10 ⁻¹⁹ | 186.011 | TDL | [236] |
| CO_GS | 2150.856 | 1.826·10 ⁻¹⁹ | 3.845 | TDL | [237] |
| NH ₃ _GS | 1388.055 | 2.726·10 ⁻²² | 1541.87 | EC-QCL | [236] |
| HCN_HB | 1356.709 | 1.307·10 ⁻²¹ | 1115.818 | EC-QCL | [238, 239] |
| HCN_GS | 1388.182 | 4.621·10 ⁻²⁰ | 106.417 | | |
| H ₂ O_HB | 1387.934 | 3.054·10 ⁻²² | 2004.815 | EC-QCL | [240] |

IV.1.6. Mesures de températures

Une fois que la qualité du signal d'absorption, comprenant la raie d'absorption qui nous intéresse, a été améliorée, on lui applique un lissage gaussien comme le montre la Figure IV. 7 afin de déterminer la largeur mi-hauteur (FWHM pour Full Width at Half Maximum) de cette raie et ainsi estimer la température cinétique de l'espèce. En effet, comme discuté ci-dessus, il est possible d'estimer la température cinétique via l'élargissement Doppler. Comme l'élargissement de pression est négligé, la largeur mesurée $\Delta\nu_{total}$ est une convolution de l'élargissement Doppler et de la fonction d'appareil (montage optique et source laser). Ainsi, la somme quadratique de ces deux élargissements est l'élargissement total de la raie :

$$(\Delta\nu_{total})^2 = (\Delta\nu_D)^2 + (\Delta\nu_{instrument})^2 \quad \text{IV. 7}$$

La mesure de l'élargissement Doppler expérimentale $\Delta\nu_D$ est ainsi obtenue par l'équation (IV. 8)

$$\Delta\nu_D = \sqrt{(\Delta\nu_{total})^2 - (\Delta\nu_{instrument})^2} \quad \text{IV. 8}$$

Enfin, la température cinétique de l'espèce sondée est calculée en utilisant l'équation IV. 9 qui découle de l'équation IV. 5.

$$T = M \times \left(\frac{\Delta v_D}{2.264926127 \cdot 10^{-8} v_0} \right)^2 \quad \text{IV. 9}$$

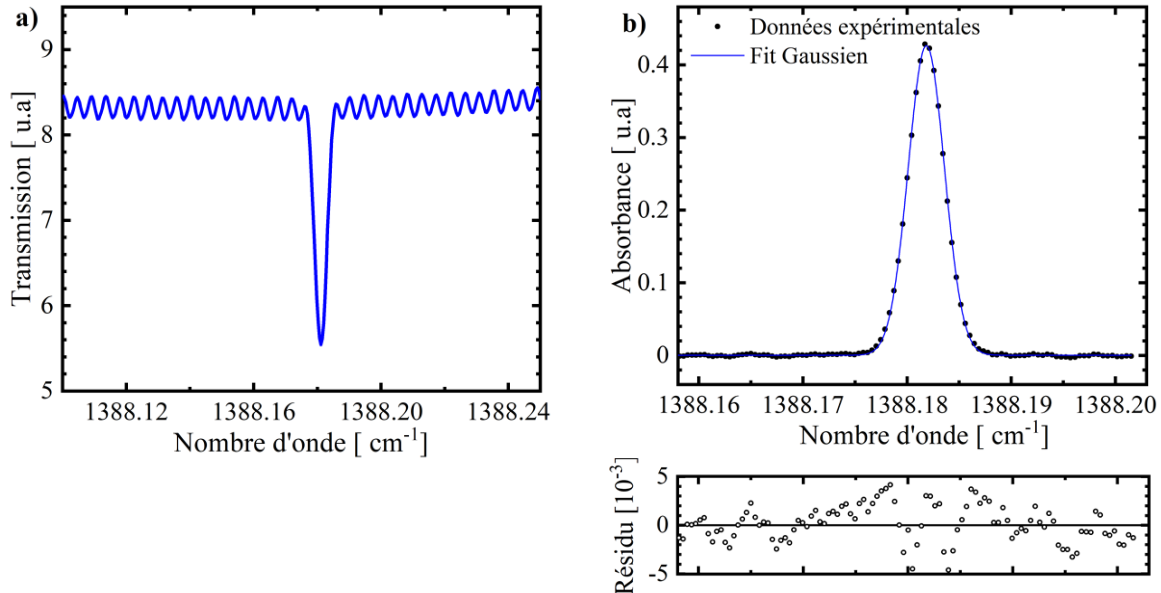


Figure IV. 7 : Exemple d'un fit gaussien de la raie d'absorption de HCN à 1388.182 cm^{-1} obtenu dans le plasma $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2\text{-N}_2$ à 10 cm des sources micro-ondes, $p = 0.45 \text{ mbar}$, $P_{\text{mw}} = 3 \text{ kW}$, $\Phi_{\text{H}_2} = 47.7 \text{ sccm}$, $\Phi_{\text{CH}_4} = 1.3 \text{ sccm}$, $\Phi_{\text{CO}_2} = 0.5 \text{ sccm}$ et $\Phi_{\text{N}_2} = 0.5 \text{ sccm}$: (a) Spectre d'absorption brut, (b) ajustement gaussien de l'absorbance et résidu correspondant à la différence entre les données expérimentales et la courbe simulée.

IV.1.7. Mesures de concentration

Comme évoqué précédemment, la concentration des espèces sondées par SA-IR dans le plasma est estimée en utilisant la relation de Beer-Lambert (équation IV.1). Pour ce faire, il faut tenir compte de l'intensité absorbée de la raie concernée, de la force de raie de la transition qui est une fonction de la température et de la longueur totale d'absorption.

L'intensité absorbée est obtenue à partir du lissage gaussien des raies d'absorption en question. Cette intensité correspond à la surface déterminée sous la raie. Une fois que la température a été déterminée (paragraphe IV.1.6), la base de données HITRAN [241] permet d'accéder à la valeur de force de raie à la température considérée.

Le choix de la longueur d'absorption et des températures utilisées pour le calcul de force de raie et de concentration s'est fait en fonction de la nature de l'espèce sondée. En effet, une température a été employée pour le calcul des forces de raies des espèces stables présentes dans

le plasma, mais aussi en dehors, comme CO, CH₄, C₂H₂ et HCN notées GS. Une autre température a été utilisée pour le calcul des forces de raies des espèces réactives comme CH₃ et excitées comme H₂O_{HB} présentes uniquement dans le plasma. En ce qui concerne la longueur d'absorption totale, une distance de 1040 cm, équivalente à l'espacement entre les deux miroirs des cellules multi passage (52 cm) multipliée par 20 passages, a été utilisée pour les espèces stables. Une longueur d'absorption totale de 520 cm, représentant la dimension du plasma (26 cm) multipliée par le nombre de passage, a été employée pour les espèces excitées et les espèces réactives.

IV.1.8. Efficacité de conversion

Afin d'évaluer les performances ou l'efficacité du procédé MPACVD basse pression en terme de dissociation, de production et de conversion des différentes espèces présentes dans l'enceinte du réacteur et permettre une comparaison avec d'autres conditions opératoires et d'autres types de plasmas, une analyse des aspects énergétiques des phénomènes chimiques se produisant au sein de nos plasmas moléculaires multi-composants complexes a été réalisée. Les concentrations des différentes espèces ont été ainsi utilisées pour calculer leur efficacité de conversion R_C . L'efficacité de conversion R_C correspond, par définition, à la quantité d'espèces produite par unité d'énergie ou autrement dit à l'énergie dépensée pour produire les espèces. R_C est calculée via la relation (IV.10) :

$$R_C = n_{\text{molécule}} \Phi_{\text{tot}} \frac{1}{60} \frac{10^3}{p} \frac{1}{P} \quad \text{IV. 10}$$

Où R_C est en molécules.J⁻¹, $n_{\text{molécules}}$ est la concentration mesurée en molécules.cm⁻³, Φ_{tot} est le débit total des gaz en sccm, p est la pression en mbar et P est la puissance micro-onde en W.

IV.2. Spectroscopie optique d'émission

Contrairement à la spectroscopie d'absorption IR, la spectroscopie optique d'émission (OES) ne nécessite pas l'utilisation d'un laser, la source de lumière étant le plasma lui-même. Ce rayonnement provient de la désexcitation radiative des espèces excitées présentes dans le plasma. Chaque rayonnement est ainsi caractéristique de l'espèce émettrice.

En utilisant l'OES, il est possible d'analyser plusieurs espèces simultanément (spectre large). Cette technique permet non seulement la détection d'espèces en suivant les raies d'émission d'intérêt, mais permet également, moyennant certaines hypothèses et théories, de déterminer la

température et la densité de ces espèces. Un des avantages de cette méthode réside dans le fait qu'elle ne perturbe pas le plasma.

IV.2.1. Principe

Le principe de l'OES repose sur l'analyse de l'émission spontanée des espèces formées dans des états excités. Lorsqu'un atome ou une molécule est dans un état excité d'énergie E_2 , il peut se désexciter spontanément de façon radiative vers un état de plus basse énergie E_1 par émission de photons d'énergie ΔE avec une longueur d'onde bien définie tel que :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu_{21} \quad \text{IV. 11}$$

Où h représente la constante de Planck et ν_{21} est la fréquence du photon émis.

La raie spectrale d'émission de l'espèce excitée est caractérisée par sa position sur le spectre (longueur d'onde) et par son intensité. L'intensité I_{21} correspondant à cette désexcitation radiative est donnée par :

$$I_{21} = n_2 \cdot A_{21} \cdot h\nu_{21} \quad \text{IV. 12}$$

Avec n_2 la densité du niveau supérieur de la transition et A_{21} la probabilité de la transition qui représente le nombre de transition par seconde (coefficient d'Einstein d'émission spontanée).

Bien que l'intensité d'émission soit directement proportionnelle à la densité du niveau radiatif 2, il est en réalité difficile de déterminer la densité absolue n_2 à partir des mesures par OES. En effet, l'intensité mesurée dépend du volume sondé et de la réponse optique du système de mesure qu'il est très difficile de déterminer précisément. Par ailleurs, l'OES nous renseigne uniquement sur les espèces dans l'état excité mais ne donne généralement que très peu d'informations quantitatives sur les états fondamentaux des espèces, contrairement à la SA-IR qui présente l'avantage de donner directement accès aux valeurs de températures et de concentrations des espèces dans leur état rovibronique fondamental, majoritaires dans le plasma. Néanmoins, sous certaines hypothèses, il est possible d'estimer la densité relative de certaines espèces telles que l'hydrogène atomique à l'état électronique fondamental dans la décharge. Cette technique permet également de quantifier les températures d'excitation, vibrationnelles et rotationnelles des espèces excitées et d'en déduire indirectement la température du gaz, ainsi que la température des électrons, moyennant certaines hypothèses.

L'ensemble des transitions atomiques, moléculaires et ioniques est répertorié dans des différentes bases de données notamment NIST [242] ou KURUCZ [243], où figurent également

toutes leurs caractéristiques telles que l'énergie des niveaux, l'intensité relative des raies, les constantes quantiques des états excités, et les probabilités de transition.

IV.2.2. Dispositif expérimental de l'OES

Comme évoqué précédemment, l'OES a été utilisé dans deux études distinctes. La première concerne l'analyse du plasma $H_2/CH_4/CO_2/N_2$. Dans cette étude, la température du gaz et le degré de dissociation de l'hydrogène moléculaire ont été déterminés en fonction des différents paramètres comme la pression et le taux de N_2 . La deuxième étude porte sur l'estimation de la température électronique et de la densité d'hydrogène atomique dans le plasma $H_2/CH_4/CO_2$. Ainsi, les montages expérimentaux mis en place pour les deux études sont différents.

Dans la première étude, deux spectromètres ont été utilisés pour l'acquisition des spectres optiques d'émission (Figure IV.1). Un spectromètre Avantes Avaspec-2048L compact a été utilisé pour explorer le domaine spectral couvrant la gamme de $\lambda = 250 - 850$ nm. Le spectre global obtenu permet ainsi d'avoir une vue d'ensemble des différentes espèces présentes dans le plasma. Des mesures complémentaires ont été effectuées en utilisant un monochromateur Acton SpectraPro 2500i en combinaison avec une caméra ICCD (« Intensified Charge-Coupled Device ») Andor iStar DH734-18F-03. Ce dernier dispose de deux réseaux de 600 et 2400 trait.mm^{-1} permettant d'obtenir une résolution spectrale de 0.12 et 0.03 nm, respectivement. Les deux spectromètres ont été couplés au réacteur Plasmodie *via* une fibre optique en quartz devant laquelle est placée une lentille de 25 mm de diamètre et un diaphragme dont la résolution spatiale est de quelques millimètres. Des filtres avec des longueurs d'onde de coupure de 320 nm et 530 nm, respectivement, ont été mis en place sur le montage optique pour séparer les ordres de diffraction. Une calibration de la sensibilité du spectromètre sur la gamme de longueur d'onde 300-900 nm a été effectuée à l'aide d'une lampe à filament en tungstène dont l'intensité en fonction de la longueur d'onde d'émission est connue.

Deux séries d'acquisition ont été ainsi effectuées simultanément en utilisant les deux spectromètres. Un exemple de spectres globaux enregistrés à l'aide du premier spectromètre à 10 cm des sources, à une pression de 0.35 mbar et à une puissance micro-onde de 3 kW avec et sans azote est illustré dans la Figure IV. 8. Ces spectres n'ont pas une bonne résolution spectrale et servent uniquement à une analyse qualitative des espèces émissives du plasma. Les espèces radiatives qui ont été mises en évidence dans le plasma de mélange $H_2-CH_4-CO_2-N_2$ sont principalement des espèces habituellement présentes dans le mélange sans azote (spectre à 0 % de N_2) comme l'hydrogène atomique (H_α , H_β , H_γ et H_δ de la série Balmer), le radical CH et

l'hydrogène moléculaire H_2 , et des espèces azotées comme les radicaux CN, N_2 et N_2^+ . Le Tableau IV. 2 regroupe la nature, les positions de raies et les transitions ou système associés aux différentes espèces identifiées dans les deux plasmas ($H_2-CH_4-CO_2$ et $H_2-CH_4-CO_2-N_2$).

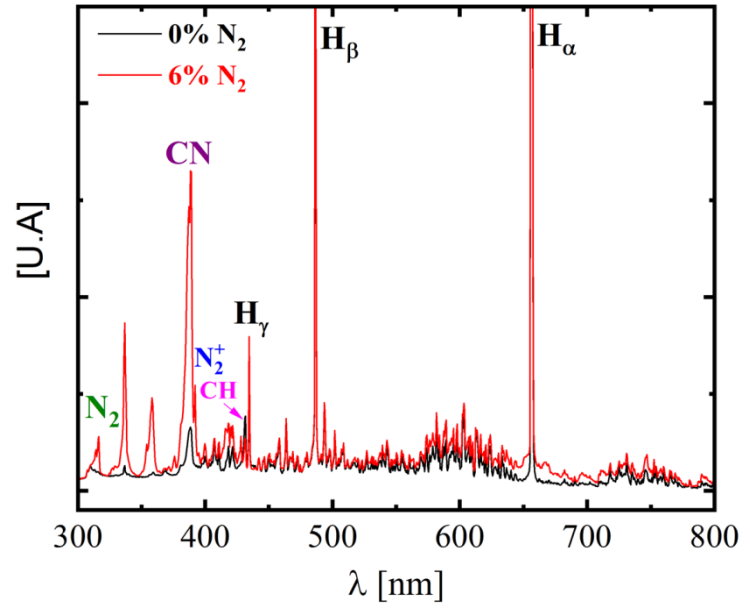


Figure IV. 8 : Spectres optiques d'émission globale obtenu à 10 cm des sources, à une pression de 0.35 mbar et une puissance de 3 kW, avec $\Phi_{CH_4} = 1.3$ sccm, $\Phi_{CO_2} = 0.5$ sccm et avec deux débit de N_2 (0 et 6%)

Tableau IV. 2 : Tableau récapitulatif des espèces radiatives sondées dans les mélanges gazeux ($H_2-CH_4-CO_2-N_2$ et $H_2-CH_4-CO_2$) [106, 244]

| Espèces | Transitions et systèmes de bande | Position du pic λ [nm] |
|------------|---|--------------------------------|
| H_α | $3d^2D \rightarrow 2p^2P^0$ | 656.3 |
| H_β | $4d^2D \rightarrow 2p^2P^0$ | 486.1 |
| H_γ | $5d^2D \rightarrow 2p^2P^0$ | 434.1 |
| H_δ | $6d^2D \rightarrow 2p^2P^0$ | 410.1 |
| H_2 | $d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ | 622-627 |
| CH | $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ | 431.4 |
| CN | $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ | 388.3 |
| N_2 | $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ | 337.1 |
| N_2^+ | $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ | 391.4 |

En vue de procéder à une étude quantitative nécessitant une meilleure résolution spectrale, trois fenêtres ont été enregistrées en haute résolution à l'aide du réseau 2400 trait.mm⁻¹ couvrant les gammes spectrales contenant les raies H_α, H_β de la série Balmer et le système Fulcher-α de H₂ (entre 622 et 627 nm).

Dans la deuxième étude, le système de collection utilisé est constitué d'une fibre optique intégrée à un collimateur et une lentille et reliée à un spectromètre Acton SP 2500 i de distance focale égale à 500 mm qui est équipé d'une tourelle de trois réseaux interchangeables par rotation de celle-ci : un réseau de 2400 traits/mm blazé à 240 nm, le deuxième est un réseau holographique optimisé pour le visible de 2400 traits/mm et le dernier est un 1800 traits/mm blazé à 500 nm. Les résolutions spectrales obtenues avec les deux réseaux 2400 traits/mm et 1800 traits/mm sont de 0.05 et de 0.07 nm, respectivement. Au niveau de la fente de sortie est installée une caméra ICCD intensifiée PI-MAX II équipée d'un capteur de haute résolution (1024x 1024 Pixel). Le balayage spectral et l'acquisition des données sont contrôlés par le logiciel « WinSpec32 Version 2.4.M » pilotant le spectromètre. Le réseau 2 a été utilisé pour l'acquisition des spectres optiques d'émission contenant la série Balmer de H et le réseau 3 pour l'acquisition des spectres optiques d'émission comprenant les raies d'argon. Une calibration du système sur la gamme de longueur d'onde 200-900 nm en utilisant les 3 réseaux a été effectuée à l'aide d'une lampe à filament en tungstène dont l'intensité théorique en fonction de la longueur d'onde est connue. Lors du processus de calibration, la même fenêtre optique en quartz que celle utilisée pour les mesures OES sur Plasmodie a été placée entre la lampe et la fibre.

IV.2.3. Mesures de températures

IV.2.3.1. Détermination de la température rotationnelle de H₂ à partir du système Fulcher-α Q (2-2)

Pour estimer la température du gaz par OES, nous nous sommes appuyés sur les intensités des raies d'émission Q1 à Q5 de la transition (2-2) du système Fulcher-α de H₂. Un exemple d'émission des raies Q1 à Q5 de la transition (2-2) du système Fulcher-α de H₂ est montré sur la Figure IV.9. En effet, la mesure de la température du gaz par OES en utilisant la structure rotationnelle de l'état électronique excité de H₂ a fait l'objet de plusieurs travaux [245-249] et a fourni des résultats fiables dans des plasmas d'hydrogène à basse pression.

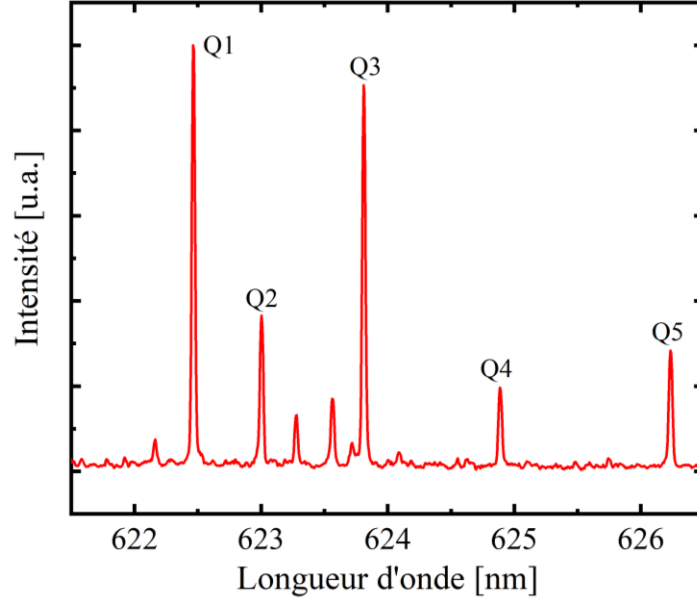


Figure IV. 9 : Spectre optique d'émission dans la gamme 622-627 nm de cinq raies rotationnelles de la transition Q (2-2) de H₂ dans le plasma H₂/CH₄/CO₂ à 10 cm des sources, à p = 0.35 mbar, à P_{mw} = 3 kW avec Φ_{H₂} = 48.2 sccm, Φ_{CH₄} = 1.3 sccm, Φ_{CO₂} = 0.5 sccm et Φ_{N₂} = 0 sccm

L'intensité des raies Q (2-2) du système Fulcher- α de la molécule H₂ peut être reliée à la densité de population du niveau rovibronique considéré $N_{n'v'N'}$, à l'énergie de rotation de l'état vibronique fondamentale E_{X0N} et à la température rotationnelle de H₂ T_{rot} de la façon suivante :

$$\frac{N_{n'v'N'}}{g_{a,s} \cdot (2N' + 1)} \propto \frac{I_{n''v''N''}^{n'v'N'}}{(v_{n''v''N''}^{n'v'N'})^3 \cdot g_{a,s} \cdot (2N' + 1)} \propto \exp\left(-\frac{E_{X0N}}{T_{rot}}\right) \quad \text{IV. 13}$$

Avec $I_{n''v''N''}^{n'v'N'}$ l'intensité de la transition considérée mesurée expérimentalement par unité de volume pendant un temps t (cm⁻³.s⁻¹), $v_{n''v''N''}^{n'v'N'}$ la position spectrale de l'émission de la transition radiative exprimée en nombre d'onde (cm⁻¹), n le nombre quantique décrivant l'état électronique de la molécule, v et N les nombres quantiques de vibration et de rotation, respectivement, $g_{a,s}$ la dégénérescence du niveau $n'v'N'$. Les valeurs d'énergies des niveaux fondamentaux E_{X0N} , les valeurs de dégénérescence des niveaux rovibroniques $n'v'N'$ ainsi que les positions spectrales des cinq raies d'émission radiative de la transition Q (2-2) du système Fulcher- α examinées pour mesurer la température rotationnelle de H₂ dans le réacteur Plasmodie sont données dans le Tableau IV. 3.

Tableau IV. 3 : Paramètres des cinq premières raies d'émission de la branche Q (2-2) du système Fulcher- α de H₂ [246, 250]

| Raie | E_{X0N} [K] | N | $g_{a,s}$ | λ [nm] | ν [cm ⁻¹] |
|------|---------------|---|-----------|----------------|---------------------------|
| Q1 | 170.5 | 1 | 3 | 622.4815 | 16064.7345 |
| Q2 | 509.8 | 2 | 1 | 623.0258 | 16050.6997 |
| Q3 | 1015.1 | 3 | 3 | 623.8391 | 16029.7743 |
| Q4 | 1681.6 | 4 | 1 | 624.915 | 16002.1763 |
| Q5 | 2503.8 | 5 | 3 | 626.2495 | 15968.0766 |

Par conséquent, en traçant $\ln\left(\frac{I_{n''v''N''}^{n'v'N'}}{I_{n''v''N''}^{n''v''N''}}\right)$ en fonction de E_{X0N} , la température rotationnelle est obtenue par le biais d'une régression linéaire dont la pente est $-1/T_{rot}$, comme illustré sur la Figure IV. 10 pour laquelle le tracé conduit à $T_{rot} = 856 \pm 20$ K. La méthode de détermination de la température du gaz est décrite en détails dans [246, 247, 250].

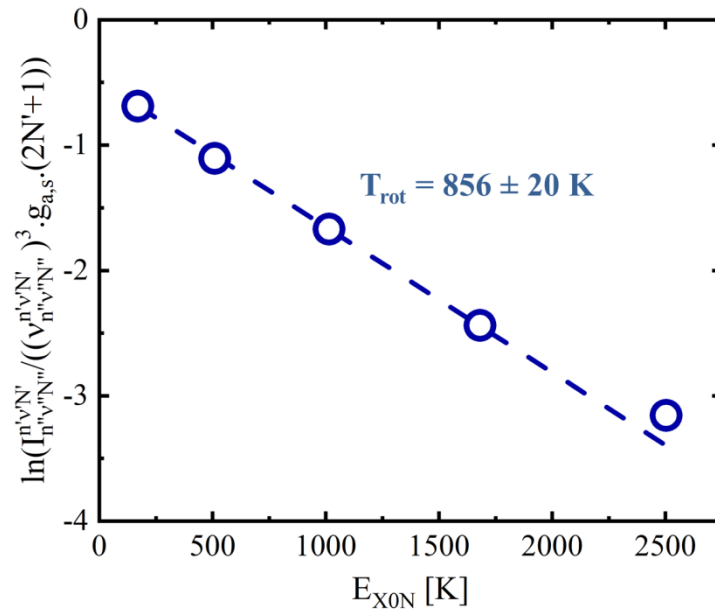


Figure IV. 10 : Tracé de Boltzmann utilisé pour la détermination de la température rotationnelle de H₂ obtenu à 10 cm des sources micro-ondes, à une puissance micro-onde de 3kW, à une pression de 0.35 mbar, à $\Phi_{H_2} = 48.2$ sccm, $\Phi_{CH_4} = 1.3$ sccm, $\Phi_{CO_2} = 0.5$ sccm et $\Phi_{N_2} = 0$ sccm

Les mesures de la température rotationnelle et du coefficient de dissociation de H₂ sont réalisées à partir des spectres haute résolution.

IV.2.3.2. Mesure de la température d'excitation à partir de la série Balmer de H

Dans plusieurs études qui portent sur les diagnostics plasma, la température d'excitation T_{ex} est souvent considérée comme une première estimation de la température électronique. En effet, dans le cas d'un plasma où la condition de l'ETL (Équilibre thermodynamique local) est vérifiée, l'énergie d'excitation des espèces lourdes est égale à l'énergie cinétique des électrons libres qui sont responsables de leur excitation. Toutefois, dans certaines conditions, l'hypothèse de l'ETL n'est pas valable. Dans ce cas, l'excitation électronique des espèces lourdes résulte toujours des collisions avec les électrons mais il n'y a pas d'équilibre entre la température électronique et la température d'excitation. Toutefois, les variations relatives de la température d'excitation peuvent être représentatives de celles de la température électronique.

Pour estimer la valeur de la température d'excitation, qui est la température décrivant la population des niveaux d'énergie électroniques respectant une distribution de type distribution de Boltzmann, nous avons appliqué la méthode de Boltzmann sur la série Balmer de l'hydrogène atomique. En effet, dans le cas où l'équilibre de Boltzmann est atteint, c'est-à-dire quand le nombre de collisions électroniques est suffisant pour assurer une équipartition d'énergie sur les niveaux excités, la température T est la température dite d'excitation. Le principe de la méthode de Boltzmann est basé sur la formule exprimant l'intensité d'une raie I_{ij} en fonction de la densité N_i de l'état excité responsable de l'émission et de la probabilité de transition A_{ij} entre l'état électronique supérieur i et l'état inférieur j comme suit :

$$I_{ij} = h c V_{ém} \frac{A_{ij} N_i}{\lambda_{ij}} \quad \text{IV. 14}$$

Avec h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, λ_{ij} la longueur d'onde d'émission et $V_{ém}$ le volume d'émission sondé.

La densité de population de l'état excité qui suit une loi de distribution de Boltzmann peut être exprimée comme suit :

$$N_i = \frac{N_0 g_i}{G(T_{ex})} \exp\left(\frac{-E_i}{T_{ex}}\right) \quad \text{IV. 15}$$

Avec N_0 la densité atomique du gaz considéré, $G(T)$ la fonction de partition totale, g_i la dégénérescence de l'état excité i et E_i l'énergie d'excitation.

En remplaçant N_i dans l'équation (IV. 14) et en réarrangeant les termes, on obtient la relation suivante qui lie I_{ij} à l'énergie d'excitation et à la température d'excitation :

$$\frac{I_{ij}\lambda_{ji}}{A_{ij}g_i} = \frac{N_0 V_{ém} h c}{G(T_{ex})} \exp\left(\frac{-E_i}{T_{ex}}\right) = C \exp\left(\frac{-E_i}{T_{ex}}\right) \quad \text{IV. 16}$$

Le facteur $C = \frac{N_0 V_{ém} h c}{G(T_{ex})}$ est constant pour toutes les émissions obtenues dans les mêmes conditions expérimentales. L'application du logarithme népérien aux deux termes de l'équation (IV. 16) conduit à la relation suivante, communément utilisée dans le tracé de Boltzmann conventionnel :

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_i}\right) = -\frac{E_i}{T_{ex}} + C' \quad \text{IV. 17}$$

Cette équation est assimilable à une droite dont l'inverse de la pente est la température T_{ex} recherchée et E_i la variable de la fonction. La Figure IV. 11 illustre un exemple d'un tracé Boltzmann conventionnel utilisé pour l'obtention de T_{ex} dans le plasma $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$ à une position Z de 4 cm des sources micro-onde, une pression de 0.25 mbar et une puissance micro-onde de 3 kW.

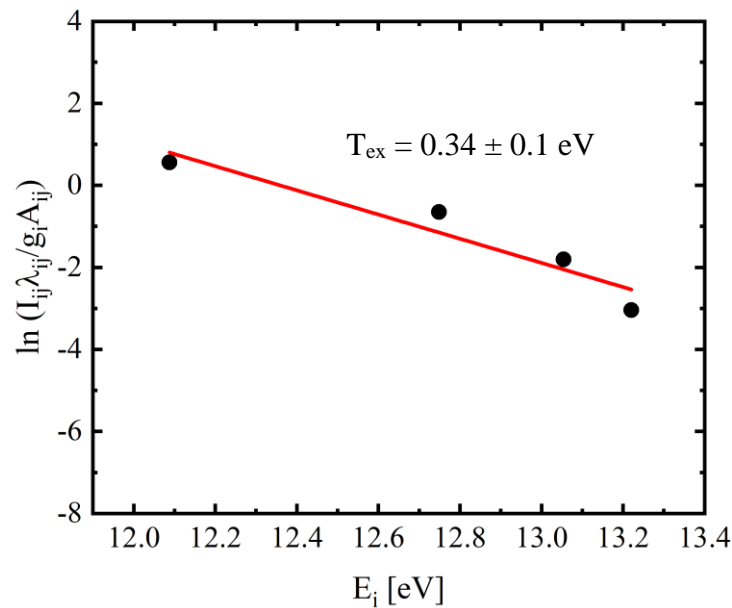


Figure IV. 11 : Exemple de tracé de Boltzmann pour la détermination de T_{ex} obtenu dans le plasma $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$ à une position Z de 4 cm, à une pression de 0.35 mbar, une puissance micro-onde de 3 kW avec $\Phi_{\text{H}_2} = 48.2$ sccm, $\Phi_{\text{CH}_4} = 1.3$ sccm et $\Phi_{\text{CO}_2} = 0.5$ sccm. Dans cet exemple, $T_{ex} = 0.34 \pm 0.1$ eV.

IV.2.3.3. Détermination de la température électronique

Le modèle coronal revient à considérer que dans une unité de volume de plasma, tous les processus d'ionisation et de recombinaison, d'une part, et les processus d'excitation et de désexcitation, d'autre part, s'équilibrent respectivement, le processus de recombinaison à trois corps devenant en outre négligeable devant la recombinaison radiative.

Dans les travaux de Gordillo-Vázquez *et al.* [251], le modèle coronal a été appliqué pour déterminer T_e dans un plasma RF basse pression (0.4 - 0.7 mbar) en utilisant plusieurs raies d'argon. Dans le cas des plasmas micro-ondes distribués que nous avons étudiés, nous avons utilisé le modèle coronal, avec différentes méthodes de calcul du taux de réaction d'excitation électronique, sur les quatre raies de la série Balmer de l'hydrogène atomique. Le choix s'est porté sur la série Balmer de l'hydrogène atomique car il a été démontré dans les travaux de C. Park que le rapport d'intensité des raies spectrales de celle-ci pourrait être un indicateur fiable de T_e dans les plasmas hors équilibre [252].

Comme dans nos plasmas la densité des états électroniques fondamentaux est très supérieure à celle des états excités, nous pouvons supposer que le peuplement des niveaux excités se fait très majoritairement par collisions électroniques depuis les niveaux fondamentaux. Par ailleurs, en raison des basses pressions utilisées et de densités électroniques relativement faibles quand on s'éloigne des sources micro-ondes, les phénomènes de quenching (désexcitation non radiative) et d'excitation des états excités peuvent être négligés si bien que l'on peut considérer que la relaxation des états excités se fait par émission spontanée vers les niveaux d'énergies inférieures. L'équation bilan des phénomènes d'excitation et de relaxation d'un niveau excité peut donc s'écrire pour une espèce atomique de la manière suivante dans l'hypothèse coronale [251, 253]:

$$N_1 N_e k_{1i} = N_i \sum_{i>j} A_{ij} \quad \text{IV. 18}$$

Où N_1 et N_i sont les densités de l'état fondamental et de l'état excité, respectivement, N_e est la densité électronique et k_{1i} est le taux de réaction de l'excitation par impact électronique depuis l'état fondamental 1 vers l'état excité i . $\sum_{i>j} A_{ij}$ représente la somme de toutes les probabilités de transitions radiatives depuis l'état excité i vers les états d'énergies inférieures j .

La densité de population de l'état excité N_i peut être déduite de l'expression de l'intensité d'une raie d'émission I_{ij} (équation IV. 14).

En combinant les équations (IV. 14) et (IV. 18) et en réarrangeant les termes, on obtient la formule suivante :

$$\frac{I_{ij}\lambda_{ij}\sum_{i>j}A_{ij}}{hcA_{ij}} = k_{1i}N_1N_eV_{ém} \quad \text{IV. 19}$$

Pour la détermination du taux de réaction k_{1i} , plusieurs méthodes et bases de données, que nous décrirons ci-après, ont été employées.

La première méthode qui a été utilisée pour déterminer les taux de réactions consiste à calculer les taux de réactions à partir de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE), $f(E)$, et de la section efficace d'excitation électronique à partir du niveau fondamental $\sigma(E)$ (équation IV. 20). Pour le calcul du taux de réaction, nous avons supposé que la FDEE est maxwellienne (équation IV. 21). Les sections efficaces d'excitation des niveaux $n=3, 4$ et 5 qui correspondent respectivement aux émissions H_α , H_β et H_γ sont extraites des travaux d'Alves *et al.* [254] regroupés dans la base de données LXCAT [255], tandis que la section efficace d'excitation du niveau $n=6$ qui correspond à l'émission H_δ , a été extraite des travaux de Janev *et al.* [256].

$$k_{1i}(T_e) = \int_{E_{thr}}^{\infty} \sigma(E) \left(\frac{2}{m_e}\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{E} f(E) dE \quad \text{IV. 20}$$

$$f(E) = 2 \sqrt{\frac{E}{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T_e}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-E}{k_B T_e}\right) \quad \text{IV. 21}$$

$$\int_0^{\infty} f(E) dE = 1 \quad \text{IV. 22}$$

Ce taux de réaction est ensuite approximé par une fonction exponentielle dont l'exposant contient l'inverse de la température électronique :

$$k_{1i} = b_{1i} \times \exp\left(\frac{-E_{1i}}{T_e}\right) \quad \text{IV.23}$$

La Figure IV. 12 montre la procédure de détermination de la valeur numérique de b_{1i} pour l'excitation du niveau $n=3$ à partir du taux de réaction calculé en utilisant les sections efficaces extraites de la base de données LXCAT. Cette même procédure a été effectuée pour toutes les

raies étudiées. Il faut noter que les valeurs de b_{1i} ne dépendent que des caractéristiques de la transition $j \rightarrow i$ et nous avons considéré qu'elles sont indépendantes des conditions expérimentales de pression et de puissance.

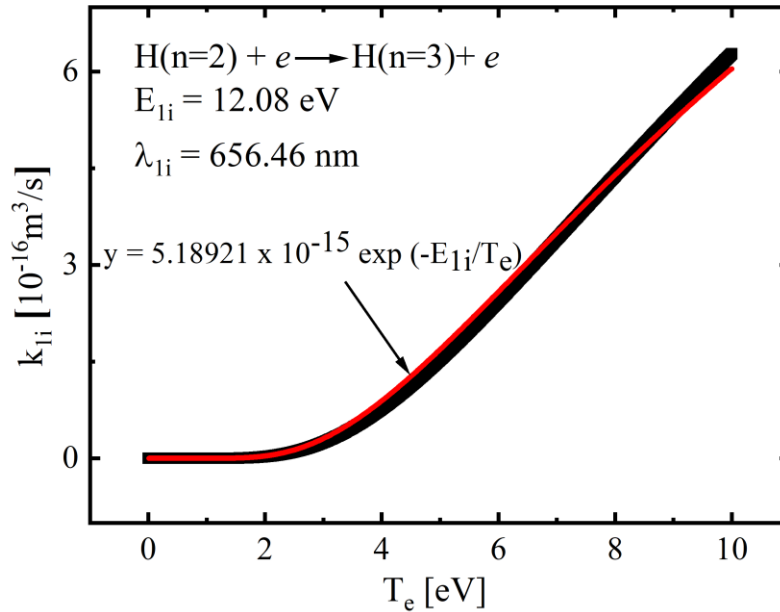


Figure IV. 12 : Méthode de détermination du coefficient b_{1i} pour l'excitation du niveau $n=3$ par ajustement du taux de réaction calculé en utilisant les sections efficaces extraites de LXCAT. Dans cet exemple, $b_{1i} = 5.18921 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Si l'on remplace la formule exponentielle de k_{1i} dans l'équation IV. 19, en appliquant le logarithme népérien de part et d'autre de l'équation, on obtient la formule permettant de déterminer la température électronique en tenant compte de l'équilibre coronal caractérisé par l'équation IV.18 précédente :

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}\sum_{i>j}A_{ij}}{hcb_{1i}A_{ij}}\right) = -\frac{E_{1i}}{T_e} + C \quad \text{IV. 24}$$

Où $C = \ln(N_1 N_e V_{ém})$ et b_{1i} le coefficient de l'approximation exponentielle de k_{1i} exprimée dans l'équation IV.23. Le tracé de l'équation (IV.24) a été appelé par Gordillo-Vázquez « tracé de Boltzmann modifié ». En effet, comme pour T_{ex} , l'équation IV. 24 est assimilable à une droite dont l'inverse de la pente est la température T_e recherchée avec E_{1i} la variable de la fonction.

Comme nous avons pu avoir accès aux sections efficaces des niveaux excités de la série Balmer de H pour $n=3$ à 6 à partir des travaux d'Alves *et al.* [254] et des travaux de Janev *et al.* [256], le tracé de l'équation (IV.24) a été réalisé en utilisant : (i) 2 raies (H_α et H_β), (ii) 3 raies (H_α , H_β et H_γ) et (iii) 4 raies (H_α , H_β , H_γ et H_δ).

La deuxième méthode consiste à utiliser directement les taux de réactions déterminés par Lavrov *et al.* [257, 258]. Dans cette méthode, deux raies (H_α et H_β) seulement ont été employées pour tracer la courbe dont la fonction est présentée dans l'équation (IV.24), car les travaux de Lavrov *et al.* contiennent des informations uniquement sur les taux de réactions d'excitation par impact électronique des niveaux $n=3$ et 4. Ces taux de réactions ont été calculés pour deux cas limites : (i) quand le mélange des densités de populations des sous niveaux est très faible et peut être négligé (Cas 1) ; (ii) quand le processus de mélange domine et tend vers la formation d'une distribution de Boltzmann des densités de populations parmi les différents sous-niveaux de la structure fine (Cas 2). Nous avons déterminé les températures électroniques en utilisant les taux de réaction correspondant à ces deux cas.

Une description détaillée des deux cas limites ainsi que l'analyse de toutes les sections efficaces, des constantes de vitesses des processus d'excitation et de dissociation, mais aussi un examen des données numériques des constantes de vitesses basé sur une fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) Maxwellienne dans la gamme de température électronique T_e comprise entre 0.5 et 10 eV a été reportée par Lavrov *et al.* [259].

Le Tableau IV.4 présente les notations utilisées dans la suite du manuscrit pour les différentes températures électroniques déterminées à partir des deux méthodes/bases de données en fonction des transitions utilisées.

Tableau IV. 4 : Notations des températures électroniques déterminées en fonction de la base de données et des transitions utilisées.

| Base de données | Transitions | Notations |
|--|---|--------------|
| Lavrov <i>et al.</i> - cas 1 | H_α, H_β | T_e_BD1-A |
| Lavrov <i>et al.</i> - cas 2 | H_α, H_β | T_e_BD1-B |
| Alves <i>et al.</i> | H_α, H_β | T_e_BD2-A |
| Alves <i>et al.</i> | $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma$ | T_e_BD2-B |
| Alves <i>et al.</i> et Janev <i>et al.</i> | $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$ | T_e_BD2-C |

Quant aux informations concernant les caractéristiques des quatre raies de la série Balmer de l'hydrogène atomique utilisées pour le calcul de la température électroniques ($E_{1i}, g_i, \lambda_{ij} A_{ij}$ et b_{1i}), elles sont données dans le Tableau IV. 5.

Tableau IV. 5 : Paramètres des quatre raies de la série Balmer de l'hydrogène atomique utilisés pour le calcul de T_{exe} et T_e

| Raie | E_{1i} [K] | A_{ij} | g_i | λ_{ij} [nm] | b_{1i} -BD1-A | b_{1i} -BD1-B | b_{1i} -BD2 |
|------------|--------------|----------|-------|---------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| H_α | 12.087508 | 4.41E-01 | 18 | 656.46 | 2.31×10^{-9} | 2.38×10^{-9} | 5.18×10^{-15} |
| H_β | 12.7485423 | 8.42E-02 | 32 | 486.27 | 7.29×10^{-10} | 6.01×10^{-10} | 2.16×10^{-15} |
| H_γ | 13.0545063 | 2.53E-02 | 50 | 434.16 | / | / | 1.01×10^{-15} |
| H_δ | 13.2207089 | 9.73E-03 | 72 | 410.29 | / | / | 5.82×10^{-16} |

IV.2.4. Mesure de concentrations

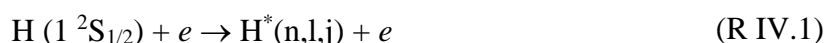
IV.2.4.1. Concentrations de H et H_2 à partir du degré de dissociation de H_2

Les concentrations de l'hydrogène atomique et moléculaire (H et H_2) ont été déterminées à partir du degré de dissociation de H_2 mesuré par OES. La détermination de ce degré de dissociation est basée sur la structure fine de la série Balmer de H ainsi que sur les processus menant à l'émission de la raie Q1 de la branche Q (2-2) du système Fulcher- α de H_2 . La méthode sous-jacente a été développée par Lavrov *et al.* [257, 258]. On y utilise les intensités relatives des raies atomiques (H_α , H_β) et celles de la raie Q1 (2-2) de H_2 , qui sont déduites dans le cadre d'un modèle dit «modèle coronal-radiatif» qui, comme évoqué précédemment, suppose l'existence de l'équilibre entre le processus de l'excitation par impact électronique et le processus de désexcitation par émission spontanée. Une brève description du modèle employé est donnée ci-après.

IV.2.4.1.1. Excitation des raies Balmer de l'hydrogène atomique

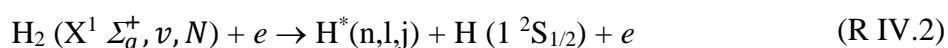
Il existe deux processus majoritaires qui mènent au peuplement des états électroniques excités de l'hydrogène atomique :

- (1) L'excitation directe par impact d'électrons



Où les états initiaux et finaux sont entre parenthèses (n, l, et j sont les nombres quantiques du moment angulaire principal, orbital et total).

- (2) La dissociation et excitation par impact d'électrons



Où $X^1\Sigma_g^+$ est l'état rovibronique fondamental de H_2 .

L'intensité mesurée dans les expériences est la somme de l'intensité des émissions de toutes les composantes de la structure fine dont les transitions sont autorisées et peut s'écrire comme suit :

$$I_{n \rightarrow 2} = [H]N_e k_{dir}^{em}(F(E)|n \rightarrow 2) + [H_2]N_e k_{dis}^{em}(F(E)|n \rightarrow 2) \quad \text{IV. 25}$$

Où $[H]$, $[H_2]$ et N_e sont les densités d'hydrogène atomique, d'hydrogène moléculaire et d'électrons, respectivement, $F(E)$ est la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE), $k_{dir}^{em}(F(E)|n \rightarrow 2)$ et $k_{dis}^{em}(F(E)|n \rightarrow 2)$ sont les constantes de vitesse d'émission directe et dissociative, respectivement.

Pour simplifier, les constantes de vitesse d'émission directe et dissociative pour les transitions (3→2) et (4→2) ont été calculées en considérant que la FDEE est maxwellienne pour une température électronique T_e comprise entre 0 et 100 eV et ont été ainsi prises en compte dans les deux cas limites décrits dans la section (IV.2.3.3).

IV.2.4.1.2. Excitation de la raie (2-2) Q1 du système Fulcher- α

Lorsque la densité des molécules dans leur état vibrationnel excité est négligeable, l'excitation vers le niveau $d^3\Pi_u^-, v' = 2, N' = 1$ ne peut se faire qu'à partir du niveau $X^1\Sigma_g^+, v'' = 0, N'' = 1$. Dans ce cas, l'intensité de la raie (2-2) Q1 s'écrit :

$$I_{2 \rightarrow 2Q1} = [H_2]_{X01} N_e A_{a21}^{d^-21} \tau_{d^-21} k_{mol}^{ex}(F(E)|d^-21 \leftarrow X01) \quad \text{IV. 26}$$

Où $[H_2]_{X01}$ est la densité de population de l'état rovibronique $X^1\Sigma_g^+, v = 0, N = 1$, τ_{d^-21} la durée de vie radiative de l'état $d^3\Pi_u^-, v' = 2, N' = 1$, $A_{a21}^{d^-21}$ la probabilité de transition radiative de la transition $d^3\Pi_u^-, v' = 2, N' = 1 \rightarrow a^3\Sigma_g^+, v'' = 2, N'' = 1$ et $k_{mol}^{ex}(F(E)|d^-21 \leftarrow X01)$ représente la constante de vitesse d'excitation par impact d'électrons de l'état $d^3\Pi_u^-, v' = 2, N' = 1$ à partir du fondamental.

Comme le para- et l'ortho-hydrogène se comportent comme des gaz différents, nous devons tenir compte de la proportion de chacun dans le calcul de l'intensité de la raie (2-2) Q1. De plus, afin d'exprimer l'intensité de la raie d'émission (2-2) Q1 du système Fulcher- α en fonction de la concentration totale des molécules d'hydrogène $[H_2]$ nous devons d'abord considérer le ratio $[H_2]_{X01}/[H_2]$.

A l'équilibre thermodynamique, en considérant une loi de Boltzmann, le ratio des densités de para- et d'ortho-hydrogène à une certaine température T_g

$$x_0(T_g) = \frac{[H_2]_{ortho}}{[H_2]_{para}} = 3 \frac{\sum_{N''=1,3,5} (2N'' + 1) \exp\left(-\frac{E_{N''}}{T_g}\right)}{\sum_{N''=0,2,4} (2N'' + 1) \exp\left(-\frac{E_{N''}}{T_g}\right)} \quad \text{IV. 27}$$

Où $[H_2]_{ortho}$ et $[H_2]_{para}$ sont respectivement les densités de l'ortho- et du para-hydrogène et $E_{N''}$ est l'énergie du niveau rotationnel N'' de l'état rovibronique $a^3\Sigma_g^+$, $v'' = 2$, $N'' = 1$.

Puis, comme la distribution de population sur les niveaux rotationnels est contrôlée par les collisions intermoléculaires au sein du plasma, une loi de type Boltzmann en fonction de la température du gaz décrit cette distribution. Ainsi, la densité totale en ortho-hydrogène s'écrit

$$[H_2]_{ortho} = [H_2]_{X01} \sum_{N''=1,3,5} \frac{2N'' + 1}{3} \exp\left(-\frac{E_{N''} - E_1}{T_g}\right) \quad \text{IV. 28}$$

.La densité totale en hydrogène moléculaire est la somme de ses composantes ortho- et para :

$$[H_2] = [H_2]_{ortho} + [H_2]_{para} \quad \text{IV. 29}$$

Ainsi à partir des équations (IV. 27), (IV. 28) et (IV. 29), le ratio $[H_2]_{01}/[H_2]$ peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{[H_2]_{X01}}{[H_2]} = \eta(T_g) = \frac{9}{4} \frac{1}{\sum_{N''=1,3,5\dots} (2N'' + 1) \exp\left(-\frac{E_{N''} - E_1}{T_g}\right)} \quad \text{IV. 30}$$

Enfin, en considérant l'équation (IV. 30), l'équation IV. 26 décrivant l'intensité de la raie (2-2) Q1 devient :

$$I_{2 \rightarrow 2Q1} = [H_2] \eta(T_g) N_e A_{a21}^{d-21} \tau_{d-21} k_{mol}^{ex}(F(E) | d^{-21} \leftarrow X01) \quad \text{IV. 31}$$

IV.2.4.1.3. Relation entre le ratio des intensités des raies et les paramètres du plasma

Comme évoqué précédemment, les constantes de vitesse des processus d'excitation directs et dissociatifs ainsi que les constantes de vitesse d'émission sont calculées en considérant que la FDEE est maxwellienne. La température électronique utilisée pour les calculs est, toutefois, considérée comme une température effective qui n'est donc pas liée à l'énergie moyenne des électrons.

Le ratio d'intensités des raies atomiques de la série Balmer, H_α ($I_{3 \rightarrow 2} = I_{H\alpha}$), H_β ($I_{4 \rightarrow 2} = I_{H\beta}$) peut alors s'écrire en fonction des paramètres du plasma, $[H]/[H_2]$, T_e^{eff} :

$$\frac{I_{3 \rightarrow 2}}{I_{4 \rightarrow 2}} = \frac{I_{H\alpha}}{I_{H\beta}} = \frac{([H]/[H_2])k_{dir}^{em}(T_e^{eff}|3 \rightarrow 2) + k_{dis}^{em}(T_e^{eff}|3 \rightarrow 2)}{([H]/[H_2])k_{dir}^{em}(T_e^{eff}|4 \rightarrow 2) + k_{dis}^{em}(T_e^{eff}|4 \rightarrow 2)} \quad \text{IV. 32}$$

Sans connaître la FDEE, le degré de dissociation a été calculé en prenant en compte plusieurs ratios d'intensités de raies d'émissions de l'hydrogène atomique et/ou moléculaire. Les trois équations permettant de corréler les rapports d'intensités $I_{H\alpha}/I_{H\beta}$, $I_{H\alpha}/I_{(2-2)Q1}$ et $I_{H\beta}/I_{(2-2)Q1}$ avec le ratio d'hydrogène atomique et moléculaire sont obtenues à partir des équations (IV. 32), (IV. 31) et (IV. 25) pour $n = 3$; et (IV. 31) et (IV. 25) pour $n = 4$, respectivement, et peuvent être écrites de la façon suivante :

$$\frac{[H]}{[H_2]} = \frac{k_{dis}^{em}(T_e^{eff}|3 \rightarrow 2) - \left(\frac{I_{H\alpha}}{I_{H\beta}}\right)k_{dis}^{em}(T_e^{eff}|4 \rightarrow 2)}{\left(\frac{I_{H\alpha}}{I_{H\beta}}\right)k_{dir}^{em}(T_e^{eff}|4 \rightarrow 2) - k_{dir}^{em}(T_e^{eff}|3 \rightarrow 2)} \quad \text{IV. 33}$$

$$\frac{[H]}{[H_2]} = \frac{I_{H\alpha}}{I_{2-2Q1}} \frac{A_{a21}^{d-21} \tau_{d-21} k_{mol}^{ex}(T_e^{eff}|d-21 \leftarrow X01)}{k_{dir}^{em}(T_e^{eff}|3 \rightarrow 2)} \eta(T_g) - \frac{k_{dis}^{em}(T_e^{eff}|3 \rightarrow 2)}{k_{dir}^{em}(T_e^{eff}|3 \rightarrow 2)} \quad \text{IV. 34}$$

$$\frac{[H]}{[H_2]} = \frac{I_{H\beta}}{I_{2-2Q1}} \frac{A_{a21}^{d-21} \tau_{d-21} k_{mol}^{ex}(T_e^{eff}|d-21 \leftarrow X01)}{k_{dir}^{em}(T_e^{eff}|4 \rightarrow 2)} \eta(T_g) - \frac{k_{dis}^{em}(T_e^{eff}|4 \rightarrow 2)}{k_{dir}^{em}(T_e^{eff}|4 \rightarrow 2)} \quad \text{IV. 35}$$

Ainsi le degré de dissociation de H_2 est obtenu graphiquement à partir de l'intersection des courbes correspondant aux 3 équations (IV.33, IV.34 et IV.35) qui correspond donc à la solution du système comprenant ces 3 équations.

Un exemple de tracé de ces courbes est donné dans la Figure IV. 13. Deux solutions possibles peuvent être observées : la première pour une valeur faible de T_e^{eff} (≈ 0.7 eV) et la deuxième pour une valeur élevée de T_e^{eff} (≈ 110 eV). Celles-ci mènent à des valeurs de $[H] / [H_2]$ qui diffèrent de presque un facteur 4. Comme la deuxième valeur de T_e^{eff} dépasse 100 eV, la solution pour la faible valeur de T_e^{eff} est la plus fiable et donc celle qui est prise en compte pour le calcul du degré de dissociation de H_2 .

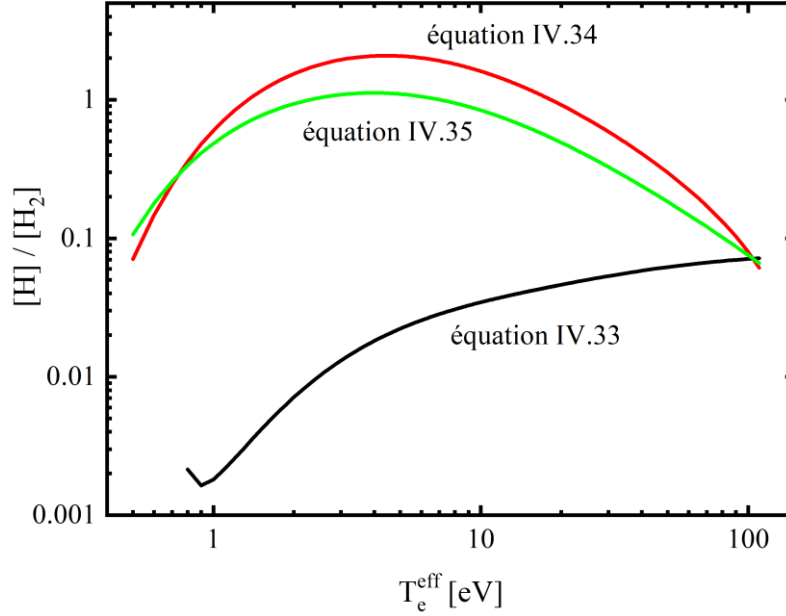


Figure IV. 13 : Exemple de tracé des courbes correspondantes aux 3 équations (IV.33- IV.35) pour $p = 0.35$ mbar, $P_{MW} = 3$ kW avec $\Phi_{H_2} = 47.7$ sccm, $\Phi_{CH_4} = 1.3$ sccm, $\Phi_{CO_2} = 0.5$ sccm $\Phi_{N_2} = 0.5$ sccm

Une fois que le rapport $[H] / [H_2]$ a été déterminée graphiquement pour la plus faible valeur de T_e^{eff} , on peut calculer le degré de dissociation D de H_2 qui s'écrit comme suit :

$$D = \frac{[H]/2}{[H_2] + [H]/2} = \frac{[H]/[H_2]}{[H]/[H_2] + 2} \quad \text{IV. 36}$$

Afin de déterminer la quantité totale de H_2 introduite dans le réacteur $[H_2]_0$, on suppose que l'influence de la chimie du plasma sur la concentration d'hydrogène peut être négligée à l'exception de la formation de H à partir de H_2 . Ainsi, en utilisant la loi des gaz parfaits et la fraction molaire de H_2 dans le mélange gazeux entrant total x_{mol,H_2}^{total} , on peut écrire :

$$[H_2]_0 = [H_2] + [H]/2 = x_{mol,H_2}^{total} \cdot \frac{p}{k_B T_g} \quad \text{IV. 37}$$

Où p est la pression et T_g est la température du gaz.

En remplaçant $[H_2] + [H]/2$ dans l'équation IV.36 par l'expression IV.37, la concentration de H peut s'écrire :

$$[H] = 2 \cdot D \cdot x_{mol,H_2}^{total} \cdot \frac{p}{k_B T_g} \quad \text{IV. 38}$$

Le produit de la concentration de H_2 introduite totale et de la fraction des molécules de H_2 non dissociées donne la densité de H_2 présente dans le réacteur :

$$[H_2] = (1 - D) \cdot x_{mol,H_2}^{total} \cdot \frac{p}{k_B T_g} \quad \text{IV. 39}$$

Comme évoqué précédemment, le degré de dissociation D est calculé pour les 2 cas limites. A titre d'exemple, les degrés de dissociation $D1$ et $D2$, correspondants au cas 1 et cas 2, respectivement, estimés pour un plasma $H_2/CH_4/CO_2$ à une pression de 0.35 mbar et une puissance micro-onde de 3 kW sont de 7 et 13 %, respectivement. Compte tenu de cet écart, une moyenne des concentrations de H et de H_2 calculées à partir de $D1$ et $D2$ sera considérée.

IV.2.4.2. Concentration de H par actinométrie

Nous avons vu précédemment que l'OES nous donne des informations uniquement sur les états excités des espèces présentes dans le plasma. Toutefois, moyennant certaines hypothèses, il est possible d'estimer la concentration des espèces dans leur état fondamental, et ce, en utilisant l'actinométrie. Cette technique permet de doser la concentration d'une espèce donnée. Pour cela on relie l'intensité d'émission d'un des états excités de l'espèce étudiée, dont on cherche à connaître la concentration, à l'intensité d'émission d'un état excité d'une espèce de référence (actinomètre) non réactive et qui a été introduite dans la décharge avec une concentration connue (équation IV. 40) [260].

$$\frac{[X]}{[Act]} = k \frac{I_X}{I_{Act}} \quad \text{IV. 40}$$

Avec $[X]$ et $[Act]$ les concentrations respectives de l'espèce à mesurer X et de l'actinomètre à l'état fondamental; I_X et I_{Act} les intensités d'émission respectives de l'espèce X et de l'actinomètre Act à l'état excité et k une constante.

Dans les travaux de Gicquel *et al.* [261], il a été reporté que la méthode d'actinométrie peut être utilisée uniquement si certaines conditions sont remplies : (i) l'actinomètre ne doit pas perturber le plasma, (ii) Les raies correspondantes aux espèces X et Act ne sont dues qu'à l'excitation par impact électronique direct à partir de leurs niveaux fondamentaux et (iii) l'allure des sections efficaces de collisions des espèces X et Act doit être très proche avec des seuils voisins. Gicquel *et al.* [261] ont validé ces hypothèses pour des plasmas micro-ondes de dépôt de diamant à des pressions supérieures à 10 mbar, si bien que nous avons considéré qu'elles étaient également respectées dans nos conditions expérimentales pour des pressions inférieures à 1 mbar. Nous avons utilisé de l'argon comme actinomètre introduit en faible quantité (1.6 % du mélange total) et en particulier la raie d'argon ($2p_1 \rightarrow 1s_2$) dont la longueur d'onde est de 750 nm. Le seuil

d'excitation de H_α qui est de 12.09 eV est proche de celui de l'argon à l'état radiatif $2p_1$ qui est de 13.48 eV. La densité de H (n_H) a été ainsi déterminée en utilisant la méthode développée par Gicquel *et al.* [261]. Un bref résumé de cette méthode est donné ci-après.

Dans le cas de l'hydrogène atomique, l'équation exprimant l'intensité d'émission de la transition de H_α : $n=3 \rightarrow n=2$ en fonction de la densité de H_α , la probabilité de transition de l'état excité $n=3$ vers l'état $n=2$ (coefficient d'Einstein A_{32}) et l'énergie du photon émis, est donnée comme suit :

$$I_{H_\alpha} = n_{H_\alpha} \cdot A_{32} \cdot h\nu_{H_\alpha} \quad \text{IV. 41}$$

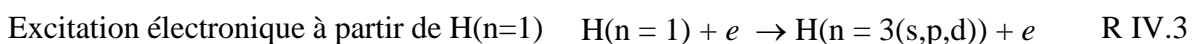
Par souci de simplification, la densité de H ($n=3$) est notée n_{H_α} pour faire référence à la raie étudiée et ν_{H_α} est la fréquence de désexcitation de H_α .

Afin d'exprimer la densité de H_α , nous avons d'abord étudié les différents processus ayant lieu lors de l'excitation et la relaxation en supposant que :

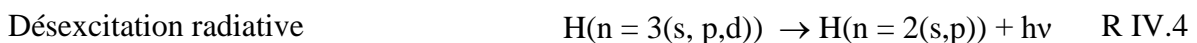
- le processus d'excitation se fait principalement par impact électronique ;
- le quenching se fait uniquement avec H et H_2 ;
- nous n'avons pas considéré de terme de quenching avec les espèces carbonées, les conditions étudiées ici étant telles que le pourcentage de méthane est inférieur à 3 % conduisant à une population d'espèces carbonées minoritaire ;
- le quenching par l'argon est négligeable compte tenu des faibles quantités d'argon introduites dans le mélange gazeux ($< 2\%$), et les faibles rapports des sections efficaces de collision de H_α par l'argon et H_α par H_2 ($\sigma_{H_\alpha/Ar}/\sigma_{H_\alpha/H_2}$) et des sections efficaces de l'argon excité par l'argon à l'état fondamental et par H_2 ($\sigma_{Ar^*/Ar}/\sigma_{Ar^*/H_2}$) ;
- En raison des basses pressions utilisées et de densités électroniques relativement faibles quand on s'éloigne des sources micro-ondes, les phénomènes de quenching et d'excitation des états excités peuvent être négligés si bien que l'on peut considérer que la relaxation des états excités se fait par émission spontanée vers les niveaux d'énergies inférieures.

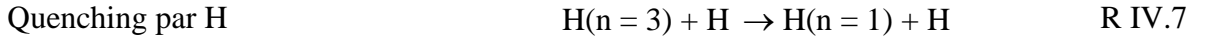
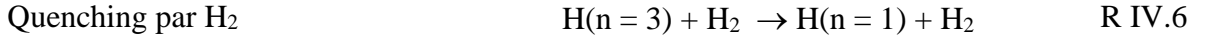
Le schéma réactionnel tenant compte de la production et la consommation de H ($n=3$) s'écrit :

- Production de H ($n=3$)



- Consommation de H($n=3$)





Dans ce cas, la production ($Prod_{H\alpha}$) et la consommation ($Conso_{H\alpha}$) de H (n=3) s'écrivent :

$$Prod_{H\alpha} = k_e^{H\alpha} n_e n_H \quad \text{IV. 42}$$

$$Conso_{H\alpha} = n_{H\alpha} A_{32} + n_{H\alpha} A_{31} + n_{H\alpha} n_{H_2} k_{Q_{H\alpha/H_2}} + n_{H\alpha} n_H k_{Q_{H\alpha/H}} \quad \text{IV. 43}$$

Avec $k_e^{H\alpha}$: la constante d'excitation de la transition H (n=1) \rightarrow H(n=3); $k_{Q_{H\alpha/H_2}}$ et $k_{Q_{H\alpha/H}}$ les constantes de quenching de $H\alpha$ par H_2 et H, respectivement, et A_{32} et A_{31} les coefficients d'Einstein d'émission spontanée des réactions (R IV.4) et (R IV.5), respectivement.

Compte tenu des temps de diffusion grands (de l'ordre de la milliseconde) devant les temps de désexcitation radiative et de quenching (10^{-7} à 10^{-8} s), le bilan réactionnel à l'état quasi-stationnaire tenant compte de la production et la consommation de $H\alpha$ s'écrit alors comme suit :

$$Prod_{H\alpha} = Conso_{H\alpha} \quad \text{IV. 44}$$

La densité atomique de $H\alpha$ peut s'écrire sous la forme :

$$n_{H\alpha} = \frac{n_H k_e^{H\alpha} n_e}{A_{32} + A_{31} + n_{H_2} k_{Q_{H\alpha/H_2}} + n_H k_{Q_{H\alpha/H}}} \quad \text{IV. 45}$$

Considérant un volume d'émission $V_{ém}$ et tenant compte de la réponse de la chaîne de mesure $F(\lambda_{H\alpha})$, l'intensité d'émission de $H\alpha$ mesurée est ainsi donnée par la relation :

$$I_{H\alpha} = \frac{n_H k_e^{H\alpha} n_e}{A_{32} + A_{31} + n_{H_2} k_{Q_{H\alpha/H_2}} + n_H k_{Q_{H\alpha/H}}} A_{32} \cdot h\nu_{H\alpha} V_{ém} F(\lambda_{H\alpha}) \quad \text{IV. 46}$$

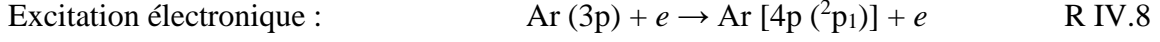
Pour l'excitation de l'argon sur l'état $2p_1$, nous procédons de la même façon que pour l'hydrogène. L'expression de l'intensité de la transition de Ar_{750} ($2p_1 \rightarrow 1s_2$) en fonction de la densité de Ar_{750} (n_{Ar^*}), du coefficient d'Einstein A_{44} de la transition $Ar(2p_1) \rightarrow Ar(1s_2)$, de l'énergie du photon émis s'écrit :

$$I_{Ar^*} = n_{Ar^*} \cdot A_{44} \cdot h\nu_{Ar^*} \quad \text{IV. 47}$$

Où ν_{Ar^*} est la fréquence de désexcitation de l'argon.

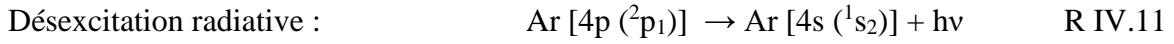
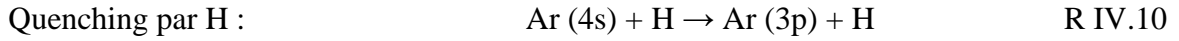
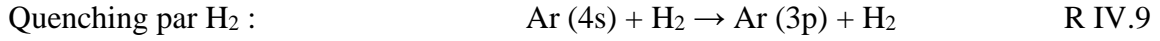
Afin d'exprimer la densité de Ar^* , et considérant les conditions décrites précédemment pour l'écriture de la densité de $H\alpha$, le schéma réactionnel tenant compte de la production et la consommation de l'argon excité s'écrit :

- Production de l'argon excité:



- Consommation de l'argon excité:

Mélange collisionnel



Selon les réactions ci-dessus, la production ($Prod_{Ar^*}$) et la consommation ($Conso_{Ar^*}$) de l'argon s'écrivent :

$$Prod_{Ar^*} = k_e^{Ar^*} n_e n_{Ar} \quad \text{IV. 48}$$

$$Conso_{Ar^*} = n_{Ar^*} A_{44} + n_{Ar^*} n_{H_2} k_{Q_{Ar^*/H_2}} + n_{Ar^*} n_H k_{Q_{Ar^*/H}} \quad \text{IV. 49}$$

Avec $k_e^{Ar^*}$ la constante d'excitation de la transition $Ar(4s) \rightarrow Ar(4p)$, $k_{Q_{Ar^*/H_2}}$ et $k_{Q_{Ar^*/H}}$ les constantes de quenching de Ar^* par H_2 et H, respectivement, et A_{44} le coefficient d'Einstein d'émission spontanée de la réaction (R IV.11).

Comme pour H, le bilan réactionnel à l'état quasi-stationnaire prenant en compte la production et la consommation de l'argon s'écrit alors comme suit :

$$Prod_{Ar^*} = Conso_{Ar^*} \quad \text{IV. 50}$$

Par conséquent, la densité atomique de l'argon à l'état excité s'écrit sous la forme :

$$n_{Ar^*} = \frac{n_{Ar} k_e^{Ar^*} n_e}{A_{44} + n_{H_2} k_{Q_{Ar^*/H_2}} + n_H k_{Q_{Ar^*/H}}} \quad \text{IV. 51}$$

Considérant un volume d'émission $V_{ém}$ et tenant compte de la réponse de la chaîne de mesure $F(\lambda_{Ar^*})$, l'intensité d'émission de Ar^* mesurée est ainsi donnée par la relation :

$$I_{Ar^*} = \frac{n_{Ar} k_e^{Ar^*} n_e}{A_{44} + n_{H_2} k_{Q_{Ar^*/H_2}} + n_H k_{Q_{Ar^*/H}}} A_{44} \cdot h \nu_{Ar^*} V_{ém} F(\lambda_{Ar^*}) \quad \text{IV. 52}$$

Le rapport d'intensités d'émission de l'hydrogène et de l'argon considérant un volume d'émission $V_{ém}$ constant aboutit à la relation :

$$\frac{I_{H\alpha}}{I_{Ar^*}} = \frac{k_e^{H\alpha} \nu_{H\alpha} A_{32}}{k_e^{Ar^*} \nu_{Ar^*} A_{44}} \frac{A_{44} + n_{H_2} k_{Q_{Ar^*/H_2}} + n_H k_{Q_{Ar^*/H}}}{A_{32} + A_{31} + n_{H_2} k_{Q_{H\alpha/H_2}} + n_H k_{Q_{H\alpha/H}}} \frac{F(\lambda_{H\alpha})}{F(\lambda_{Ar^*})} \frac{n_H}{n_{Ar}} \quad \text{IV. 53}$$

La densité atomique de l'hydrogène est ainsi déterminée par l'équation IV.54 :

$$n_H = \frac{k_e^{Ar^*} \nu_{Ar^*} A_{44}}{k_e^{H\alpha} \nu_{H\alpha} A_{32}} Q_T F \frac{I_{H\alpha}}{I_{Ar^*}} n_{Ar} \quad \text{IV. 54}$$

$$\text{Avec } F = \frac{F(\lambda_{Ar^*})}{F(\lambda_{H\alpha})} \quad \text{et} \quad Q_T = \frac{A_{32} + A_{31} + \frac{p}{k_b T_g} [k_{Q_{H\alpha/H_2}} (1 - x_H) + k_{Q_{H\alpha/H}} x_H]}{A_{44} + \frac{p}{k_b T_g} [k_{Q_{Ar^*/H_2}} (1 - x_H) + k_{Q_{Ar^*/H}} x_H]}$$

$$k_{Q_{H\alpha/H_2}} = \nu_{H/H_2} \cdot \sigma_{H\alpha/H_2} \quad , \quad k_{Q_{H\alpha/H}} = \nu_{H/H} \cdot \sigma_{H\alpha/H}$$

$$k_{Q_{Ar^*/H_2}} = \nu_{Ar/H} \cdot \sigma_{Ar^*/H_2} \quad , \quad k_{Q_{Ar^*/H}} = \nu_{Ar/H} \cdot \sigma_{Ar^*/H}$$

Et

$$\nu_{X/Y} = \sqrt{\frac{8k_b T_g}{\pi \mu}} \quad , \quad n_{Ar} = x_{Ar} \cdot \frac{p}{k_b T_g}$$

Les constantes de quenching sont égales au produit de la vitesse moyenne relative d'une espèce X par rapport à une espèce Y ($\nu_{X/Y}$) et de la section efficace de collision ($\sigma_{X/Y}$). Les sections efficaces de collision, sont extraites des travaux de Preppernau *et al.* [262] et Gicquel *et al.* [261]. Quant aux constantes de réactions d'excitation par impact électronique de $H\alpha$ et de Ar_{750} , dépendant de la température électronique, elles ont été extraites des travaux de Lavrov *et al.* [257, 258] et de Gordillo-Vázquez *et al.* [251], respectivement. Les probabilités de transitions de H et d'Ar sont reportées dans [242]. Le Tableau IV. 6 rassemble les valeurs des constantes et des sections efficaces utilisées pour le calcul de la densité de H.

Tableau IV. 6 : Valeurs des différentes constantes, sections efficaces et constantes de réaction utilisée pour la détermination de la densité d'hydrogène atomique

| Constantes | Valeurs | Référence |
|------------------------|----------------------------------|-----------|
| A_{32} | $4.36 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ | [263] |
| A_{31} | $5.44 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ | [263] |
| A_{44} | $4.72 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ | [263] |
| $\sigma_{H\alpha/H_2}$ | 58 A^2 | [262] |
| $\sigma_{H\alpha/H}$ | 46 A^2 | [261] |
| σ_{Ar^*/H_2} | 65 A^2 | [261] |
| $\sigma_{Ar^*/H}$ | 53 A^2 | [261] |

Il est important de mentionner que dans nos conditions de pression et de température de gaz, la densité de H est beaucoup plus sensible aux variations des constantes de réactions d'excitation par impact électronique qui sont des fonctions de la température électronique que par celles de la température du gaz, de la pression et des constantes de quenching de l'hydrogène et de l'argon inclus dans le terme Q_T (équation IV. 54).

IV.3. Sonde de Langmuir

Une étude de la cinétique réactionnelle nécessite une caractérisation des paramètres électroniques du plasma. En effet, comme la température du gaz estimée dans la décharge $H_2/CH_4/CO_2$ qui est de l'ordre de 1000 K est faible, la chimie du plasma est majoritairement gouvernée par les électrons. Pour ces raisons, nous avons cherché à obtenir des informations sur la densité et l'énergie des électrons présents dans le plasma en utilisant la sonde de Langmuir. Contrairement à l'OES, les sondes électrostatiques permettent une mesure directe locale et absolue de tous les paramètres plasma, potentiels, température, densité et fonction de distribution en énergie des électrons. Ce type de diagnostic permet également d'obtenir une résolution spatiale des mesures et donc de reconstruire simplement le profil des différents paramètres. Il existe de nombreuses sortes de sondes, mais les sondes les plus couramment utilisées sont les sondes planes, cylindriques et sphériques, géométries pour lesquelles les théories sont les plus simples. Le choix de la géométrie et de la dimension de la sonde à utiliser se fait en fonction de la pression et du type du plasma à analyser. Dans notre cas, comme il s'agit d'un plasma micro-onde basse pression, sans champs magnétique, la sonde cylindrique est la plus appropriée [75, 76, 264]. De plus, cette géométrie est la plus usitée pour des raisons

de simplicité de conception. En effet, il suffit de glisser un fil de tungstène dans un isolant pour fabriquer une sonde.

IV.3.1. Principe des mesures

Le principe de fonctionnement d'une sonde est simple : un élément conducteur, plongé dans un plasma et polarisé négativement ou positivement, va collecter les particules du plasma chargées négativement ou positivement, ce qui va générer la création d'un courant dans le circuit de mesure. La polarisation de la sonde par une tension continue, permet l'obtention d'une caractéristique courant-tension du plasma visible sur la Figure IV. 14 avec 3 zones particulières :

- **Zone de saturation ionique (potentiel de sonde $V_s \ll 0$):** quand un potentiel très négatif est appliqué à la sonde, celle-ci attire les ions positifs et repousse les électrons. Il se forme alors autour la sonde une gaine ionique qui est une zone sombre caractérisée par l'absence de processus d'excitation électronique. Dans ce cas, le courant recueilli est purement ionique.
- **Zone intermédiaire ($V_f < V_s < V_p$) :** Dans cette région, la caractéristique a une allure quasi-exponentielle. Pour des valeurs de V_s proches du potentiel flottant (V_f), la sonde attire préférentiellement les ions positifs et retarde les électrons. Quand V_s se rapproche du potentiel plasma (V_p), la sonde attire surtout les électrons et repousse les ions positifs les moins énergétiques. Dans ce cas, seuls les ions positifs ayant une énergie suffisante franchiront la barrière de potentiel créée par la gaine.
- **Zone de saturation électronique $V_s > V_p$:** contrairement au premier cas, lorsqu'on applique une tension très positive, la sonde attire les électrons et repousse les ions positifs. Il se forme alors une gaine électronique donnant lieu à une zone très lumineuse à forte activité radiative. Le courant recueilli dans ce cas est purement électronique. Il est important de mentionner que la présence des ions négatifs potentiellement formés dans les décharges $H_2/CH_4/CO_2$ (H^- , OH^- , $O^-...$) n'affecte pas les paramètres électroniques du plasma tant que leur proportion est inférieure à 10 % [265].

L'interprétation de ces caractéristiques n'est pas toujours très facile et repose sur un certain nombre d'hypothèses que nous allons passer en revue.

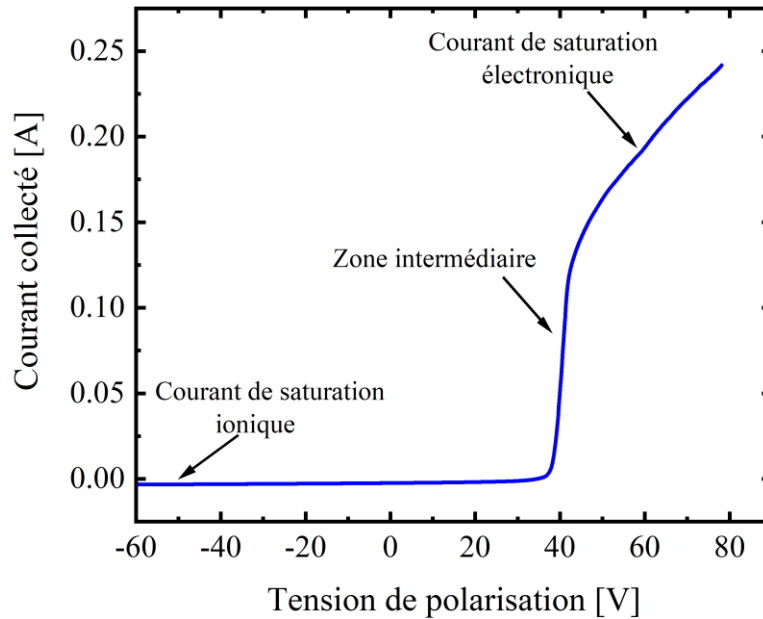


Figure IV. 14 : Exemple de caractéristique $I_s(V_s)$ obtenue dans le plasma $H_2/CH_4/CO_2$ à une position $Z = 4$ cm et une position $r = 5$ cm et à une pression de 0.25 mbar et une puissance micro-onde de 3kW

IV.3.2. Dispositif expérimental et conditions étudiées pour la sonde

Pour les mesures, nous disposons d'une électrode cylindrique de 10 mm de longueur et de 0.3 mm de diamètre que nous immergeons dans le plasma. La sonde de mesure est constituée d'un fil de tungstène entouré par de l'alumine. La référence de potentiel est la paroi du réacteur. La sonde est reliée à un ordinateur qui dispose d'un logiciel QueDov2 qui sert à analyser les courbes $I_s(V_s)$ et permet de déterminer les caractéristiques du plasma. Ce dispositif d'acquisition nous a été prêté par le Réseau des Plasmas Froids (outil mutualisé). Celui-ci a été conçu par Stéphane Béchu et Alexandre Bès (respectivement Directeur de recherche et Ingénieur de recherche au LPSC de Grenoble) et mis à la disposition du réseau.

A partir du logiciel QueDov2, nous avons pu déterminer dans un premier temps les valeurs de première main de température électronique, de potentiel plasma, de potentiel flottant et de densité électronique. Cette méthode repose sur l'hypothèse d'une fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) maxwellienne pour le traitement de la courbe expérimentale dans la zone intermédiaire de la caractéristique $I_s(V_s)$. Nous avons ensuite utilisé un programme Matlab développé par Stéphane Béchu qui nous a permis d'affiner les courbes et de remonter ainsi à des caractéristiques plus précises.

IV.3.3. De la caractéristique $I_s(V_s)$ aux paramètres plasma

Plusieurs méthodes permettent de déterminer les paramètres plasma à l'aide de la caractéristique $I_s(V_s)$ [264, 266]. En supposant que la FDEE est de type maxwellienne, la méthode classique utilisant la théorie OML (Orbital Motion Limited), développée par Mott-Smith et Langmuir [267] et complétée par Laframboise [268] peut être appliquée pour déterminer les paramètres du plasma. Cette hypothèse permet de dire que la température électronique est proportionnelle à l'énergie moyenne des électrons du plasma. Dans cette méthode, la température électronique T_e , par exemple, peut être obtenue directement à partir du courant électronique (équation IV. 55) dans la région $V_s < V_p$ de la caractéristique $I_s(V_s)$ grâce à la pente de la droite $\ln(I_e) = f(V_s)$ (équation IV.56).

$$I_e(V_s) = \frac{1}{4} q n_e \sqrt{\frac{8k_B T_e}{\pi m_e}} A_s \exp\left(\frac{q(V_p - V_s)}{k_B T_e}\right) \quad \text{IV. 55}$$

$$k_B T_e = \frac{q}{\left| \frac{d[\ln I_e(V_s)]}{dV} \right|} \quad \text{IV. 56}$$

Où I_e est le courant électronique, q est la charge électrique, n_e est la densité électronique, m_e est la masse d'un électron et A est la surface de collection de la sonde.

Toutefois, dans les plasmas basse pression et basse température, il est préconisé d'estimer la température et la densité des électrons en partant de la FDEE [269, 270]. En effet, sans hypothèse sur son allure, il est possible de mesurer la FDEE effective dans le plasma puisque la FDEE est directement reliée à la dérivée seconde de la caractéristique $I_s(V_s)$ par la formule de Druyvesteyn (équation IV.57) [271]. Cette méthode est valable pour tous type de distribution isotrope mesurée avec une sonde quelconque et a l'avantage ainsi de ne pas reposer sur l'hypothèse d'une distribution maxwellienne de la FDEE. Cette hypothèse d'une distribution maxwellienne, souvent non vérifiée dans nos conditions, peut mener à une mauvaise estimation de T_e . C'est la méthode de Druyvesteyn que nous allons donc adopter au cours de notre étude et qui est détaillée dans la référence [272]. La fonction de distribution $g_e(V_s)$ est alors donnée par :

$$g_e(V_s) = \frac{2m_e}{q^2 A_s} \sqrt{\frac{2qV_s}{m_e}} \frac{d^2 I_e}{dV_s^2} \quad \text{IV. 57}$$

Le courant électronique est obtenu par soustraction du courant ionique du courant total. Pour obtenir la fonction de probabilité en énergie des électrons (FPPE), nous utilisons l'équation suivante :

$$g_p(\varepsilon) = \frac{g_e}{\sqrt{\varepsilon}} \quad (eV^{-3/2}m^{-3}) \quad \text{IV. 58}$$

Avec
$$\varepsilon = \frac{1}{2}m_e w^2$$

Où ε est l'énergie cinétique et w est la vitesse.

La densité et la température électronique effective sont alors déduites par intégration de la fonction de distribution :

$$n_e = \int_0^{+\infty} g_e(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{IV. 59}$$

$$T_{eff} = \frac{2}{3} \frac{1}{n_e} \int_0^{+\infty} \varepsilon g_e(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{IV. 60}$$

Quant aux paramètres V_f et V_p , ils peuvent être déterminés à partir de la caractéristique $I_s(V_s)$ comme suit :

$$V_f = V_s(I_s = 0) \quad \text{IV. 61}$$

$$V_p = V_s \left(\max \left(\frac{dI_s}{dV_s} \right) \right) = V_s \left(\frac{d^2 I_e}{dV_s^2} = 0 \right) \quad \text{IV. 62}$$

Le potentiel plasma, aussi parfois appelé potentiel d'espace, est le potentiel du plasma par rapport à la masse et le potentiel flottant correspond à une valeur de potentiel à laquelle le courant électronique collecté à la surface de la sonde vient équilibrer le courant ionique incident.

La procédure de traitement des caractéristiques $I_s(V_s)$ obtenues comprend deux opérations : le filtrage des données et la dérivation du signal. L'étape de lissage qui permet de réduire le bruit du signal mesuré est réalisée en utilisant un filtre passe bande. Ensuite, la dérivée première et seconde du signal sont extraites à l'aide de l'algorithme itératif Savitzky–Golay. La Figure IV.15 illustre un exemple de FPEE obtenue dans le plasma matriciel $H_2/CH_4/CO_2$ à une position axiale de $Z = 4$ cm et une position radiale de $r = 5$ cm pour une pression de 0.25 mbar et une puissance micro-onde de 3kW.

La FPEE étant trop bruitée à hautes énergies, elle est exploitable seulement pour des énergies comprises entre 0 et 20 eV.

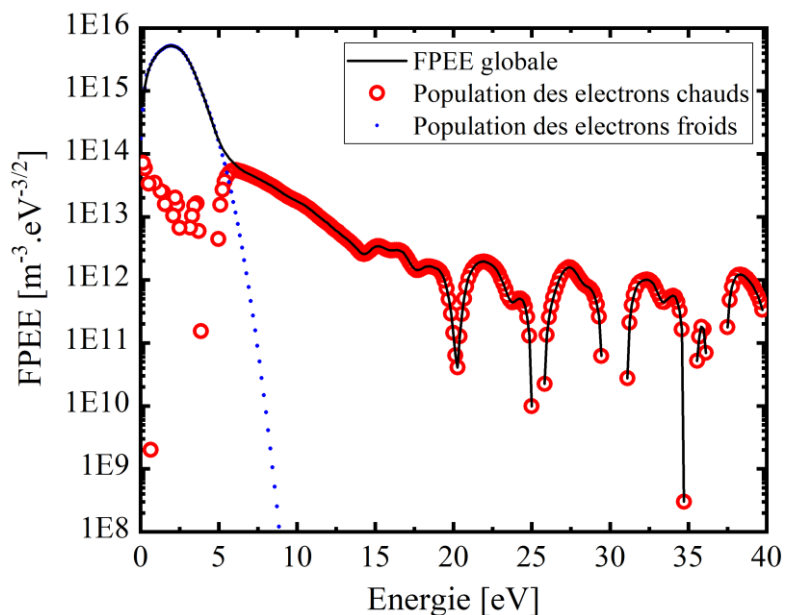


Figure IV. 15 : FPEE obtenue dans le plasma $H_2/CH_4/CO_2$ à une position $Z=4$ cm et une position $r = 5$ cm, à $p = 0.25$ mbar et P_{MW} 3kW

Nous pouvons clairement constater que le corps de la FDEE comprend deux populations d'électrons. Des FDEE à deux températures et deux densités sont très souvent rencontrées dans l'étude des plasmas basse pression. Elles sont connues sous le nom de fonctions bi-maxwelliennes où deux populations d'électrons, chauds et froids, sont décrites par deux fonctions maxwelliennes ayant chacune sa propre température et densité électronique. Ainsi, dans cette étude, nous distinguerons la température et la densité des électrons froids, qui sont estimées à partir de l'intégrale de la première fonction maxwellienne, de la température et la densité des électrons chauds, qui sont estimées à partir de l'intégrale de la deuxième fonction maxwellienne. Comme la FDEE globale obéit à un autre type de distribution, son intégrale permet de remonter à la température électronique effective et à la densité électronique globale qui caractérise les deux populations d'électrons. Dans la suite du manuscrit, la densité et la température des électrons chauds seront notés $N_{e(c)}$ et $T_{e(c)}$ respectivement et la densité et la température des électrons froids $N_{e(f)}$ et $T_{e(f)}$ respectivement, tandis que la température effective et la densité déterminées à partir de l'intégrale globale de la FDEE sont notés T_{eff} et N_e .

Les $N_{e(f)}$ et $T_{e(f)}$ déterminées à partir de l'intégrale de la première maxwellienne de la FPEE présentée dans la Figure IV.15 sont de $1.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et de 1.5 eV, respectivement et les $N_{e(c)}$ et $T_{e(c)}$ déterminées à partir de l'intégrale de la deuxième maxwellienne sont de $1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et de 3.6 eV, respectivement.

Chapitre V : Etude des plasmas micro-ondes distribués

$H_2/CH_4/CO_2$ et $H_2/CH_4/CO_2/N_2$

La compréhension et l'optimisation du procédé de dépôt de films de DNC à basse pression et à basse température nécessitent l'étude de la phase gazeuse afin d'identifier les processus physico-chimiques et les espèces clés pour la croissance, estimer leur concentration et déterminer leur rôle dans le processus de dépôt. En effet, les caractéristiques globales des films dépendent fortement des conditions de croissance et de la nature du mélange gazeux et conditionnent au plus haut point les propriétés d'usage des films. Afin d'élaborer le film qui convient à l'application visée *in fine*, il est donc essentiel de maîtriser les processus au sein de la phase plasma. Ainsi, l'ensemble des mesures de températures de gaz et des électrons, de densités des électrons et des espèces neutres doit permettre d'avoir un aperçu des processus qui gouvernent la chimie du plasma.

Ce chapitre, qui est subdivisé en deux grandes parties, est consacré à l'étude du plasma via différents diagnostics.

Dans la partie III.3 qui a été dédiée à l'optimisation du procédé de croissance, l'influence de l'ajout d'azote dans la phase gazeuse sur les caractéristiques des films de DNC en termes de microstructure et de vitesse de croissance a été mise en évidence. Ces effets pouvant être liés à des mécanismes réactionnels intervenant dans la phase plasma, nous avons voulu examiner le rôle et l'effet de l'introduction d'azote dans le flux des gaz réactifs sur certaines caractéristiques du plasma. Cette étude fait ainsi l'objet de la première partie du présent chapitre.

Dans cette première partie, les différents résultats des investigations menées sur de larges plages de pression et de taux d'azote en utilisant la spectroscopie optique d'émission et la spectroscopie d'absorption laser sont présentés. Les objectifs que nous nous sommes fixés sont les suivants :

- (i) L'identification des différentes espèces azotées présentes dans le plasma $H_2/CH_4/CO_2/N_2$;
- (ii) La détermination de la température du gaz à partir de certaines espèces détectées, notamment les espèces azotées ;
- (iii) La détermination de la densité de certaines espèces détectées en fonction des paramètres de dépôt ;
- (iv) La discussion de différents processus chimiques qui peuvent se produire dans la phase gazeuse, des éventuelles réactions susceptibles de se produire en surface et du rôle des espèces azotées dans la croissance des films de DNC.

L'objet de la deuxième partie de ce chapitre est principalement la détermination des paramètres électroniques de nos décharges de dépôt, notamment la température des électrons. En effet, dans les plasmas de dépôt de diamant, en fonction des conditions opératoires, la cinétique réactionnelle peut être contrôlée par la température de gaz *via* une chimie essentiellement radicalaire et/ou par la densité et la température des électrons *via* une chimie électronique. Cette seconde partie, dans laquelle nous avons déterminé les paramètres électroniques de la décharge matricielle $H_2/CH_4/CO_2$, densité et température des électrons par sonde de Langmuir et par OES en fonction des paramètres du procédé, est donc complémentaire des travaux effectués antérieurement sur la température du gaz [72]. La connaissance de la température électronique des électrons nous permettra notamment de déterminer la densité d'hydrogène atomique par actinométrie.

V.1. Influence de l'ajout d'azote sur les caractéristiques du plasma : caractérisation de la décharge $H_2/CH_4/CO_2/N_2$ par spectroscopie d'absorption infrarouge et spectroscopie optique d'émission

L'ajout de N_2 au mélange gazeux standard $H_2/CH_4/CO_2$ peut non seulement conduire à la formation de nouvelles espèces contenant de l'azote mais aussi influencer sur la température du gaz et la concentration des espèces habituellement mesurées dans nos conditions de synthèse. Pour répondre à ces questions, des informations quantitatives sur les températures et les concentrations des espèces atomiques et moléculaires doivent être déterminées dans le nouveau mélange $H_2/CH_4/CO_2/N_2$ et font l'objet des investigations présentées dans cette partie.

V.1.1. Conditions expérimentales étudiées

L'effet de l'ajout de l'azote au plasma $H_2/CH_4/CO_2$ a été examiné pour différentes conditions de pressions, 0.35, 0.45 et 0.55 mbar, pour un débit d'azote variant entre 0 et 3 sccm, soit un taux de N_2 compris entre 0 et 6 %. Pour chaque quantité d'azote injectée la quantité d'hydrogène introduite dans l'enceinte a été réduite d'autant. Les mesures ont été réalisées à une seule puissance micro-onde de 3kW, avec un débit total de 50 sccm et le débit des autres gaz précurseurs comme le CH_4 et le CO_2 ont été fixés à 1.3 et 0.5 sccm, respectivement. Enfin, une position à 10 cm des sources micro-onde le long de la direction verticale de l'enceinte a été choisie pour réaliser ces mesures. Cette position a été adoptée car elle correspond à la position

du substrat lors de la croissance des films de DNC dans les conditions habituelles. Le porte substrat a été positionné à une distance de 15 cm des sources afin de limiter son influence sur les grandeurs mesurées par SA-IR et OES.

V.1.2. Mesures de températures

V.1.2.1. Préambule

La décharge micro-onde basse pression utilisée pour la croissance des films de DNC est un plasma hors équilibre thermodynamique. Parmi les différentes températures qui caractérisent ce plasma et les espèces présentes, la température de gaz qui est la température des neutres et la température des électrons font l'objet d'un intérêt particulier car elles contrôlent la chimie de production/consommation des différentes espèces. En effet, les vitesses de réaction des interactions entre espèces lourdes et entre électrons et espèces lourdes dépendent entre autres de ces températures. La connaissance des températures cinétiques et des températures rotationnelles est alors nécessaire afin de pouvoir appréhender les différents processus qui ont lieu dans le cœur du plasma et à l'interface plasma/surface. De plus, comme les forces de raies dépendent des températures rotationnelles, leur estimation est indispensable pour déterminer la concentration des espèces présentes dans le plasma à partir de la spectroscopie d'absorption IR par exemple.

Il existe une différence majeure entre les deux techniques SA-IR et OES que nous avons mises en œuvre. En effet, l'OES sonde uniquement les états électroniques excités des espèces dont la durée de vie est faible, notamment l'hydrogène excité, qu'il soit atomique ou moléculaire, qui peuvent exister seulement dans les régions actives de la décharge, c'est-à-dire dans les régions où les électrons ont une énergie suffisante pour assurer l'excitation des espèces. Comme ces espèces ne peuvent exister que dans le plasma, l'OES ne nous fournit ainsi des informations que sur la décharge matricielle. En revanche, la SA-IR sonde les espèces dans leur état rovibronique fondamental et excité, ce qui signifie que la SA-IR peut détecter à la fois les espèces excitées et/ou réactives présentes uniquement dans le plasma et les espèces stables et à l'état fondamental présentes à l'intérieur et à l'extérieur du plasma.

Il est également important de mentionner que les résultats obtenus par le biais de la SA-IR et de l'OES sont des mesures intégrées sur l'ensemble du volume d'absorption ou d'émission. Dès lors, des valeurs moyennes sur toute la longueur sondée de températures et de concentrations des espèces sont évaluées.

L'analyse de la décharge $H_2/CH_4/CO_2$ du réacteur Plasmodie réalisée par Nave *et al.* [72] a montré que le plasma matriciel est caractérisé par un certain degré d'inhomogénéité de la phase gazeuse qui est engendré par la différence entre le volume de la décharge et le volume total du réacteur. Ainsi, différentes zones plus au moins chaudes peuvent exister dans le réacteur. Une représentation simplifiée des zones de présence des espèces stables, excitées et réactives selon le diamètre du réacteur, permettant de rendre compte des zones de détection de l'OES et de la SA, est donnée dans la Figure V. 1. Nous appellerons ainsi la zone entre le plasma et les parois du réacteur où seules les espèces stables y résident « zone froide », la décharge plasma ou zone active étant considérée comme la « zone chaude ».

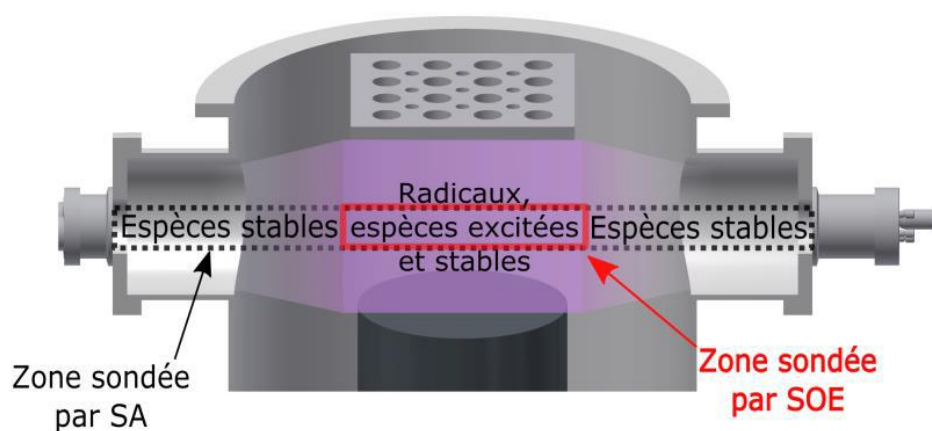


Figure V. 1 : Représentation simplifiée des zones de détection des radicaux et des espèces stables et excitées

Les espèces chimiquement stables, telles que le CH_4 et le NH_3 , sont présentes non seulement dans la zone active de la décharge mais également en dehors de cette dernière, c'est-à-dire entre la zone active et les parois du réacteur.

De plus, les espèces stables peuvent être dissociées de manière efficace dans la décharge. Les espèces chimiquement actives comme le CH_3 ou les espèces excitées par vibration comme le H_2O ($v = 1$) sont créées dans la zone active de la décharge. Ces dernières peuvent diffuser dans les zones froides, mais leur courte durée de vie limitera leur distance statistique de déplacement en dehors de la zone active de la décharge. Par conséquent, chaque espèce détectée a sa propre « température » qui dépend de sa durée de vie et de sa réactivité chimique et il n'est pas possible de mesurer une température de gaz unique [72]. Par la suite nous appellerons « température de gaz » les températures cinétiques des espèces mesurées par élargissement Doppler et la température rotationnelle de H_2 mesurée à partir de la branche Q (2-2) du système Fulscher- α .

V.1.2.2 Valeurs mesurées

La Figure V. 2 présente la variation des températures de gaz de HCN, NH₃ et de H₂ en fonction du taux de N₂ à une pression de 0.35 mbar.

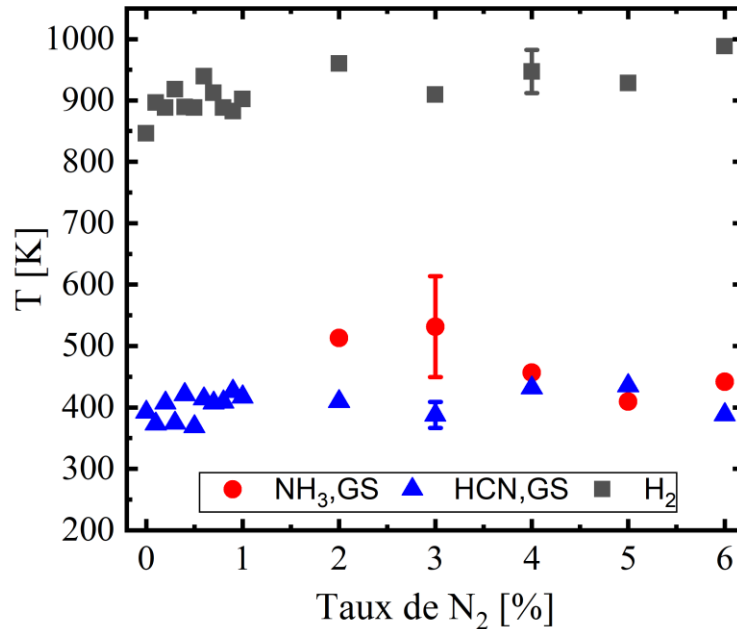


Figure V. 2 : Variation de la température de l'état rovibronique fondamental de NH₃ et HCN et de la température rotationnelle de l'état vibronique $X^1 \Sigma_g^+, 0$ de H₂ en fonction du taux de N₂, à une pression de 0.35 mbar

Pour rappel, les températures de gaz de HCN et NH₃ ont été déterminées à partir de l'élargissement Doppler des raies d'absorption IR de HCN et de NH₃, respectivement, dans leur état rovibronique fondamental (GS) et la température rotationnelle de l'état vibronique $X^1 \Sigma_g^+, 0$ de H₂ a été déterminée par le biais de la structure rotationnelle de l'état électronique excité de H₂ ($d^3 \Pi_u^-$). Dans le cas de NH₃, comme le rapport signal/bruit dans les spectres d'absorption était très faible dans certaines conditions, il a été difficile d'estimer sa température cinétique pour des taux de N₂ inférieurs à 0.7 %.

Nous remarquons que les températures du gaz ne varient pas en fonction du taux de N₂. Cette tendance a été observée pour toutes les températures de gaz mesurées à partir de toutes les espèces détectées.

La Figure V. 3 présente les différentes températures de gaz déterminées par SA-IR à partir de l'état rovibronique fondamental (GS) et/ou excité (HB) des différentes espèces, moyennées sur la plage du taux de N₂ étudiée (0-6 %), et la température rotationnelle de H₂. Les barres d'erreurs

ont été estimées à partir de l'écart type des mesures de largeur à mi-hauteur des raies d'absorption obtenues en fonction de la teneur en azote.

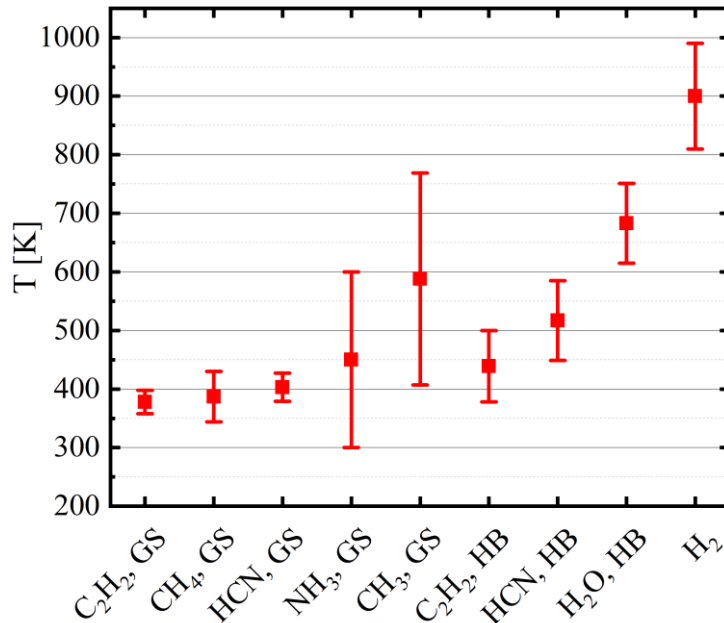


Figure V. 3 : Température du gaz des différentes espèces détectées dans le plasma à une pression de 0.35 mbar

Nous constatons que les espèces stables C₂H₂, CH₄, NH₃ et HCN, notées GS, détiennent la plus faible température de gaz aux alentours de 400 K. Le CH₃ chimiquement actif et les espèces C₂H₂, HCN, et H₂O dans leur état rovibronique excité (HB) présentent des températures de gaz élevées comprises entre 400 et 700 K. La plus grande température de gaz de 900 K a été obtenue à partir de la température de rotation de l'état électronique excité de H₂ ($d^3 \Pi_u^-$). Comme évoqué précédemment, cet état excité ne peut être présent que dans les zones où les électrons ont suffisamment d'énergie pour arriver à cette excitation (une énergie de 14.4 eV [273]), c'est-à-dire uniquement dans le plasma. Par conséquent cette température du gaz n'est représentative que de la zone la plus chaude du réacteur.

La Figure V. 3 permet de confirmer, cette fois en présence d'azote dans le gaz précurseur, qu'il n'est pas possible de caractériser le plasma par une seule valeur de température de gaz.

Les températures mesurées ici sont néanmoins toutes significativement plus basses que celles caractérisant les plasmas de dépôt de diamant polycristallin en cavité résonnante, en mélange CH₄/H₂ et à plus haute densité de puissance (couple pression – puissance > 50 mbar – 1000 W, soit une densité de puissance moyenne > 15 W.cm⁻³) qui sont supérieures à 1500 K [274]. En ce qui concerne la synthèse de films de DNC dans un réacteur en cloche à cavité résonnante de

type « bell jar » fonctionnant à une densité de puissance de 7.5 W.cm⁻³, une température de gaz de 2100 K et entre 3000 et 4000 K a été déterminée à 1 mm de la surface du substrat et au cœur du plasma, respectivement. Ces températures de gaz, obtenues pour un mélange gazeux contenant 96 % d'Ar, 3 % de H₂ et 1 % de CH₄ à 200 mbar, avec une température de substrat de 900 °C et une puissance micro-onde injectée de 600 W, ce qui correspond à des paramètres d'entrée du procédé optimisés pour la croissance de films de DNC dans ce type de réacteur [73, 275, 276] sont donc nettement plus élevées que la température de gaz mesurée dans le réacteur Plasmodie dans nos conditions de croissance.

Ces températures de gaz élevées indiquent que dans ce type de réacteur à cavité résonante fonctionnant à haute pression la cinétique du plasma est principalement gouvernée par les processus thermiques, c'est-à-dire les réactions chimiques engendrées par les processus collisionnels entre les espèces lourdes. En revanche, la température du gaz relativement faible mesurée dans le réacteur Plasmodie fonctionnant à une densité de puissance de l'ordre de 1 W.cm⁻³, indique que la formation d'espèces clés doit se faire majoritairement par voie électronique, les processus thermiques étant a priori minoritaires.

Nous constatons par ailleurs que les températures de gaz des différentes espèces déterminées ici en présence d'azote sont en bon accord avec celles déterminées par Nave *et al.* dans la décharge H₂/CH₄/CO₂ en utilisant les mêmes conditions expérimentales [72].

V.1.3. Mesures de densités

V.1.3.1. Choix de la température et de la longueur d'absorption en fonction des espèces

Compte tenu de l'hétérogénéité de la zone sondée en termes de température de gaz et de concentrations, une attention particulière a été portée quant au choix de la longueur d'absorption et de la température à utiliser pour le calcul des forces de raie, qui à leur tour serviront à évaluer la concentration des différentes espèces détectées par SA-IR. En effet, le choix de ces deux paramètres s'est fait en prenant en compte la stabilité ou non des molécules ainsi que la nature de la transition étudiée (transition à partir de l'état fondamental (GS) ou à partir d'un état vibrationnel excité (HB)).

Ainsi, pour les espèces stables dont la raie d'absorption correspond à une transition à partir de l'état fondamental comme CH₄, C₂H₂, NH₃ et HCN (notées GS), la longueur d'absorption totale utilisée est de 1040 cm, et la température prise pour les calculs de forces de raies est de 400 K. Cette température correspond à une température moyenne du gaz sur toute la longueur

d'absorption, comprenant les zones chaude et froide, là où se trouvent les espèces stables. Pour les espèces excitées dont la raie d'absorption correspond à une transition à partir d'un état vibrationnel excité comme C_2H_2 et HCN (notées HB), la température considérée pour les calculs des forces de raies est de 600 K, ce qui correspond approximativement à la moyenne des températures estimées pour les toutes les espèces excitées et la longueur d'absorption utilisée est de 520 cm.

Concernant la concentration de CO, la température rotationnelle requise pour le calcul de concentration n'a pas pu être déterminée en raison de la qualité du signal, très bruité. Ainsi, une température rotationnelle de 380 K a été utilisée. Cette température a été estimée par Nave *et al.* [72] dans des conditions opératoires similaires aux nôtres. Comme CO est une espèce stable, la longueur d'absorption utilisée pour estimer sa concentration est de 1040 cm.

Dans le cas du radical CH_3 , une température de 400 K et une longueur d'absorption totale de 520 cm correspondant à la longueur d'absorption dans le plasma sont utilisées.

Les concentrations de l'hydrogène atomique et de l'hydrogène moléculaire ont été estimées à partir du degré de dissociation mesuré par l'OES en utilisant une température de gaz de 900 K. A noter qu'en se basant sur la loi des gaz parfaits et le fait que la longueur d'absorption dans les zones « froides » et « chaudes » est identique, le volume du gaz froid peut contribuer davantage à l'absorption mesurée pour les espèces présentes dans tout le réacteur en raison de concentrations plus élevées.

V.1.3.2. Choix de l'état vibrationnel

La Figure V. 4 montre l'évolution de la concentration de C_2H_2 estimée à partir des 2 raies d'absorption GS et HB en fonction du taux de N_2 à $p = 0.35$ mbar.

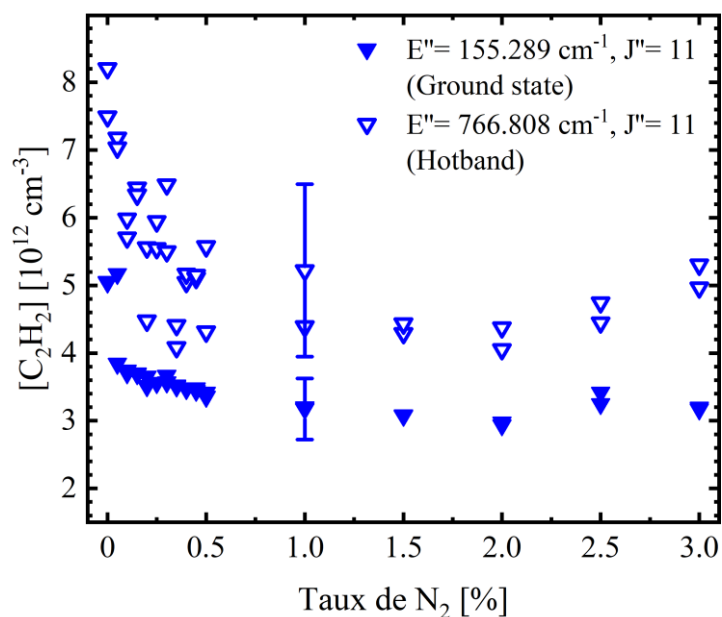


Figure V. 4 : Evolution de la concentration de C₂H₂ estimée à partir des 2 rais d'absorption GS et HB en fonction du taux de N₂ à une pression de 0.35 mbar

Il convient de rappeler qu'il est possible de remonter à la densité de population de l'état vibrationnel fondamental d'une espèce à partir de la densité de population de son état vibrationnel excité, si la distribution de population des 2 niveaux fondamental et excité suit une loi de distribution de Boltzmann.

En comparant les deux concentrations, nous remarquons une différence de 30 % entre les valeurs déterminées à partir de l'état fondamental et à partir de l'état vibrationnel excité. Nous obtenons néanmoins la même tendance pour les 2 concentrations en fonction du taux de N₂. Compte tenu de cet écart, pour les espèces dont la concentration a été estimée pour les 2 transitions GS et HB comme C₂H₂ et HCN, seule la concentration déterminée à partir de leur état fondamental a été prise en considération. Ainsi dans la suite de cette partie, seules les concentrations GS des espèces C₂H₂ et HCN seront présentées.

V.1.3.3. Vue d'ensemble de la composition de la phase gazeuse en fonction du taux de N₂

La Figure V. 5 regroupe les concentrations des 8 espèces détectées dans le plasma, les précurseurs H₂ et CH₄, et les produits H, CH₃, C₂H₂, CO, HCN et NH₃ en fonction du taux de N₂ mesurées à p = 0.35 mbar.

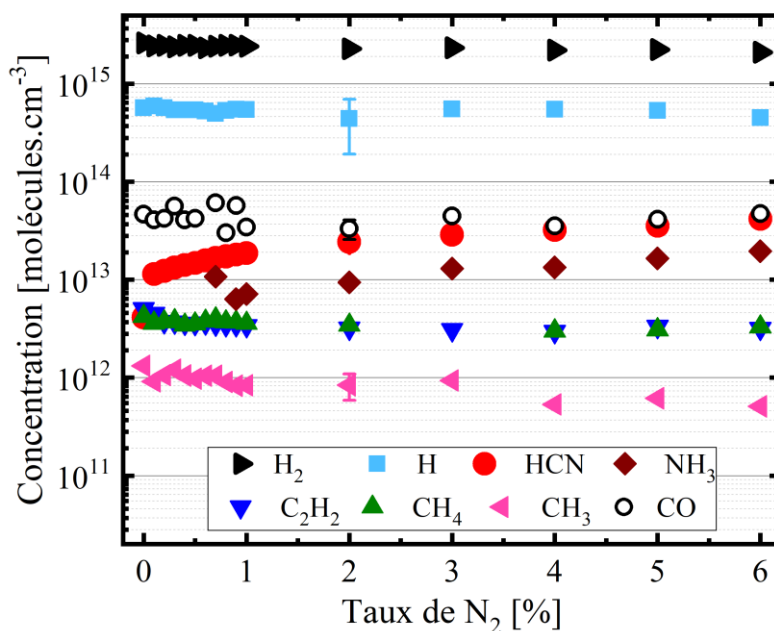


Figure V. 5 : Concentrations des différentes espèces sondées dans le plasma mesurées à $p = 0.35$ mbar en fonction du taux de N₂.

En dehors des espèces azotées, les concentrations mesurées ne varient pas significativement en fonction du taux de N₂. Pour un taux de N₂ donné, les concentrations mesurées pour les différentes espèces s'étalent sur pratiquement 4 ordres de grandeurs avec des valeurs comprises entre 6×10^{11} et 3×10^{15} cm⁻³.

La concentration la plus élevée est mesurée pour H₂ (3×10^{15} cm⁻³), cela peut être expliqué par le fait que H₂ est le gaz majoritaire introduit dans le réacteur. Le degré de dissociation de H₂ dans ces conditions est de 10 % et l'hydrogène atomique est la deuxième espèce la plus abondante dans la zone active de la décharge avec une concentration de 5×10^{14} cm⁻³. Cette valeur est comparable à celle estimée par Nave *et al.* (2×10^{14} cm⁻³) dans le mélange gazeux H₂/CH₄/CO₂ [73].

Quand le taux de N₂ augmente de 0 à 6 %, les concentrations de NH₃ et HCN augmentent légèrement de 0.5×10^{13} à 1.5×10^{13} cm⁻³ et de 1×10^{13} à 4×10^{13} cm⁻³, respectivement. Les concentrations de CO et celles des autres espèces carbonées produites dans le plasma restent relativement constantes : environ 3×10^{13} cm⁻³ pour CO, 5×10^{12} cm⁻³ pour C₂H₂ et CH₄ et 8×10^{11} cm⁻³ pour CH₃.

Les concentrations des espèces azotées NH₃ et HCN produites dans le plasma sont donc plus élevées que celles de CH₄, CH₃ et C₂H₂. De plus, nous constatons que la conversion chimique de CH₄ est très efficace car la concentration introduite dans le mélange gazeux précurseur est de 1.65×10^{14} cm⁻³, ce qui signifie que 97 % du CH₄ introduit dans l'enceinte a été dissocié.

Les efficacités de conversion des gaz précurseurs en produits H, C₂H₂, CH₃, CO, HCN et NH₃ à une pression de 0.35 mbar en fonction du taux de N₂ sont reportées dans la Figure V. 6.

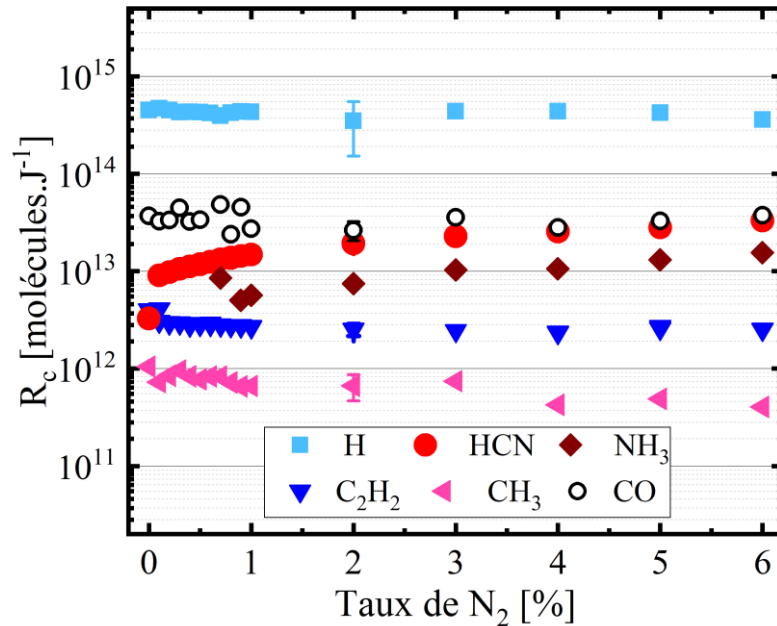


Figure V. 6 : Efficacité de conversions des gaz précurseurs en produits calculées à $p = 0.35$ mbar en fonction du taux de N₂

Des efficacités de conversion comprises entre 5×10^{11} et 2×10^{15} molécules.J⁻¹ sont obtenues. D'une manière générale, l'efficacité de conversion de H est supérieure d'un ordre de grandeur à celle de HCN et NH₃ et de près de trois ordres de grandeurs à celle de CH₃. Cela montre qu'en dépit de la basse pression, du plasma étendu et du grand volume du plasma, la dissociation de l'hydrogène moléculaire est très efficace dans le réacteur Plasmodie.

V.1.3.4. Effets de la pression et du taux de N₂ sur la concentration des espèces

Dans cette partie, une discussion détaillée de l'effet de la pression et du taux de N₂ sur la concentration des gaz précurseurs introduits ainsi que sur les produits des réactions est reportée. 3 valeurs de pressions ont été considérées : 0.35, 0.45, and 0.55 mbar.

Les concentrations de H₂ et de H sont données dans les Figure V. 7 et Figure V. 8, respectivement. La concentration de H₂ augmente avec la pression, conformément à la loi des gaz parfait, et diminue sensiblement en fonction du taux de N₂ en raison de la substitution du débit de H₂ par le débit de N₂. La concentration de H est indépendante de la pression et reste comprise entre 4 et 8×10^{14} cm⁻³ (Figure V. 8). Comme les barres d'erreurs tracées dans la

Figure V. 8 sont relativement larges, aucune tendance significative en fonction du taux de N_2 ne peut être observée

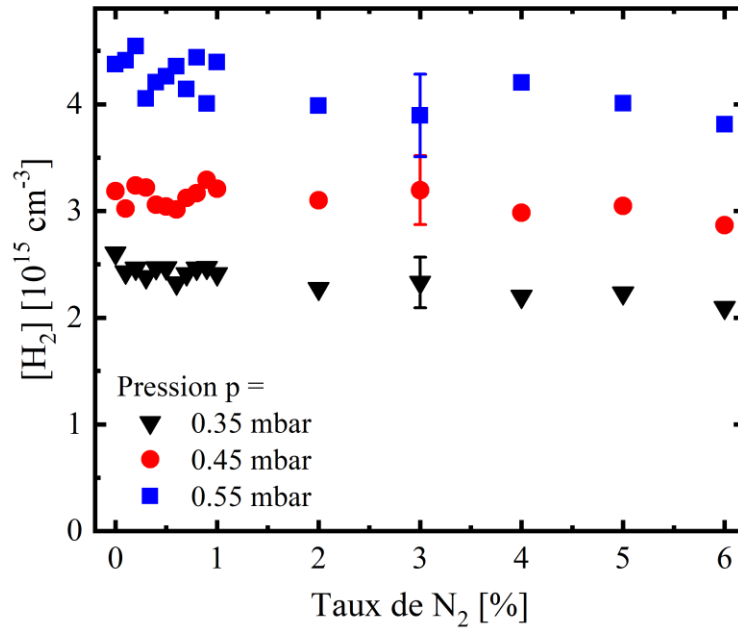


Figure V. 7 : Concentration de l'hydrogène moléculaire en fonction du taux de N_2 pour 3 pressions 0.35, 0.45 et 0.55 mbar

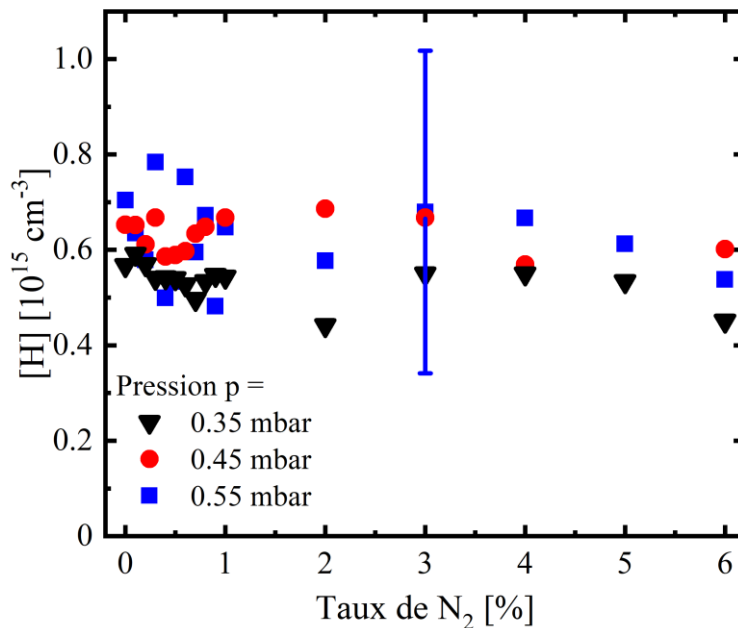


Figure V. 8 : Concentration de l'hydrogène atomique en fonction du taux de N_2 pour 3 pressions 0.35, 0.45 et 0.55 mbar

L'évolution des concentrations de NH_3 et HCN en fonction du taux de N_2 pour les 3 pressions étudiées est présentée dans la Figure V. 9 et la Figure V. 10, respectivement.

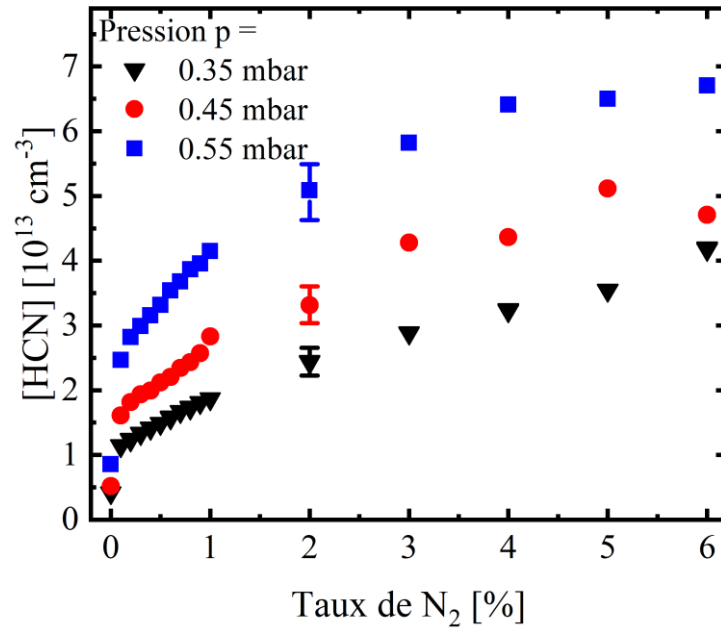


Figure V. 9 : Concentration de l'ammoniac en fonction du taux de N₂ pour 3 pressions 0.35, 0.45 et 0.55 mbar

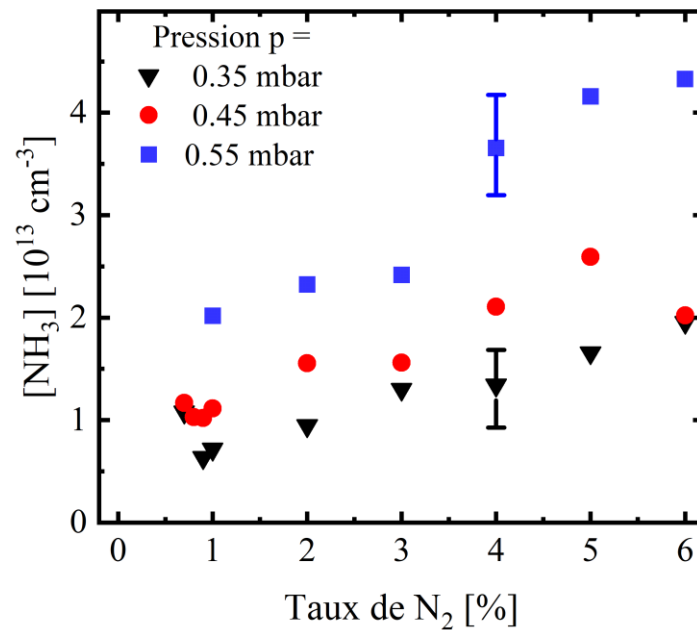


Figure V. 10 : Concentration du cyanure d'hydrogène en fonction du taux de N₂ pour 3 pressions 0.35, 0.45 et 0.55 mbar

De manière générale, les concentrations de NH₃ et HCN augmentent significativement de presque un ordre de grandeur quand la pression augmente de 0.35 à 0.55 mbar. Quand le taux de N₂ augmente, celles-ci augmentent également. Les concentrations varient ainsi de 0.5 x 10¹³ à 7 x 10¹³ cm⁻³ pour HCN et de 0.5 x 10¹³ à 4.5 x 10¹³ cm⁻³ pour NH₃. Nous remarquons que

pour un taux de N₂ de 0 %, une faible quantité de HCN est observée. Cela indique que HCN peut être formé dans le plasma sans ajout d'azote, probablement à partir de l'azote résiduel qui provient des micro-fuites du réacteur ou adsorbé sur les parois.

Comme mentionné précédemment, les concentrations de NH₃ n'ont pu être déterminées que pour un taux d'azote supérieur à 0.7 %, ce qui signifie qu'en deçà de ce pourcentage de N₂ la concentration de NH₃ est inférieure à la limite de détection de $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Il est particulièrement intéressant de noter que les espèces azotées sont considérablement plus abondantes que les espèces carbonées, comme le C₂H₂, le CH₃ et le CH₄. Une discussion plus détaillée du bilan de matière sur l'azote et le carbone sera donnée dans la section V.1.3.5.

La Figure V. 11 montre l'évolution de la concentration de CH₄ en fonction du taux de N₂ pour les trois pressions.

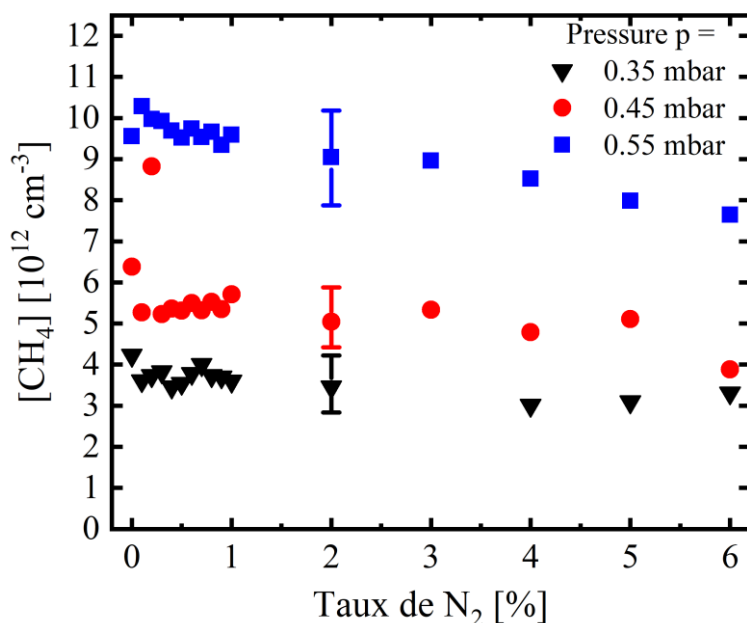


Figure V. 11 : Concentration du méthane en fonction du taux de N₂ pour 3 pressions 0.35, 0.45 et 0.55 mbar

Nous observons la même tendance que celle obtenue avec H₂ en fonction de la pression, c'est-à-dire une augmentation de la concentration CH₄ avec la pression, qui s'explique de la même manière que pour l'hydrogène moléculaire. La concentration de CH₄ diminue légèrement quand le taux de N₂ augmente pour la pression la plus élevée $p = 0.55 \text{ mbar}$ mais ne montre aucune tendance particulière pour les deux autres pressions.

La Figure V. 12 montre l'évolution de la concentration de CH₃ en fonction du taux de N₂ pour les trois pressions. La concentration de CH₃ est indépendante de la pression et diminue quand le taux de N₂ augmente. La concentration de CH₃ varie ainsi de 0.8 x 10¹² à 2.0 x 10¹² cm⁻³. La décroissance de CH₃ peut être notamment attribuée à la formation de HCN qui s'opère en consommant des atomes de carbone disponibles dans le réacteur.

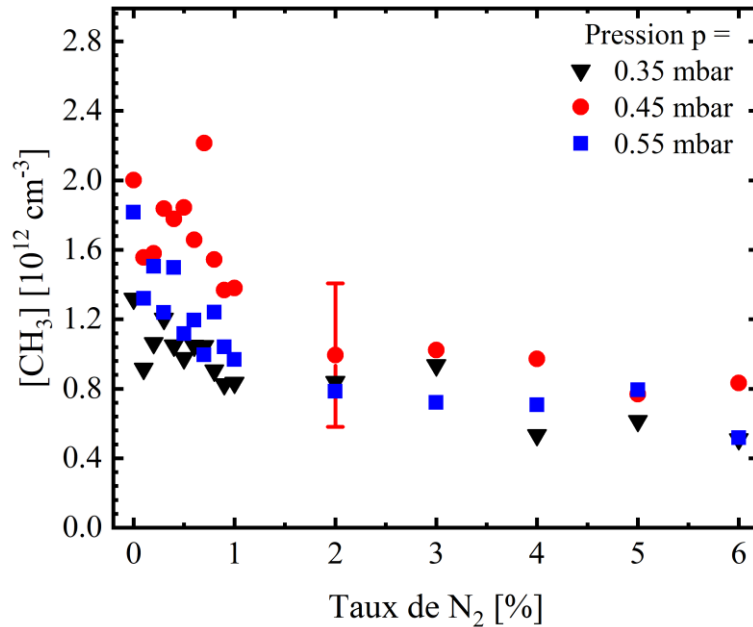


Figure V. 12 : Concentration du radical méthyl en fonction du taux de N₂ pour 3 pressions 0.35, 0.45 et 0.55 mbar

La concentration de C₂H₂ de la Figure V. 13 présente une tendance similaire à celle de la concentration de CH₃ avec une diminution quand le taux de N₂ augmente. Cependant, contrairement au CH₃ qui est une espèce active présente dans le plasma, C₂H₂ est une espèce stable qui s'accumule donc dans les zones froides du réacteur, c'est-à-dire en dehors de la décharge. Par conséquent, sa concentration est proportionnelle au nombre total de particules, ce qui explique son augmentation avec la pression. Elle varie de 3 x 10¹² à 1 x 10¹³ cm⁻³ pour la gamme de pressions et de taux de N₂ étudiés.

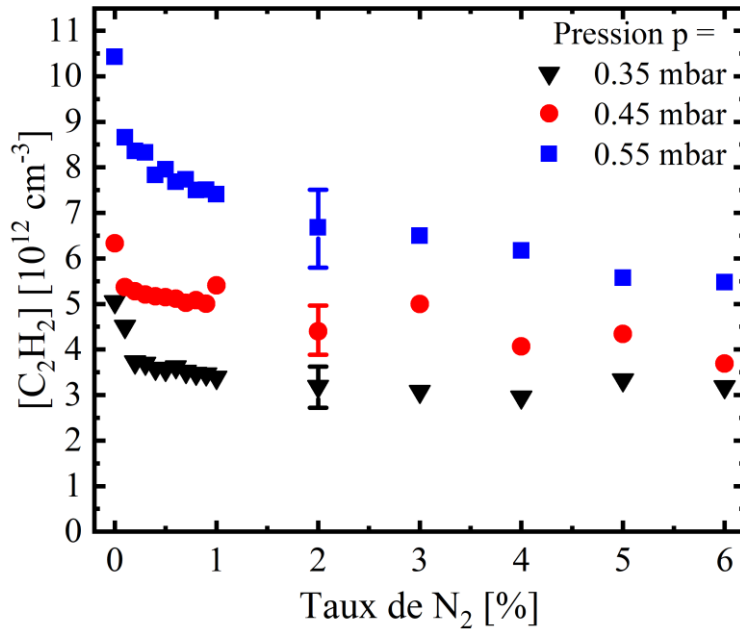


Figure V. 13 : Concentration de l'acétylène en fonction du taux de N₂ pour 3 pressions 0.35, 0.45 et 0.55 mbar

L'évolution de la concentration de CO en fonction du taux de N₂ pour 3 pressions est reportée dans la Figure V. 14.

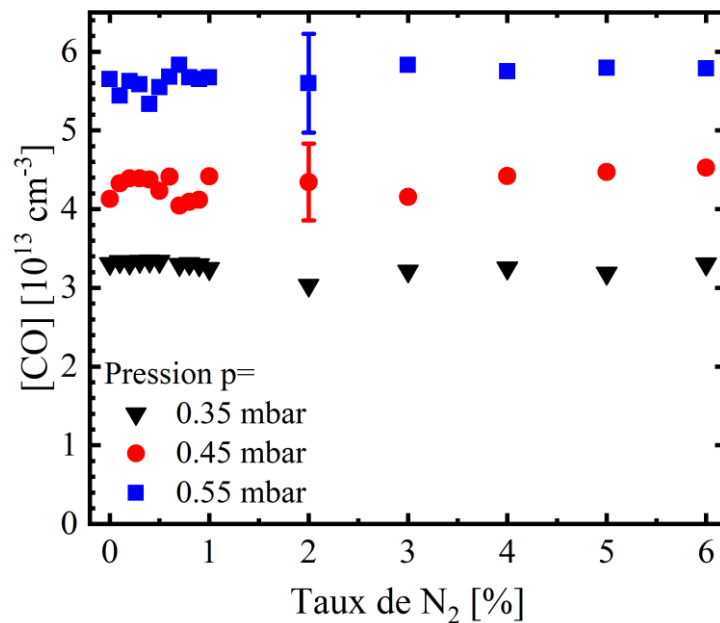


Figure V. 14 : Concentration du monoxyde de carbone en fonction du taux de N₂ pour 3 pressions 0.35, 0.45 et 0.55 mbar

Nous remarquons que la concentration de CO est indépendante du taux de N₂ mais augmente de 3.1×10^{13} à 5.9×10^{13} cm⁻³ quand la pression augmente de 0.35 mbar à 0.55 mbar. Nous

remarquons également que la concentration de CO est du même ordre de grandeur que celles des espèces azotées HCN et NH₃.

Pour résumer nos observations, les concentrations de toutes les espèces stables (CO, H₂, CH₄, C₂H₂, HCN et NH₃), qui peuvent s'accumuler dans les zones froides de la décharge, augmentent avec la pression conformément à la loi des gaz parfaits. En revanche, les concentrations des espèces dont la durée de vie est faible (H et CH₃) sont indépendantes de la pression.

Par ailleurs, l'augmentation de la concentration des espèces azotées avec le taux de N₂ est accompagnée d'une diminution de la concentration des espèces hydrocarbonées.

Enfin, il convient de souligner que les valeurs de concentrations des différentes espèces sondées, hormis les espèces azotées, à 0 % d'azote, sont pratiquement similaires à celles reportées dans l'étude de Nave *et al.* [73] dans le mélange gazeux sans azote H₂/CH₄/CO₂.

V.1.3.5. Bilans de matière sur l'azote et le carbone

Le bilan de matière en fonction du taux de N₂ à p = 0.35 mbar sur l'azote, associé aux contributions de NH₃ et HCN est reporté dans la Figure V. 15.

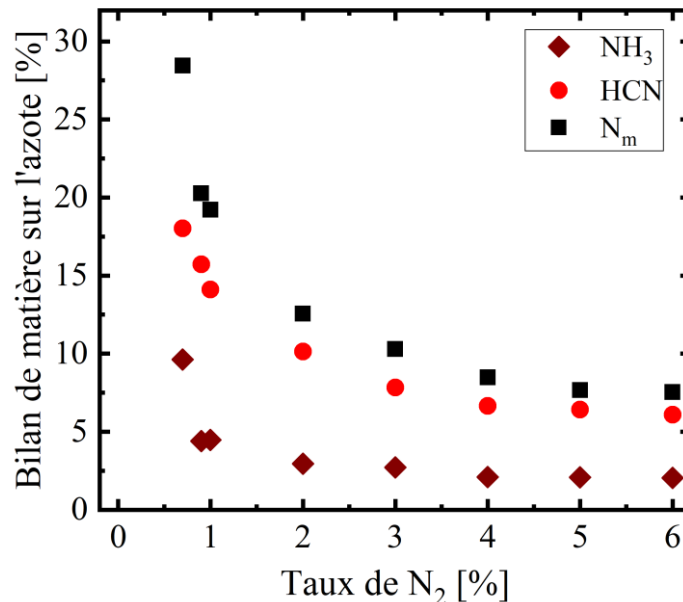


Figure V. 15 : Bilan de matière en fonction du taux de N₂ à p = 0.35 mbar sur l'azote (N_m) ainsi que les contributions à N_m de NH₃ et HCN

La courbe supérieure N_m représente la somme de toutes les masses d'azote des espèces sondées par SA-IR normalisées sur la masse totale d'azote introduite dans le réacteur *via* N₂.

Dans la Figure V. 15, nous relevons une décroissance de N_m de 28 à 7 % quand le taux de N_2 augmente. La principale contribution à N_m provient de HCN, avec une variation de 18 à 5 % quand on accroît le taux de N_2 , tandis que celle de NH_3 est beaucoup moins importante avec une variation de 10 à 2 %.

Le bilan sur l'azote est loin d'atteindre les 100 %. Cela est dû au fait qu'il existe d'autres espèces azotées probablement présentes dans le plasma mais qui n'ont pas été sondées par la SA-IR. Parmi ces espèces, le N_2 est l'un des gaz précurseurs qui peut ne pas être complètement dissocié dans la décharge. Les espèces comme N, CN, NH et NH_2 peuvent également contribuer significativement au bilan de matière de l'azote. Ainsi, les spectres optiques d'émission réalisés dans la décharge $H_2/CH_4/CO_2/N_2$, révèlent la présence d'espèces électroniquement excitées comme N_2 , NH et CN, mais l'OES ne permet pas de remonter aux concentrations de ces dernières.

Les Figure V. 16 et Figure V. 17 montrent à titre d'exemples la variation des intensités d'émission optique de CN ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) et de N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) sondées par OES, respectivement, pour un taux de N_2 dans la gamme 0-0.05 %.

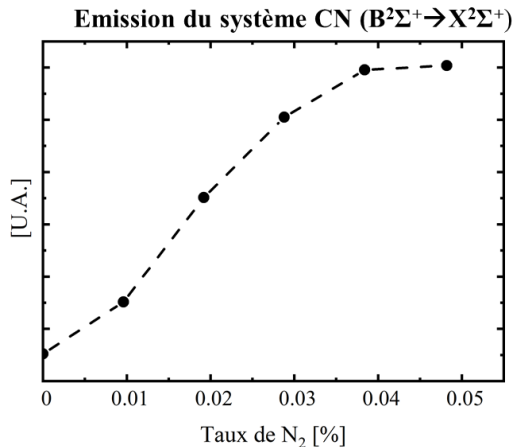


Figure V. 16 : Variation de l'intensité d'émission de CN ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) en fonction du taux de N_2 obtenue à $p=0.35$ mbar

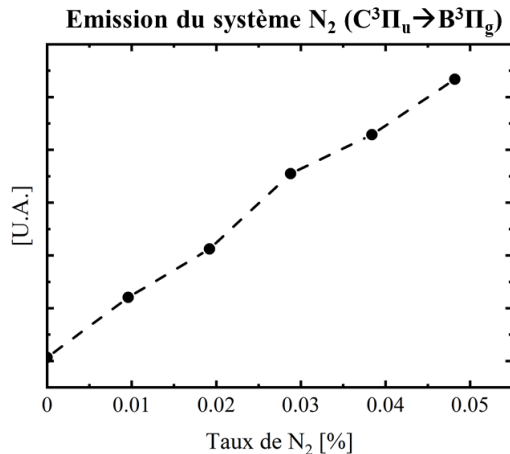


Figure V. 17 : Variation de l'intensité d'émission de N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) en fonction du taux de N_2 obtenue à $p=0.35$ mbar

Sur ces figures, nous constatons clairement une augmentation de ces intensités quand le taux de N_2 augmente. La diminution des contributions de NH_3 et HCN au bilan de matière sur l'azote pourrait donc être due à une augmentation de la contribution de certaines espèces azotées non détectées par SA-IR.

Un bilan de matière inférieur à 100 % peut être aussi dû à l'incorporation d'atomes d'azote présents dans la phase gazeuse dans les couches de carbone déposés sur les parois de l'enceinte du réacteur induisant une diminution de leurs densités dans la phase gazeuse. Cette hypothèse est corroborée par les observations faites dans le chapitre III, montrant qu'après une série de dépôts faite en présence d'azote on observe toujours la morphologie en aiguille à 0 % de N_2 , ce qui montre qu'une source d'azote existe encore via les parois.

A contrario, les figures Figure V. 16 et Figure V. 17 montre que sans introduction intentionnelle d'azote (à 0 % de N_2), les espèces CN et N_2 sont détectables avec une intensité d'émission qui n'est pas nulle. Cela montre que l'azote est présent dans l'enceinte du réacteur sans introduction volontaire et peut provenir de l'atmosphère via des micro-fuites mais aussi des parois du réacteur. Cela a bien été mis en exergue dans la section III.3 portant sur l'étude de l'effet d'azote sur les caractéristiques des films de DNC déposés. En effet, un changement de la morphologie des films de DNC déposés a été observée sans introduction volontaire d'azote dans l'enceinte témoignant de la présence d'azote provenant des parois sur lesquelles un dépôt carboné s'accumule au fil des croissances et dans lequel il a pu s'incorporer lors des expériences de dépôt effectuées en rajoutant de l'azote intentionnellement au mélange gazeux.

Ces observations indiquent que les parois du réacteur peuvent finalement constituer à la fois un puits ou une source potentielle d'azote.

Le bilan de matière en fonction du taux de N_2 à $p = 0.35$ mbar sur le carbone, associé aux contributions de HCN, C_2H_2 , CH_3 , CO et CH_4 , est reporté dans la Figure V. 18.

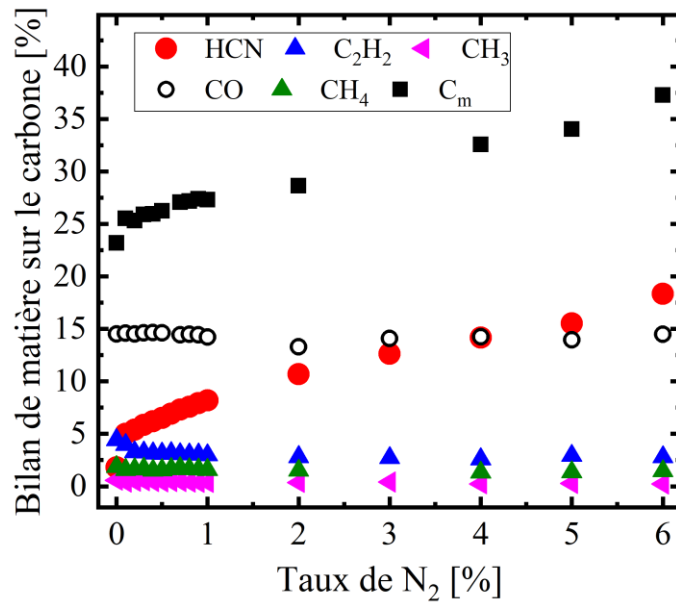


Figure V. 18 : Bilan de matière en fonction du taux de N_2 à $p = 0.35$ mbar sur le carbone (C_m) ainsi que les contributions à C_m de HCN, CH_3 , C_2H_2 , CO et CH_4 .

La courbe supérieure C_m représente la somme de toutes les masses de carbone des espèces sondées par SA-IR normalisées sur la masse totale de carbone introduite dans le réacteur via CH_4 et CO_2 .

Nous pouvons voir sur la Figure V. 18, que C_m augmente de 23 à 37 % quand le taux de N_2 varie de 0 à 6 %. Les contributions des espèces CO, CH_4 , CH_3 et C_2H_2 ne montrent aucune tendance significative en fonction du taux de N_2 . En revanche, la contribution de HCN augmente de 5 à 17 % avec le taux de N_2 ce qui engendre l'évolution observée pour C_m . Ces deux observations indiquent que le carbone impliqué dans la formation de HCN provient d'autres espèces carbonées produites dans le plasma comme CN, CH et C_2H_6 ou bien CO_2 , qui est l'un des gaz précurseurs. Il a été montré, toutefois, que les concentrations de CO_2 et de C_2H_6 , mesurées dans des conditions expérimentales similaires aux nôtres, sont inférieures d'un ordre de grandeur à celle de CO [73], dont la concentration est de plus indépendante du taux de N_2 . Ainsi, les contributions CO_2 et C_2H_6 dans la formation de HCN doivent être négligeables. Le carbone impliqué dans la formation de HCN peut également provenir des parois du réacteur sur lesquelles des dépôts carbonés s'accumulent au fil des expériences de croissance.

Contrairement au HCN et au CO qui contribuent très majoritairement au bilan de matière sur le carbone comme l'on pouvait s'y attendre au vu des concentrations déterminées, des contributions beaucoup plus faibles, inférieures à 5 %, sont calculées pour les espèces carbonées CH_4 , CH_3 et C_2H_2 . Le CH_4 ne représente que 2 % de la masse de carbone disponible alors qu'il

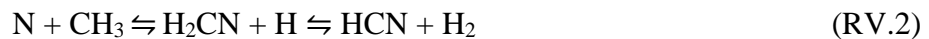
apporte 70 % du carbone dans l'enceinte du réacteur. Cela confirme que le CH₄ a un taux de dissociation élevé.

Il convient de souligner que, comme pour le bilan sur l'azote, le bilan sur le carbone n'atteint pas 100 % et reste inférieur à 40 %. Cela peut être dû à une perte de masse en raison du dépôt de carbone qui se fait sur les parois du réacteur ainsi qu'à la formation d'espèces carbonées non détectées par SA-IR et qui consomment du carbone.

V.1.4. Aspects cinétiques et chimiques de la décharge H₂/CH₄/CO₂/N₂

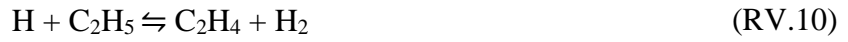
Une étude de la cinétique des espèces azotées est nécessaire pour comprendre le comportement des espèces décrit dans cette étude et l'impact de l'ajout d'azote sur la croissance des films de DNC à basse température, notamment en termes de vitesse de croissance et de microstructure. Certains aspects de la chimie et de la cinétique des espèces azotées sont donc discutés dans cette section.

Selon la Figure V. 5, le HCN est parmi les principaux produits détectés dans le plasma avec une concentration d'environ 10¹³ cm⁻³. Ce résultat est en bon accord avec la littérature dans laquelle le HCN a été identifié comme l'une des espèces stables les plus abondantes dans les décharges micro-ondes contenant du méthane et de l'azote à basse pression [277, 278]. Il est créé principalement selon les réactions suivantes [279, 280] :

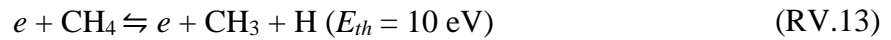


Nous pouvons clairement constater que la majorité des réactions qui produisent du HCN impliquent des espèces CH_x comme réactifs, en particulier le CH₃, ce qui peut expliquer la diminution de la concentration de CH₃ quand le taux de N₂ augmente (Figure V. 12). Ainsi, plus le taux de N₂ est élevé, plus de HCN est formé et plus de CH_x est consommé.

La décroissance des concentrations de CH₄ et de C₂H₂ en fonction du taux de N₂ (Figure V. 11 et Figure V. 13) peut également être liée à la formation de HCN. En effet, la production de C₂H₂ nécessite du CH₃ comme réactif selon le schéma réactionnel consécutif suivant [281-283] :



Le CH₃ est à son tour un produit de la dissociation du CH₄ par les réactions RV.13 et RV.14:



Où E_{th} est l'énergie de seuil de la réaction. Ainsi, si le CH₃ est consommé dans des réactions conduisant à la formation de HCN, les équilibres des réactions (RV.8) à (RV.14) se déplacent en conséquence et les concentrations de C₂H₂ et CH₄ diminuent.

Le NH₃ est la deuxième espèce azotée majeure détectée par la SA-IR, avec une concentration d'environ $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Les réactions suivantes peuvent contribuer à sa formation dans le plasma [284-286] :



La formation de NH₃ à partir de ces mécanismes est donc supposée consommer du H₂ et produire du H.

Compte tenu de la basse pression de la décharge, le NH₃ peut non seulement être formé dans le volume du plasma mais également au niveau des surfaces du réacteur (porte substrat, parois)

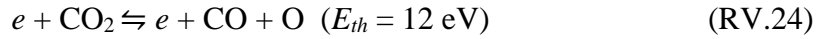
par des réactions d'addition par étape entre l'azote adsorbé N (s) et l'hydrogène H (s) en surface et les atomes de N et de H provenant du plasma [287] :



Ce mécanisme a été suggéré par Gordiets *et al.* [287] pour expliquer la forte concentration de NH₃ (> 10¹² cm⁻³) produite dans une décharge DC dont les parois sont en verre à une pression comprise entre 0.2 et 3 mbar et un mélange gazeux composé de N₂ et H₂. Compte tenu de la forte concentration de NH₃ mesurée dans notre étude (> 5 x 10¹² cm⁻³) à des pressions comparables, on peut s'attendre à ce que ce mécanisme impliquant H₂ et H en surface soit prédominant même s'il s'agit d'un plus grand réacteur dont les parois sont métalliques. Pour autant, les concentrations mesurées pour H₂ et H sont plus élevées de deux ordres de grandeur environ que celles des espèces azotées. La production de NH₃ à partir des réactions RV.19 à RV.23 ne peut donc modifier fortement les concentrations de H₂ et H (Figure V. 7 et Figure V. 8).

Une description complète des processus de surface impliquant la seule espèce NH₃ et comprenant les phénomènes d'adsorption, de désorption, de dépôt et de gravure sort du cadre de notre étude et des informations supplémentaires sur les mécanismes de surface impliqués dans la croissance de films contenant du carbone peuvent être trouvées ailleurs [288, 289].

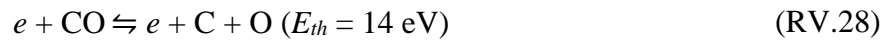
Le CO est la principale espèce contenant de l'oxygène dans le plasma et sa concentration est du même ordre de grandeur que celles de HCN et de NH₃, *i. e.* 3 x 10¹³ à 6 x 10¹³ cm⁻³ (Figure V. 14). En effet, bien que le CO₂ soit également une des espèces contenant de l'oxygène dans le plasma, il a été montré que sa concentrations, mesurée dans des conditions expérimentales similaires aux nôtres, est inférieure d'un ordre de grandeur à celle de CO [73]. Il est créé à partir de CO₂ principalement par impact électronique selon la réaction (RV.24) [290] et à partir d'une réaction endothermique avec l'hydrogène atomique selon la réaction (RV.25) [291] :



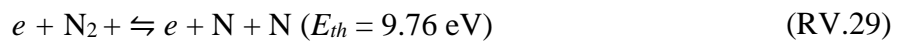
Le CO peut également être impliqué dans les réactions suivantes [291] :



Le monoxyde de carbone peut être à son tour décomposé en carbone et en oxygène atomique à des valeurs élevées de densité et de température électronique [292], comme suit :



L'azote atomique, qui est impliqué dans de nombreuses réactions évoquées ci-dessus, est produit dans le plasma principalement via le processus de dissociation par impact électronique de N₂ comme décrit par l'équation (RV.29). Ce processus nécessite une énergie très élevée de 9.76 eV [293]. A noter que toutes les réactions de dissociation par impact électronique de H₂, CH₄, CO₂ et CO nécessitent, comme pour la dissociation de N₂, des énergies de seuil supérieures à 10 eV. Celles-ci peuvent cependant s'opérer dans le réacteur Plasmodie car comme nous le verrons dans la deuxième partie de ce chapitre la configuration matricielle et les conditions opératoires utilisées permettent d'obtenir une population considérable d'électrons de haute énergie situés dans la queue de la fonction de distribution d'énergie des électrons, notamment à proximité des sources [178].



Les atomes d'oxygène peuvent alors être formés non seulement par dissociation du CO₂ et du CO (réactions RV.24 et RV.28) mais également via des réactions impliquant de l'azote comme suit :



La réaction RV.30 est une réaction endothermique qui produit du NO à partir de l'oxygène moléculaire créé à partir du CO₂ (équation RV.31). Le NO ainsi formé est engagé dans la réaction de titration des atomes d'azote (réaction RV.32) pour produire de l'oxygène atomique [294, 295]:



Comme nous l'avons vu au chapitre I, la production d'atomes d'oxygène est très importante dans le procédé de dépôt des films de DNC. En effet, l'oxygène atomique est une espèce de gravure à part entière des phases non-diamant [50] qui peut en plus conduire à la formation de radicaux hydroxyles OH, qui sont également des espèces de gravure très efficaces [53], via les réactions suivantes [296] :



L'espèce OH peut non seulement être formée dans le volume du plasma mais également au niveau des surfaces du réacteur comme suit :



Pour résumer, l'addition d'azote au mélange gazeux entraîne une augmentation de la concentration des espèces azotées dans le plasma (HCN, CN). Dans le processus de croissance MPACVD conventionnel (cavité résonnante, température de surface élevée, mélange gazeux H₂/CH₄), ces espèces favorisent la croissance des phases de carbone sp² dans les films de diamant, ce qui conduit généralement à une faible pureté des films [77] [297, 298]. Cependant, dans le cas du réacteur Plasmodie fonctionnant avec un mélange gazeux H₂/CH₄/CO₂, l'ajout d'azote peut entraîner la formation d'une quantité considérable d'oxygène atomique et de radicaux hydroxyles responsable de la gravure des phases sp². Cela pourrait expliquer l'obtention de films possédant une bonne pureté et l'augmentation de la vitesse de croissance pour une certaines gamme de taux de N₂ décrites dans la section III.3.

V.1.5. Conclusion

Dans cette partie, les effets de l'ajout d'azote au plasma H₂/CH₄/CO₂ utilisé pour la croissance de films de DNC à basse température sur la chimie du plasma et la température de gaz ont été examinés en employant la SA-IR combinée à l'OES. Cette étude s'est inscrite dans la continuité

des expériences de dépôt décrits dans la 3^{ème} partie du chapitre III montrant les effets positifs de l'ajout de l'azote sur les caractéristiques des films de DNC.

En plus des espèces carbonées comme CH₃, CH₄, C₂H₂ et CO habituellement détectées par la SA-IR dans la décharge H₂/CH₄/CO₂, des espèces azotées telles que HCN et NH₃ ont été identifiées.

Les différentes températures de gaz mesurées par la SA-IR et OES à partir des différentes espèces ont permis de vérifier l'existence de zones chaudes et froides dans le réacteur et une forte dépendance en fonction de la nature de l'espèce sondée. Il est alors difficile d'estimer une température de gaz unique qui caractériserait l'ensemble des espèces présentes dans l'enceinte du réacteur. Les températures de gaz mesurées entre 400 et 900 K en fonction des espèces ne sont pas significativement affectées par l'addition d'azote et sont comparables à celles déterminées dans des travaux antérieurs pour le mélange standard H₂/CH₄/CO₂. Ces températures ont été utilisées pour dériver les concentrations des différentes espèces détectées, qui varient entre 10¹¹ et 10¹⁵ cm⁻³.

Un taux de dissociation de 97 % a été estimé pour CH₄ et de 10 % pour H₂, ce qui montre l'efficacité de la décharge en termes de dissociation des gaz précurseurs. Rappelons que la dissociation de CH₄ produit le radical CH₃ qui constitue l'une des espèces de croissance des films de diamant et que la dissociation de H₂ engendre la formation de H qui est l'une des espèces de gravure des phases non diamant.

Le HCN est l'une des principales espèces détectées en plus de l'hydrogène moléculaire et atomique. Des densités élevées ont été également mesurées pour l'espèce CO. Celle-ci peut constituer une source importante d'oxygène atomique et de radical OH, qui peuvent jouer un rôle crucial dans le processus de croissance des films de DNC à basse température, plus particulièrement en ce qui concerne la gravure des phases non diamant. La présence d'atomes d'azote dans la phase gazeuse est de nature à favoriser la production d'oxygène atomique ce qui est favorable à l'amélioration de la pureté des films de DNC produits à basse température. L'influence de la pression et du taux d'azote sur les concentrations des espèces a été étudiée et discutée. Nous avons constaté que les concentrations de toutes les espèces stables (CO, H₂, CH₄, C₂H₂, HCN et NH₃), qui peuvent s'accumuler dans les zones froides de la décharge, augmentent avec la pression. En revanche, les concentrations des espèces dont la durée de vie est faible (H et CH₃) sont indépendantes de la pression. L'augmentation de la concentration des espèces azotées avec le taux de N₂ est accompagnée d'une diminution de la concentration des espèces hydrocarbonées en lien avec la formation de HCN. L'analyse des bilans massiques d'azote et de carbone des espèces mesurées, qui n'atteignent pas les 100%, montre clairement

que d'autres espèces contenant de l'azote et du carbone sont produites dans le plasma comme N, N_2 , NH, NH_2 et CN bien qu'aucune mesure directe n'ait été entreprise. De plus, les dépôts carbonés observés sur les parois du réacteur peuvent également affecter les bilans massiques d'azote et de carbone puisqu'ils peuvent constituer des puits ou des sources potentielles d'atomes de carbone et d'azote.

Dans les procédés de dépôt de diamant fonctionnant en cavité résonnante à haute pression et température de surface élevée en mélange H_2/CH_4 ou Ar/ H_2/CH_4 la chimie du plasma est contrôlée par la température du gaz, celle-ci étant très élevée (> 2000 K). Or, dans notre cas, dans la décharge $H_2/CH_4/CO_2$ fonctionnant à basse pression, la température du gaz caractéristique de notre procédé est faible (< 1000 K). Cela signifie que la chimie du plasma peut être majoritairement gouvernée par les électrons. Ainsi, la deuxième partie de ce chapitre sera essentiellement consacrée à la détermination des paramètres électroniques de la décharge, densité et température des électrons obtenues par sonde de Langmuir et OES, en fonction des paramètres du procédé (pression et puissance micro-onde).

V.2. Caractérisation de la décharge $H_2/CH_4/CO_2$

V.2.1. Détermination des paramètres électroniques par sonde de Langmuir

Comme évoqué précédemment, le degré de dissociation élevé des précurseurs gazeux, notamment de l'hydrogène moléculaire et du méthane pour une température de gaz relativement faible de quelques centaines de kelvins, indique que la chimie du plasma est principalement gouvernée par des processus électroniques. L'interprétation de ces processus impliquant les électrons sera facilitée par la connaissance des grandeurs caractéristiques du plasma qui sont, rappelons-le, la densité, la fonction de distribution en énergie et la température des électrons. Dans ce sens, nous avons mené une étude expérimentale de diagnostic du plasma par sonde de Langmuir en fonction de différentes conditions de pression et de puissance micro-onde, dont certaines sont utilisées pour la croissance des films de DNC. L'évolution des paramètres électroniques du plasma a été examinée en fonction de la pression et de la puissance car le couple pression-puissance joue un rôle majeur dans la génération et le maintien d'un plasma basse pression.

V.2.1.1. Conditions expérimentales étudiées

Au cours de cette étude, les mesures de sonde ont été réalisées à deux pressions de 0.25 et 0.45 mbar et à trois puissances micro-ondes de 1.2, 2, 3 kW. Ces mesures ont été effectuées suivant les deux axes du réacteur (axial et radial), à deux hauteurs différentes, une position z proche des sources micro-ondes de 4 cm et une position z éloignée des sources de 8 cm, près du porte substrat, sur une distance radiale de $\Delta r = 100$ mm, ce qui nous a permis d'obtenir les distributions spatiales des grandeurs mesurées et d'appréhender l'homogénéité radiale du plasma. Les mesures ont été faites avec une sonde mobile suivant la direction radiale avec un pas de 5 mm. La distance r représente le déplacement de la sonde suivant la diagonale de la matrice de 16 sources micro-ondes, la distance entre deux sources est de 56.7 mm et $r = 0$ cm correspond à la position de la sonde au centre de la première source (Figure V. 19).

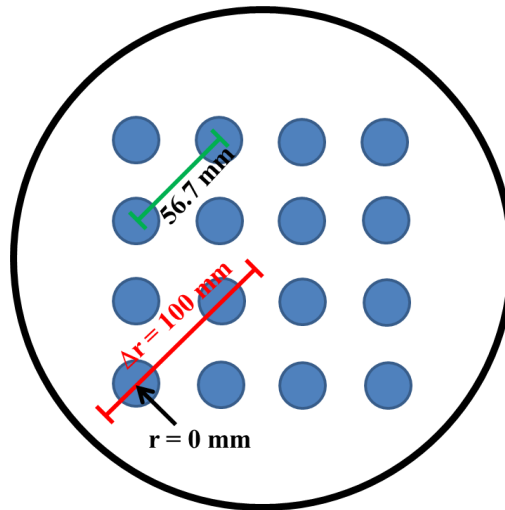


Figure V. 19 : Schéma décrivant le parcours de la sonde lors des différentes acquisitions

V.2.1.2. Mesures à 4 cm des sources micro-ondes

V.2.1.2.1. Influence de la pression

V.2.1.2.1.1. Sur la FPÉE

Pour comprendre les effets de la pression et de la puissance micro-onde sur les grandeurs du plasma, il est intéressant de voir l'influence de ces deux paramètres sur la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE). En effet, cette fonction permet d'établir un lien entre la densité et l'énergie cinétique d'une population électronique donnée, et permet une analyse qualitative des processus engendrés par les collisions électron-lourd. En examinant les changements de la FDEE en fonction des conditions opératoires, il est possible de constater

l'impact sur un mécanisme donné en observant simplement la densité des électrons ayant une énergie nécessaire à sa production.

La Figure V. 20 montre l'effet du changement de la pression de travail sur les FPEE mesurées à 4 cm des sources. Pour rappel, la FPEE est déterminée à partir du rapport de la FDEE et de la racine carrée de l'énergie cinétique des électrons (paragraphe IV.3.3). Ces mesures ont été effectuées à une position radiale r de 50 mm, c'est-à-dire entre deux sources, et à une position axiale z de 4 cm. La pression varie entre 0.25 mbar (limite inférieure de maintien du plasma) et 0.45 mbar. La puissance micro-onde injectée est maintenue constante et égale à 3 kW.

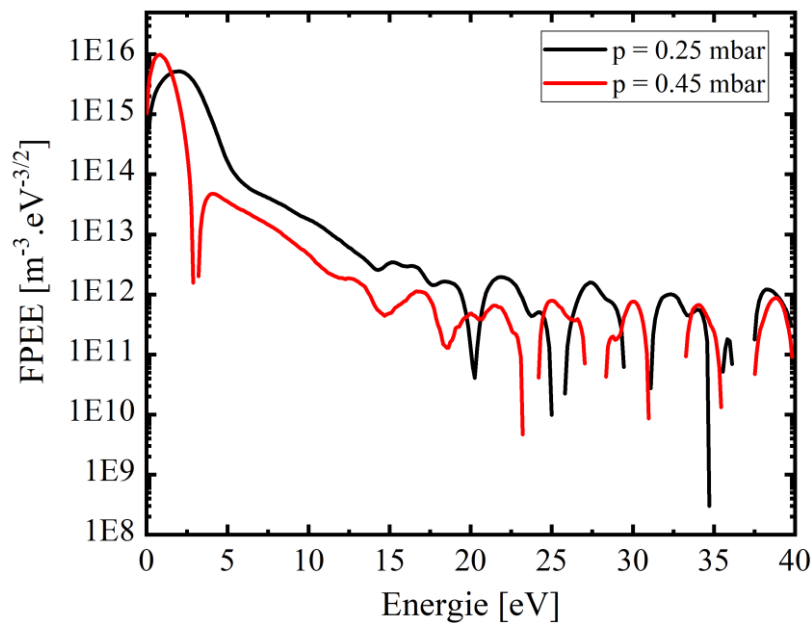


Figure V. 20 : fonctions de probabilité en énergie des électrons FPEE à une pression de 0.25 et 0.45 mbar mesurées à $z = 4$ cm et à $r = 50$ mm pour une puissance micro-onde de 3 kW

Les FPEE mesurées ne sont pas maxwelliennes : on distingue deux pentes sur les distributions, ce qui signifie qu'il y a 2 populations d'électrons caractérisées par deux températures et deux densités différentes, et ce pour les deux pressions étudiées. Ainsi, les deux FPEE prennent la forme d'une bi-maxwellienne. La pente à basse énergie correspond à une température moins élevée que la pente à haute énergie, autrement dit, la population des électrons les moins énergétiques possède une température moins élevée que les électrons les plus énergétiques. La FPEE est donc caractérisée par des électrons « froids » et des électrons « chauds ».

Cette forme est souvent obtenue dans les plasmas basse pression.

Quand la pression augmente, la FPEE se décale vers les plus basses énergies et diminue en amplitude, ce qui laisse présager à la fois une décroissance de la température et de la densité des deux populations d'électrons.

V.2.1.2.1.2. Sur la température électronique

L'influence de la pression sur les FPEE mesurées se répercute directement sur la température électronique. Les Figure V. 21a et Figure V. 21b montrent l'évolution radiale de la température des électrons chauds ($T_{e(c)}$) et froids ($T_{e(f)}$) et de la température électronique effective (T_{eff}), respectivement, à des pressions de 0.25 et 0.45 mbar pour une puissance micro-onde de 3kW. La position des deux sources est indiquée sur la Figure V. 21b.

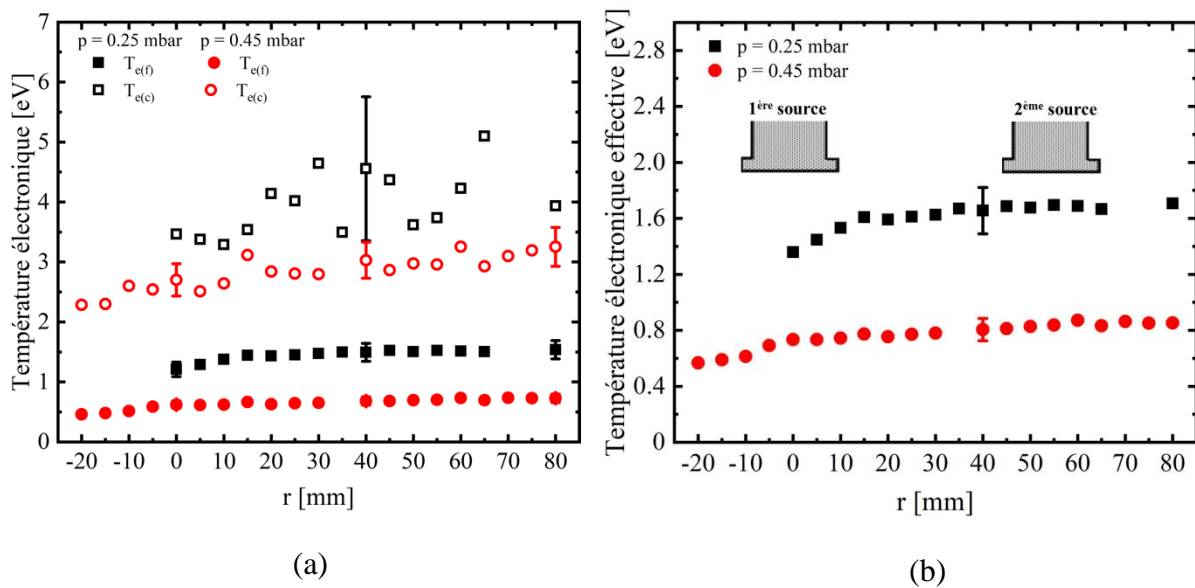


Figure V. 21 : Variation radiale à des pressions de 0.25 et 0.45 mbar et à $z = 4$ cm pour une puissance micro-onde de 3kW de : (a) la température des électrons chauds et froids, (b) de la température électronique effective

Les erreurs sur les mesures de température sont de $\pm 10\%$. Certaines valeurs de température n'ont pas pu être déterminées car les caractéristiques $I_s(V_s)$ correspondantes n'étaient pas exploitables, notamment quand on s'éloigne des sources.

Les températures des électrons froids et chauds présentées dans la Figure V. 21a montrent un profil relativement homogène pour une distance radiale r comprise entre 0 et 80 mm et une très légère diminution quand on s'éloigne de la décharge pour se rapprocher de la paroi (r compris entre -20 et 5 mm), excepté à une pression de 0.25 mbar, où le profil radial de $T_{e(c)}$ présente une dispersion des valeurs relativement importante. A 0.25 mbar, les valeurs moyennes de $T_{e(c)}$ et de $T_{e(f)}$, prises sur une distance r comprise entre 0 et 80 mm, sont de 4 et 1.5 eV, respectivement et à 0.45 mbar, elles valent 2.9 et 0.7 eV, respectivement.

Les deux températures $T_{e(c)}$ et $T_{e(f)}$ décroissent donc quand la pression augmente de 0.25 à 0.45 mbar. Cette diminution est liée au fait que l'augmentation de la pression s'accompagne de l'accroissement de la fréquence des collisions électrons-neutres, ce qui engendre des pertes en énergie des électrons plus importantes. Cela confirme bien les observations faites sur les FPEE obtenues (Figure V. 20) où la perte d'énergie des électrons se traduit par un décalage de la FPEE vers les plus basses énergies quand la pression augmente.

Nous remarquons également que l'écart entre $T_{e(c)}$ et $T_{e(f)}$ diminue légèrement quand la pression augmente, *i.e.* il est de 2.5 eV à 0.25 mbar et de 2.2 eV à 0.45 mbar.

Comme pour $T_{e(c)}$ et $T_{e(f)}$, la température T_{eff} est relativement homogène pour une distance radiale r comprise entre 0 et 80 mm et diminue quand on s'éloigne de la décharge (r compris entre -20 et 5 mm) (Figure V. 21b), et ce pour les deux pressions étudiées. L'uniformité de T_{eff} est approximativement de 9 % sur les 8 cm sondés pour les deux pressions.

La température électronique effective, moyennée sur une distance radiale comprise entre 0 et 80 mm, décroît d'un facteur 2, de 1.6 à 0.8 eV, quand la pression augmente de 0.25 mbar à 0.45 mbar.

En comparant les deux figures, nous pouvons constater que, pour une pression donnée, les valeurs de la température électronique effective déterminée à partir de l'intégrale de la FPEE sont proches de celles de la température des électrons froids. Cela indique que la population des électrons froids est prépondérante comme nous le vérifierons par la suite.

V.2.1.2.1.3. Sur la densité électronique

Les Figure V. 22a et Figure V. 22b présentent l'évolution radiale de la densité des électrons chauds ($N_{e(c)}$) et froids ($N_{e(f)}$) et de la densité électronique globale (N_e), respectivement, à des pressions de 0.25 et 0.45 mbar pour une puissance micro-onde de 3kW.

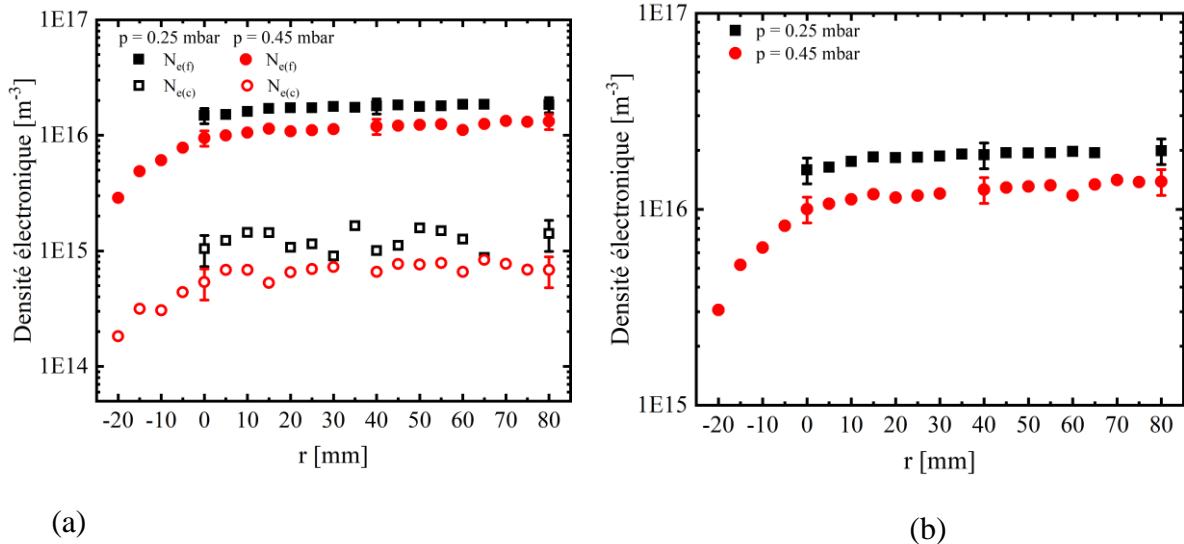


Figure V. 22 : Variation radiale à des pressions de 0.25 et 0.45 mbar et à $z = 4$ cm pour une puissance micro-onde de 3kW de : (a) la densité des électrons chauds et froids, (b) de la densité électronique globale

Sur la Figure V. 22a, nous obtenons une tendance en fonction de la position r similaire à celle décrite pour les températures électroniques présentées dans la Figure V. 21a. En effet, les densités des électrons chauds et froids sont constantes entre 0 et 80 mm et décroissent légèrement entre -20 et 5 mm. A 0.25 mbar, les valeurs moyennes de $N_{e(f)}$ et $N_{e(c)}$ entre 0 et 80 mm sont 1.7×10^{16} et $1.2 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$, respectivement. A 0.45 mbar, $N_{e(f)}$ et $N_{e(c)}$ augmentent de 3×10^{15} et $1.8 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ à 1×10^{16} et à $5.4 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$, respectivement, lorsque r varie de -20 à 0 mm puis se stabilisent jusqu'à 80 mm autour de 1.2×10^{16} et de $7 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$, respectivement.

Les densités des électrons chauds et froids décroissent donc en s'éloignant de la zone de génération du plasma, c'est-à-dire en se rapprochant de la paroi. Cela résulte de la diminution de la température électronique quand on s'éloigne de la zone plasma qui conduit à des collisions électrons-neutres moins efficaces en termes d'ionisation. On a à faire dans ce cas à un plasma de diffusion où la perte des particules chargées (essentiellement vers les parois) par recombinaison devient plus importante que la création.

Quelle que soit la pression dans la décharge, la densité des électrons froids est supérieure d'un ordre de grandeur à la densité des électrons chauds. Ces résultats confirment l'hypothèse émise lors de l'interprétation des courbes de températures qui stipulait que T_{eff} est proche de $T_{e(f)}$ car les électrons froids sont largement majoritaires dans la décharge.

Sur la Figure V. 22a, on voit que $N_{e(c)}$ et $N_{e(f)}$ diminuent légèrement quand la pression augmente. Cette légère diminution peut être expliquée par une réduction de la longueur de diffusion du

plasma lorsque la pression augmente. En effet, lorsque la pression augmente, le libre parcours moyen des électrons diminue du fait du nombre de collisions qui augmente avec les espèces neutres. Consécutivement, l'énergie des électrons diminue, les collisions ionisantes sont moins importantes et la recombinaison en volume devient plus importante, ce qui entraîne une diminution de la longueur du plasma.

La densité électronique globale (Figure V. 22b) présente également un profil homogène en fonction de la position radiale pour $r > 0$ mm et diminue de 1.8×10^{16} à $1.2 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ quand la pression augmente de 0.25 à 0.45 mbar.

V.2.1.2.1.4. Sur les potentiels

La Figure V. 23 montre l'évolution radiale du potentiel plasma (V_p) et du potentiel flottant (V_f) mesurés à des pressions de 0.25 et 0.45 mbar pour une puissance micro-onde de 3kW. Pour rappel, le porte substrat est au potentiel flottant et l'ensemble des parois de l'enceinte est à la masse.

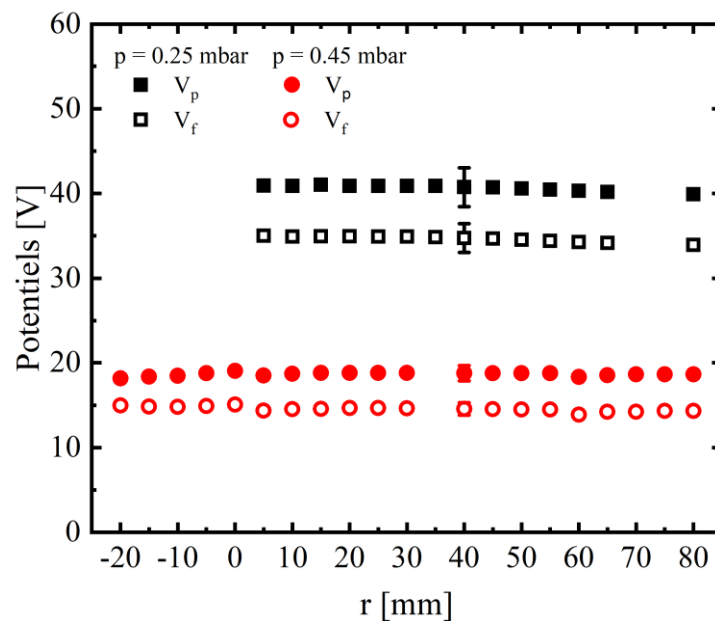


Figure V. 23 : Variation radiale des potentiels V_p et V_f à des pressions de 0.25 et 0.45 mbar mesurés à $z = 4$ cm pour une puissance micro-onde de 3Kw

Nous pouvons clairement voir que les deux potentiels V_p et V_f sont constants suivant la position radiale (de -20 jusqu'à 80 mm), et ce pour les deux pressions étudiées. Cela montre à nouveau la bonne uniformité radiale de la décharge. Quand la pression augmente de 0.25 à 0.45 mbar, les deux potentiels V_p et V_f diminuent de 41 à 19 V et de 34 à 14 V, respectivement. Cette

diminution est liée au fait que les potentiels s'ajustent pour réguler le flux de particules vers les parois quand la pression augmente (réduction des pertes par diffusion). Nous constatons également que l'augmentation de la pression n'affecte pas considérablement l'écart qui existe entre les deux potentiels. Ainsi, pour les deux pressions de 0.25 et 0.45 mbar, l'écart entre les deux potentiels est de 22 et 20 V, respectivement.

Un résultat très important démontré dans cette partie est que les températures et les densités électroniques, de même que les potentiels, sont globalement constants au sein de la décharge, notamment entre deux sources micro-ondes, et ce alors que nous sommes relativement proches des sources micro-ondes (4 cm) et que nous sondons la diagonale de la matrice suivant laquelle la distance entre les sources et la plus grande. Si les électrons gouvernent bel et bien majoritairement la cinétique du plasma, cette homogénéité est essentielle dans l'idée d'obtenir des films de diamant radialement homogènes sur une dizaine de centimètres. Cela met en exergue l'intérêt des plasmas micro-ondes distribués pour revêtir uniformément de très larges surfaces.

V.2.1.2.2. Influence de la puissance micro-onde

V.2.1.2.2.1. Sur la FPEE

La Figure V. 24 montre l'effet du changement de la puissance micro-onde sur les FPEE mesurées à 4 cm des sources pour une pression de 0.25 mbar et à une position $r = 50$ mm.

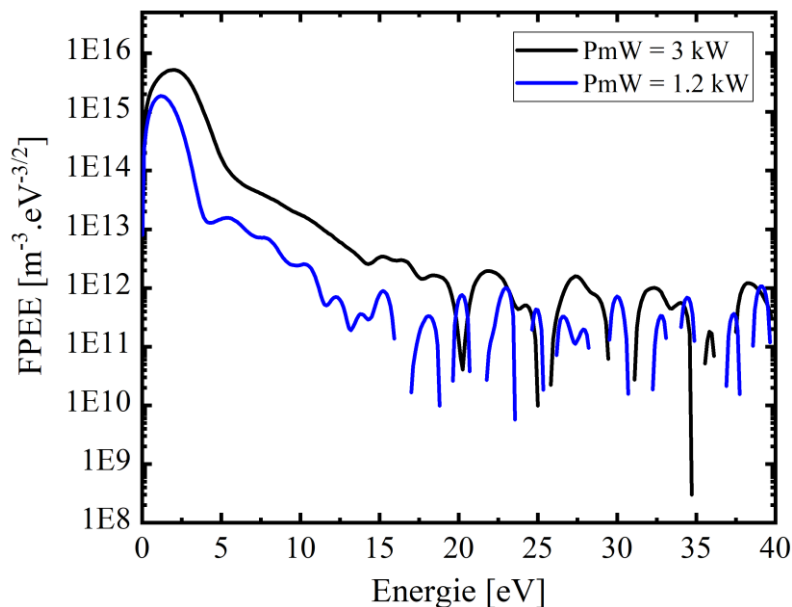


Figure V. 24 : fonctions de probabilité en énergie des électrons FPEE à des puissances de 1.2 et 3 kW mesurées à $z = 4$ cm et à $r = 50$ mm pour une pression de 0.25 mbar

Quand la puissance micro-onde augmente de 1.2 à 3 kW, la FPÉE, qui est toujours une bi-maxwellienne, se déplace vers les plus hautes énergies et son amplitude augmente, ce qui indique à la fois une augmentation de la température et de la densité des électrons. Nous remarquons également qu'à une puissance micro-onde de 1.2 kW, la deuxième partie de la FPÉE associée à la population des électrons chauds est relativement bruitée, ce qui peut induire des erreurs importantes dans la détermination des valeurs de température et de densité des électrons chauds.

V.2.1.2.2.2. Sur la température électronique

Les Figure V. 25a et Figure V. 25b montrent l'évolution radiale de la température $T_{e(c)}$ et $T_{e(f)}$ et de T_{eff} , respectivement, à 4 cm des sources et à des puissances micro-ondes injectées de 1.2, 2 et 3 kW pour une pression de 0.25 mbar.

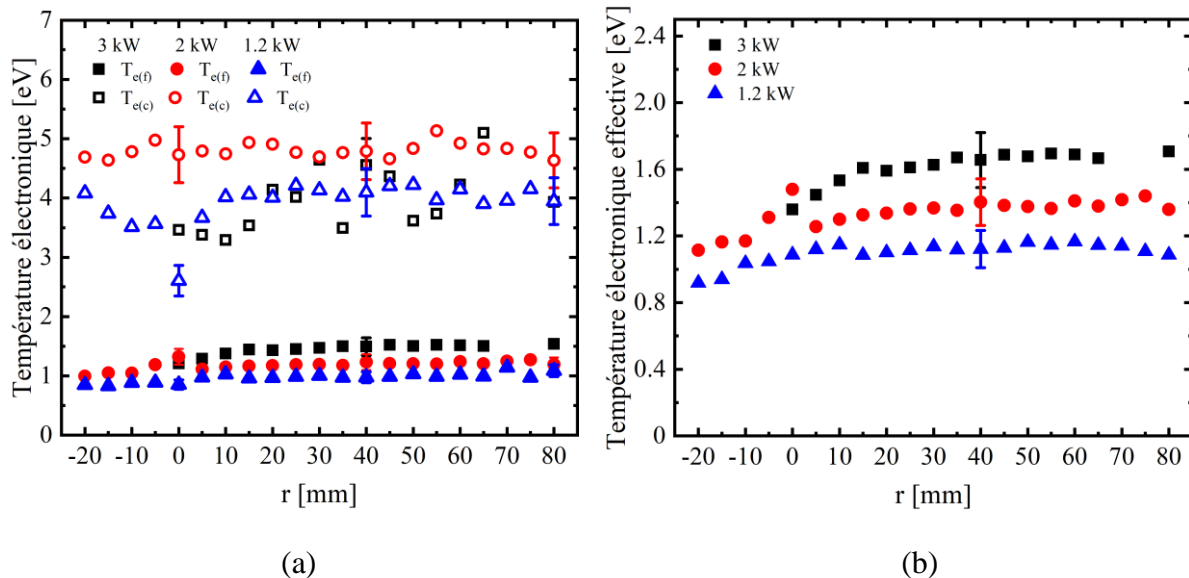


Figure V. 25 : Variation radiale à des puissances de 1.2, 2 et 3 kW et à $z = 4$ cm pour une pression de 0.25 mbar de : (a) la température des électrons chauds et froids, (b) de la température électronique effective

On constate à nouveau sur la Figure V. 25a l'homogénéité de $T_{e(c)}$ et de $T_{e(f)}$ pour une distance radiale comprise entre 0 et 80 mm et une légère diminution quand on se rapproche de la paroi pour une distance radiale comprise entre -20 et 0 mm, et ce quelle que soit la puissance micro-onde, sauf pour $T_{e(c)}$ dont les profils montrent une dispersion des valeurs importantes pour les raisons évoquées dans la section précédente.

Nous remarquons que $T_{e(f)}$ augmente sensiblement avec la puissance micro-onde de 1 à 1.4 eV, alors qu'il est difficile de voir une tendance nette, compte tenu des incertitudes pour $T_{e(c)}$ dont les valeurs oscillent entre 3 et 5 eV.

La température électronique effective (Figure V. 25b) reste relativement homogène dans la décharge, quelle que soit la puissance micro-onde étudiée. Nous constatons également une légère augmentation de T_{eff} de 1.1 à 1.6 eV quand la puissance micro-onde augmente de 1.2 à 3 kW. Cette variation inclut à la fois l'évolution de la température des électrons froids et celle des chauds. Comme précédemment, T_{eff} est proche de $T_{e(f)}$ ce qui présage d'une prédominance de la population des électrons froids par rapport aux électrons chauds. La légère augmentation de T_{eff} avec la puissance micro-onde est directement représentative de l'accroissement de la puissance moyenne transférée aux électrons par le champ électrique hyperfréquence qui « chauffe » les électrons et augmente leur énergie cinétique moyenne. Cela indique également que le couplage onde-plasma est efficace. Toutefois, cette augmentation de la température électronique est relativement limitée et l'on peut s'attendre à un accroissement simultané du nombre d'électrons avec la puissance micro-onde.

V.2.1.2.2.3. Sur la densité électronique

Les Figure V. 26a et V. 26b présentent l'évolution radiale de la densité $N_{e(c)}$ et $N_{e(f)}$ et de N_e , respectivement, à 4 cm des sources et à des puissances micro-ondes injectées de 1.2, 2 et 3 kW pour une pression de 0.25 mbar

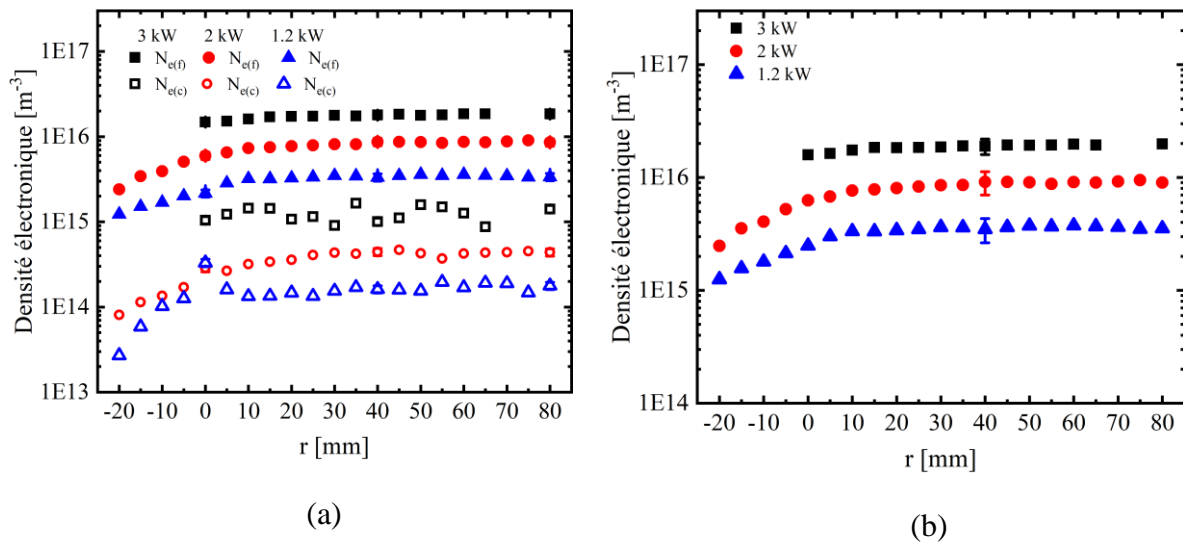


Figure V. 26 : Variation radiale à des puissances de 1.2, 2 et 3 kW et à $z = 4$ cm pour une pression de 0.25 mbar de : (a) la densité des électrons chauds et froids, (b) de la densité électronique globale

Les profils de densité des électrons chauds et froids (Figure V. 26a) sont tous globalement constants entre 0 et 80 mm, ce qui montre une bonne homogénéité du plasma quelle que soit la

puissance micro-onde et décroissent sensiblement en allant du centre de la première source ($r = 0$ mm) vers la paroi. Les deux densités $N_{e(c)}$ et $N_{e(f)}$ augmentent d'environ un ordre de grandeur avec la puissance micro-onde. Ainsi, à une distance radiale comprise entre 0 et 80 mm, $N_{e(f)}$ augmente de 3.3×10^{15} à $1.7 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ et $N_{e(c)}$ augmente de 1.7×10^{14} à $1.2 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ quand la puissance micro-onde varie de 1.2 à 3 kW. Quelle que soit la puissance micro-onde, la différence entre la densité des électrons chauds et des électrons froids est d'un ordre de grandeur, cette dernière population étant la plus élevée comme attendu.

Une évolution similaire est observée pour les valeurs de N_e (Figure V. 26b) moyennées sur une distance radiale comprise entre 0 et 80 mm, avec un accroissement d'un ordre de grandeur environ, de 3.5×10^{15} à $1.8 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$, quand la puissance micro-onde évolue de de 1.2 à 3 kW. L'augmentation de la puissance micro-onde se traduit donc par une augmentation importante de la densité électronique en raison d'une augmentation des températures électroniques qui favorisent l'ionisation des espèces au cours des collisions avec les électrons.

Il est important de noter que le maximum de la densité électronique obtenue à 4 cm des sources dans les conditions étudiées (0.25 mbar, 3 kW), de $1.8 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$, est proche de la densité critique à 2.45 GHz $n_c = 7.6 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$. On peut donc supposer que la densité critique est atteinte, voire largement dépassée, au voisinage des sources micro-ondes. C'est précisément l'intérêt et le principe de fonctionnement des plasmas générés avec des applicateurs micro-ondes. En effet, le champ électrique qui pénètre dans le réacteur est si intense à l'extrémité des sources micro-ondes qu'il provoque une très forte ionisation et des densités électroniques supérieures à la densité critique. Cela présente deux avantages : *i*) la génération d'un plasma très dense au voisinage des antennes, caractérisé par une densité et une température électronique élevées qui vont contribuer activement à la chimie du plasma [178]; *ii*) l'écrantage de l'onde électromagnétique qui ne peut pas pénétrer profondément dans l'enceinte du réacteur qui consécutivement ne nécessite pas d'être une cavité résonnante dont les dimensions et la géométrie sont généralement complexes si l'on souhaite optimiser la forme du plasma obtenu.

V.2.1.2.2.4. Sur les potentiels

La Figure V. 27 montre l'évolution radiale du potentiel V_p et du potentiel V_f mesurés à 4 cm des sources et à des puissances micro-ondes injectées de 1.2, 2 et 3 kW pour une pression de 0.25 mbar.

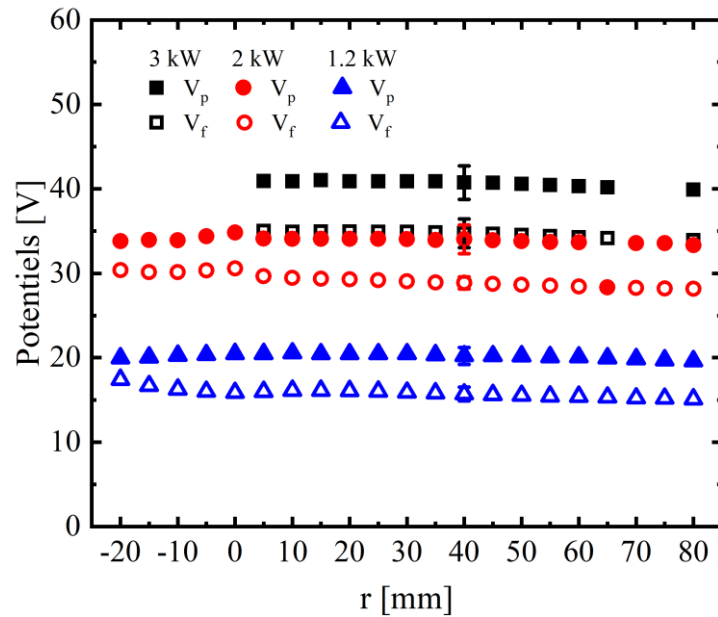


Figure V. 27 : Variation radiale des potentiels V_p et V_f à des puissances de 1.2, 2 et 3 kW mesurés à $z = 4$ cm pour une pression de 0.25 mbar.

Nous obtenons toujours des profils radiaux très homogènes pour les deux potentiels, quelle que soit la puissance micro-onde injectée. Quand la puissance micro-onde augmente de 1.2 à 3 kW, les deux potentiels V_p et V_f augmentent de 20 à 41 V et de 16 à 34 V, respectivement. Comme en fonction de la pression, l'écart entre les deux potentiels ne varie significativement pas avec la puissance micro-onde et reste dans l'intervalle 4 à 7 V.

L'augmentation du potentiel V_f avec l'augmentation de la puissance peut être expliquée par un chauffage local plus important dû à une plus forte amplitude du champ électrique. Ceci entraîne des pertes locales plus importantes (pertes d'électrons chauds de la queue de la FDEE plus importantes) et le potentiel V_f s'ajuste en conséquence vers des valeurs de plus en plus élevées avec l'augmentation de la puissance.

V.2.1.2.3. Comparaison avec d'autres travaux

V.2.1.2.3.1. Réacteur à plasma distribué à cavité non-résonnante

Les résultats que nous avons obtenus à 4 cm des sources micro-ondes sont cohérents avec ceux reportés par Rayar *et al.* [264] dans le cas d'un plasma composé de H_2 seulement fonctionnant à quelques dixièmes de millibars dans un réacteur DAA possédant le même type de sources micro-ondes que le nôtre. Dans cette étude, les variations de la température et de la densité électronique ainsi que les potentiels plasma et flottant ont été mesurés en fonction de la pression et de la puissance micro-onde. Les pressions étudiées varient entre 0.2 à 0.5 mbar et les puissances micro-ondes entre 900 et 1400 W. Il convient de souligner que le réacteur DAA étudié par Rayar est composé de 12 (matrice 4x3) sources élémentaires, alors que le réacteur

DAA considéré ici est formé de 16 sources (matrice 4×4). De plus, les mesures ont été réalisées à 2 cm des sources contrairement à notre cas où les mesures ont été faites plus loin à 4 cm.

La température électronique a été déterminée à partir de la pente du tracé du logarithme du courant électronique en considérant que la FDEE est une fonction maxwellienne et la densité électronique, à partir du courant ionique en utilisant le critère de Böhm. Les auteurs notent que dans une plage de pression allant de 0.2 à 0.4 mbar, T_e est indépendante de la puissance micro-onde et augmente de 1 à 1.2 eV avec la pression. En revanche, à une pression de 0.5 mbar T_e augmente légèrement de 0.75 à 1.2 eV avec la puissance micro-onde. Ils montrent également que la densité électronique augmente avec la puissance micro-onde de 0.5×10^{17} à $4 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ et que les potentiels V_p et V_f augmentent avec la pression et la puissance et varient entre 13 et 43 V.

En gardant à l'esprit que l'étude de Rayar *et al.* a été menée pour une puissance micro-onde variant de 75 W à 117 W par source, alors que notre étude a été réalisée pour des puissances micro-ondes de 75 à 187.5 W par source, nous constatons une cohérence en ce qui concerne les valeurs de température électronique et les valeurs des potentiels obtenues au cours de ces investigations, comparativement aux valeurs déterminées par nos soins. En revanche, les densités électroniques mesurées par Rayar *et al.* sont supérieures d'un ordre de grandeur. Cela peut être dû à la position axiale des mesures, puisque Rayar *et al.* sont beaucoup plus proches des sources. On peut alors faire l'hypothèse d'un très fort gradient de densité électronique sur au minimum quelques centimètres au voisinage des sources. Par ailleurs, les valeurs de densité mesurées par Rayar *et al.* sont supérieures à la valeur de densité critique, ce qui confirme que des densités très élevées peuvent être atteintes proche des sources.

En ce qui concerne les tendances en fonction de la pression et de la puissance micro-onde, celles des deux potentiels sont comparables alors que celle de la température électronique est complètement différente, ce qui peut être dû à la gamme de puissance utilisée.

V.2.1.2.3.2. Réacteur à antennes linéaires à cavité non-résonnante

Les résultats obtenus dans cette étude semblent également cohérents avec ceux obtenus par Kim *et al.* [65] dans un réacteur MPACVD qui dispose de 8 antennes linéaires coaxiales dédié à la croissance des films de DNC basse température. En effet, une densité et une température électronique de 10^{17} m^{-3} et de 1.5 eV ont été mesurées à 15 cm des sources par sonde de Langmuir dans un plasma H₂ à une puissance micro-onde de 5 kW et à une pression de 0.1 mbar. La densité électronique estimée dans le réacteur Plasmodie est toutefois inférieure d'un

ordre de grandeur à celle obtenue dans le réacteur étudié par Kim *et al.*. La diminution de la densité peut être liée à la faible puissance micro-onde de 187.5 W par source utilisée dans le réacteur par rapport à la puissance de 600 W par source utilisée dans le réacteur à antenne linéaire.

V.2.1.2.3.3. Réacteur à cavité résonnante

Dans le réacteur métallique à cavité résonnante dédié à la croissance des films de DPC fonctionnant dans des conditions haute pression/haute puissance, la température des électrons a été estimée par OES à environ 1 eV et la densité électronique a été déterminée par interférométrie micro-onde à $9 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ au centre du plasma. Ces mesures ont été obtenues dans un plasma H₂/CH₄ à une pression de 200 mbar et à une puissance de 3000 W. La densité électronique estimée dans le réacteur Plasmodie est inférieure de deux ordres de grandeur à celle obtenue dans le réacteur métallique. La diminution de la densité peut être liée à la faible pression de travail (0.25-0.55 mbar) utilisée comparant à la pression de 200 mbar utilisée dans le réacteur métallique.

V.2.1.3. Mesures à 8 cm des sources micro-onde

V.2.1.3.1. Influence de la pression

V.2.1.3.1.1. Sur la température électronique

Les Figure V. 28a et Figure V. 28b montrent l'évolution radiale de la température $T_{e(c)}$ et $T_{e(f)}$ et de T_{eff} , respectivement, à 8 cm des sources et à des pressions de 0.25 et 0.45 mbar pour une puissance micro-onde de 3kW.

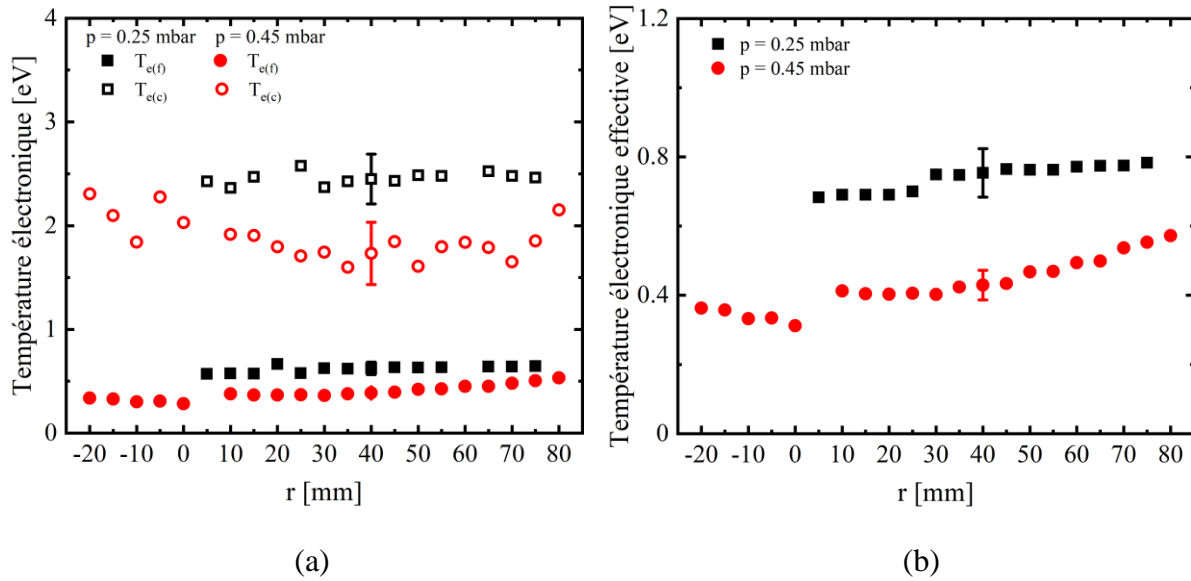


Figure V. 28 : Variation radiale à des pressions de 0.25 et 0.45 mbar et à $z = 8$ cm pour une puissance de 3kW de : (a) la température des électrons chauds et froids, (b) de la température électronique effective

Nous pouvons clairement voir que les profils de température restent relativement homogènes tout au long de la distance radiale, comme observé à 4 cm des sources.

Comme à 4 cm des sources, $T_{e(c)}$, $T_{e(f)}$ et T_{eff} décroissent quand la pression augmente. Nous remarquons cependant que l'augmentation de la pression implique une plus grande décroissance de $T_{e(c)}$ que celle de $T_{e(f)}$ et de T_{eff} . En effet, $T_{e(c)}$ décroît de 2.5 à 1.8 eV, tandis que $T_{e(f)}$ et T_{eff} décroissent de 0.6 à 0.4 eV et de 0.7 à 0.5 eV, respectivement.

L'écart entre $T_{e(c)}$ et $T_{e(f)}$ diminue donc quand la pression augmente. En effet, à une pression de 0.25 mbar, l'écart entre $T_{e(c)}$ et $T_{e(f)}$ est de 1.9 eV alors qu'à 0.45 mbar, l'écart est de 1.4 eV.

Afin de mettre en évidence les variations axiales de températures, nous avons comparé les températures obtenues près des sources micro-ondes (à 4 cm) à celles obtenues loin des sources (à 8 cm). Celles-ci sont données également en fonction de la pression et regroupées dans le Tableau V. 1.

Tableau V. 1 : Comparaison entre les températures $T_{e(c)}$, $T_{e(f)}$ et T_{eff} en fonction de la pression, à une puissance micro-onde de 3 kW pour les deux positions 4 et 8 cm des sources

| Pression [mbar]/Position z [cm] | 4 | | | 8 | | |
|---------------------------------|------------|------------|-----------|------------|------------|-----------|
| | $T_{e(c)}$ | $T_{e(f)}$ | T_{eff} | $T_{e(c)}$ | $T_{e(f)}$ | T_{eff} |
| 0.25 | 4 | 1.5 | 1.6 | 2.5 | 0.6 | 0.7 |
| 0.45 | 2.9 | 0.7 | 0.8 | 1.8 | 0.4 | 0.5 |

Pour une pression donnée, $T_{e(c)}$, $T_{e(f)}$ et T_{eff} diminuent quand la position z augmente de 4 à 8 cm, c'est à dire quand on double la distance aux sources. Nous constatons également que l'effet de la pression sur les températures est plus prononcé à 4 qu'à 8 cm des sources micro-onde. En effet, près des sources micro-onde, les 3 températures diminuent d'un facteur 2 quand la pression augmente, tandis que quand on s'éloigne des sources elles diminuent de seulement de 30 %.

V.2.1.3.1.2. Sur la densité électronique

Les Figure V. 29a et Figure V. 29b présentent l'évolution radiale de la densité $N_{e(c)}$ et $N_{e(f)}$ et de N_e , respectivement, à 8 cm des sources et à des pressions de 0.25 et 0.45 mbar pour une puissance micro-onde de 3kW.

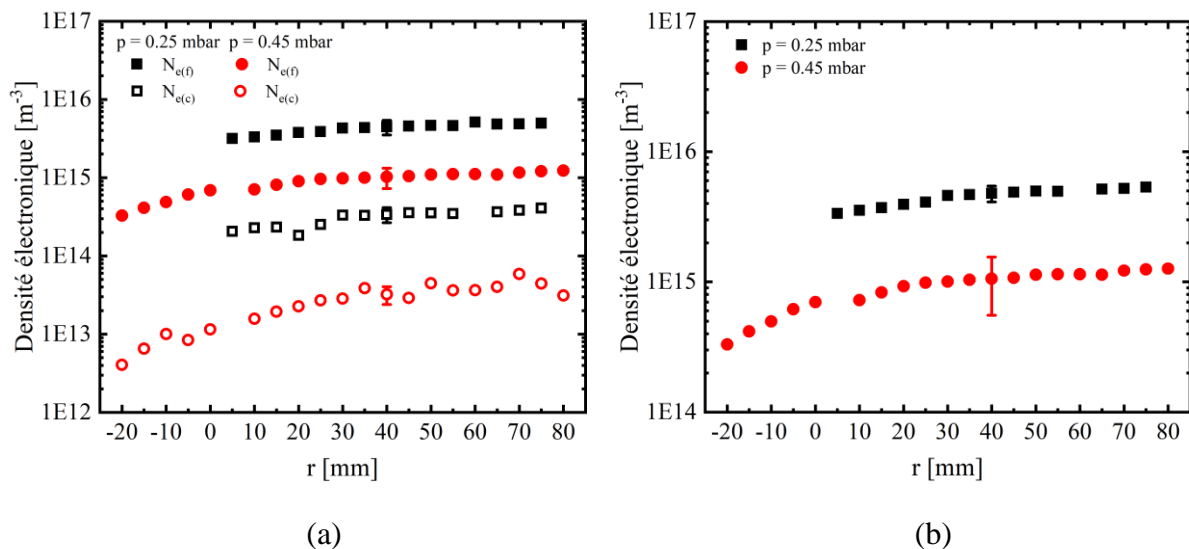


Figure V. 29 : Variation radiale à des pressions de 0.25 et 0.45 mbar et à $z = 8$ cm pour une puissance de 3kW de : (a) la densité des électrons chauds et froids, (b) de la densité électronique globale

Nous pouvons clairement voir que l'évolution des différentes densités en fonction de la distance radiale suit la même tendance que celle obtenue à 4 cm des sources. En effet, $N_{e(c)}$, $N_{e(f)}$ et N_e augmentent quand la distance r varie de -20 à 0 mm puis restent relativement constante jusqu'à $r = 80$ mm. Nous obtenons donc une bonne homogénéité des profils entre deux sources, comparables à celle décrite à 4 cm des sources.

Comme pour les températures, l'effet de la pression est plus important sur $N_{e(c)}$ que sur $N_{e(f)}$ et sur N_e . En effet, $N_{e(c)}$ décroît d'un ordre de grandeur, de 3×10^{14} à $3.2 \times 10^{13} \text{ m}^{-3}$, quand la pression augmente, tandis que $N_{e(f)}$ et N_e décroissent de 4.3×10^{15} à $1 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ et de 4.5×10^{15} à $1 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$, respectivement.

Le Tableau V. 2 montre une comparaison entre les densités $N_{e(c)}$, $N_{e(f)}$ et N_e en fonction de la pression obtenues à 4 cm et 8 cm des sources micro-onde.

Tableau V. 2 : Comparaison entre les densités $N_{e(c)}$, $N_{e(f)}$ et N_e en fonction de la pression, à une puissance micro-onde de 3 kW pour les deux positions 4 et 8 cm des sources micro-onde

| Pression [mbar] /Position z [cm] | 4 | | | 8 | | |
|-------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Densités [m^{-3}] | $N_{e(c)}$ | $N_{e(f)}$ | N_e | $N_{e(c)}$ | $N_{e(f)}$ | N_e |
| 0.25 | 1.2×10^{15} | 1.7×10^{16} | 1.8×10^{16} | 3×10^{14} | 4.3×10^{15} | 4.5×10^{15} |
| 0.45 | 7×10^{14} | 1.2×10^{16} | 1.3×10^{16} | 3.2×10^{13} | 1×10^{15} | 1×10^{15} |

Comme pour les températures, pour une pression donnée, $N_{e(c)}$, $N_{e(f)}$ et N_e décroissent quand on double la distance aux sources micro-ondes. Contrairement à $T_{e(c)}$, l'augmentation de la pression entraîne une plus grande diminution de la densité des électrons chauds à 8 qu'à 4 cm des sources micro-onde. En effet, quand on s'éloigne des sources, $N_{e(c)}$ diminue d'un ordre de grandeur quand la pression augmente, alors qu'à 4 cm des sources, $N_{e(c)}$ diminue de 40 % seulement.

V.2.1.3.1.3. Discussion

Les variations observées pour les températures et densités électroniques en fonction de la position axiale et de la pression permettent de dresser quelques hypothèses quant à l'origine des électrons froids et chauds au sein de la décharge. En effet, nous pouvons résumer nos observations de la manière suivante :

- A 4 cm, l'augmentation de la pression engendre une forte baisse de $T_{e(c)}$ et $T_{e(f)}$ mais une diminution relativement faible de $N_{e(c)}$ et $N_{e(f)}$
- A 8 cm, l'augmentation de la pression engendre une baisse de $T_{e(c)}$ mais un très faible changement de $T_{e(f)}$. La densité $N_{e(c)}$ décroît d'un ordre de grandeur alors que la diminution de $N_{e(f)}$ est beaucoup moins sensible.

On peut alors supposer que les électrons chauds sont formés au voisinage des sources micro-ondes, là où le plasma est très dense, et diffusent ensuite au sein de la décharge, notamment vers le substrat. Pour une pression donnée, leur température $T_{e(c)}$ décroît en s'éloignant des sources et donc de leur zone de création, de même que leur densité $N_{e(c)}$. Quelle que soit la position (4 ou 8 cm), une augmentation de la pression engendre une chute importante de $T_{e(c)}$ et $N_{e(c)}$ en raison de l'augmentation des collisions avec les neutres et des pertes d'énergie et recombinaisons subséquentes.

Les électrons froids semblent quant à eux être majoritairement formés « sur place », probablement par l'ionisation résultant des collisions entre les électrons chauds et les neutres. Leur densité est peu, voire pas, affectée par la pression pour les deux positions axiales considérées ce qui semble confirmer qu'ils ne proviennent pas de la diffusion. Leur température varie par ailleurs très peu à 8 cm quand la pression augmente, contrairement à celle des électrons chauds, ce qui montre qu'ils ne participent pas activement à la chimie de la décharge.

V.2.1.3.1.4. Sur les potentiels

La Figure V. 30 montre l'évolution radiale du potentiel V_p et du potentiel V_f mesurés à 8 cm des sources micro-ondes et à des pressions de 0.25 et 0.45 mbar pour une puissance micro-onde de 3kW.

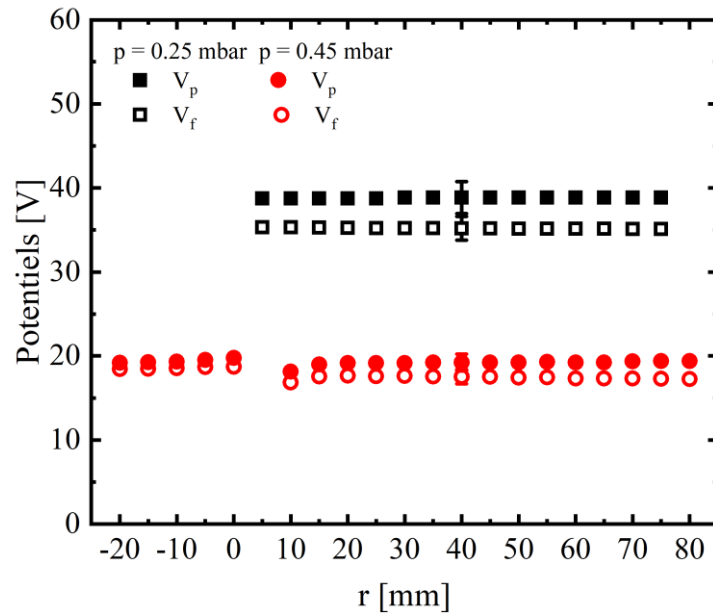


Figure V. 30 : Variation radiale des potentiels V_p et V_f à des pressions de 0.25 et 0.45 mbar mesurés à $z = 8$ cm pour une puissance de 3kW.

Nous constatons que les profils radiaux des deux potentiels sont homogènes et ce pour les deux pressions étudiées. Quand la pression augmente de 0.25 à 0.45 mbar, les deux potentiels V_p et V_f décroissent de 39 à 19 V et de 35 à 17 V, respectivement. L'écart entre les deux potentiels reste donc de quelques volts quelle que soit la pression.

Le Tableau V. 3 montre une comparaison entre les potentiels V_p et V_f en fonction de la pression obtenues à 4 cm et 8 cm des sources micro-onde.

Tableau V. 3 : Comparaison entre les potentiels V_p et V_f en fonction de la pression, à une puissance micro-onde de 3 kW pour les deux positions 4 et 8 cm des sources micro-onde

| Pression [mbar] /Position z [cm] | 4 | | 8 | |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | V_p | V_f | V_p | V_f |
| 0.25 | 41 | 34 | 39 | 35 |
| 0.45 | 19 | 15 | 19 | 17 |

Les deux potentiels ne varient pas significativement en fonction de la distance axiale z . L'effet de la pression est le même pour les deux positions ; les deux potentiels diminuent d'un facteur 2 quand la pression augmente de 0.25 à 0.45 mbar.

Dans cette étude nous avons présenté des valeurs de densités et de températures électroniques déterminées avec une sonde de Langmuir, ce qui nous a permis d'étudier finement le comportement du plasma en fonction des conditions opératoires et de la position axiale. Dans la suite nous nous intéresserons à la possibilité de mesurer avec fiabilité et plus simplement la température électronique à partir de la spectroscopie optique d'émission.

V.2.2. Détermination de la température électronique et de la densité d'hydrogène atomique par OES

Bien que la méthode de mesure de la température électronique par sonde de Langmuir présente de nombreux avantages, notamment la possibilité d'avoir une mesure directe et locale, elle présente toutefois des inconvénients. En effet, il s'agit d'une méthode intrusive qui perturbe le plasma lui-même, en particulier le potentiel plasma. De plus, la sonde peut être exposée à des phénomènes de corrosion ou de gravure causés par la réactivité du plasma, ou être recouverte de couches minces isolantes, ce qui engendre des erreurs importantes sur la mesure de la caractéristique courant-tension. Son application et l'interprétation des données obtenues par celle-ci doivent être donc menées avec beaucoup de prudence.

En se basant sur le modèle coronal, l'OES peut être utilisée pour déterminer la température électronique. En effet, contrairement à la sonde de Langmuir, l'OES est une méthode non intrusive qui ne perturbe pas le plasma. L'OES a été d'ailleurs très utilisée pour déterminer T_e ainsi que la FDEE dans plusieurs types de décharges comme les décharges lumineuses continue [299, 300] et les décharges RF [251]. Les paramètres déduits de l'OES sont également souvent comparés à ceux mesurés par sonde de Langmuir [301, 302]. Pour autant, si elle est commode à mettre en œuvre expérimentalement l'OES, contrairement aux sondes électrostatiques, fournit des grandeurs globales sur le volume de plasma sondé et ne permet pas des mesures locales. Par ailleurs, la détermination de T_e par OES repose sur un certain nombre d'hypothèses qu'il convient de vérifier afin de valider la méthode utilisée.

Comme mentionné dans le chapitre IV, différentes températures, en particulier, la température d'excitation et la température électronique ont été déterminées à partir de l'OES en utilisant le principe du tracé de Boltzmann. Pour rappel, moyennant l'hypothèse de l'équilibre coronal, la méthode du tracé de Boltzmann a été adaptée afin de réaliser un « tracé de Boltzmann modifié » permettant de remonter à T_e .

Les objectifs de cette partie sont multiples et seront traités dans l'ordre suivant : (i) estimation de T_{ex} et T_e par OES à 4 et à 8 cm des sources micro-ondes en fonction de la pression et de la puissance micro-onde, (ii) comparaison entre les valeurs de T_{ex} et T_e déterminées par OES avec les valeurs de T_{eff} mesurées par la sonde de Langmuir, l'idée étant de valider une méthode fiable permettant d'estimer la T_e par OES, (iii) investigation de conditions opératoires qui n'ont pas été explorées avec la sonde de Langmuir pour la mesure de T_e , (iv) estimation de la densité d'hydrogène atomique par actinométrie à 4 et à 8 cm des sources en fonction de la pression et de la puissance micro-onde, une fois la température électronique connue.

V.2.2.1. Conditions expérimentales étudiées

Au cours de cette deuxième étude, des pressions de 0.25, 0.35, 0.45 et 0.55 mbar ainsi que des puissances micro-ondes de 1.2, 2 et 3kW ont été examinées. Un mélange gazeux contenant 94.8 % de H₂, 2.6 % de CH₄, 1 % de CO₂ et 1.6 % de Ar pour un débit total de 50 sccm a été utilisé. Enfin, deux distances de 4 et de 8 cm des sources plasma ont été choisies pour réaliser les mesures.

Les mesures par OES ont été réalisées ici à une position $z = 8$ cm au lieu de $z = 10$ cm utilisée dans la première étude spectroscopique portant sur les plasmas H₂/CH₄/CO₂/N₂. En effet, nous avons souhaité nous mettre, comme pour les mesures par sonde de Langmuir, dans les conditions de croissance en maintenant le porte-substrat à 10 cm, si bien que des mesures à 8 cm permettent de sonder les espèces non loin de la surface.

V.2.2.2. Mesure de la température électronique

V.2.2.2.1. A 4 cm des sources micro-ondes

V.2.2.2.1.1. Effet de la puissance micro-onde

Sur la Figure V. 31 sont montrées les variations de la température électronique (T_{e_BD1-A} , T_{e_BD1-B} , T_{e_BD2-A} , T_{e_BD2-B} et T_{e_BD2-C}) et de la température d'excitation (T_{ex}) déterminées par OES à 4 cm des sources en fonction de la puissance micro-onde pour une pression de 0.25 mbar. Pour rappel, T_{e_BD1-A} , T_{e_BD1-B} sont les températures mesurées en considérant les taux de réactions extraits des travaux de Lavrov *et al.* et les températures

T_{e_BD2-A} , T_{e_BD2-B} et T_{e_BD2-C} sont mesurées à partir des taux de réactions estimées en utilisant les sections efficaces d'Alves *et al.* et de Janev *et al.* (voir Tableau IV.4).

Ces températures sont comparées à la température électronique effective (T_{eff}) mesurée par sonde de Langmuir dans les mêmes conditions. Les T_{eff} présentées dans toutes les figures qui suivront correspondent aux valeurs moyennées de T_{eff} sur une distance radiale comprise en 0 et 80 mm, c'est à dire au cœur de la décharge plasma.

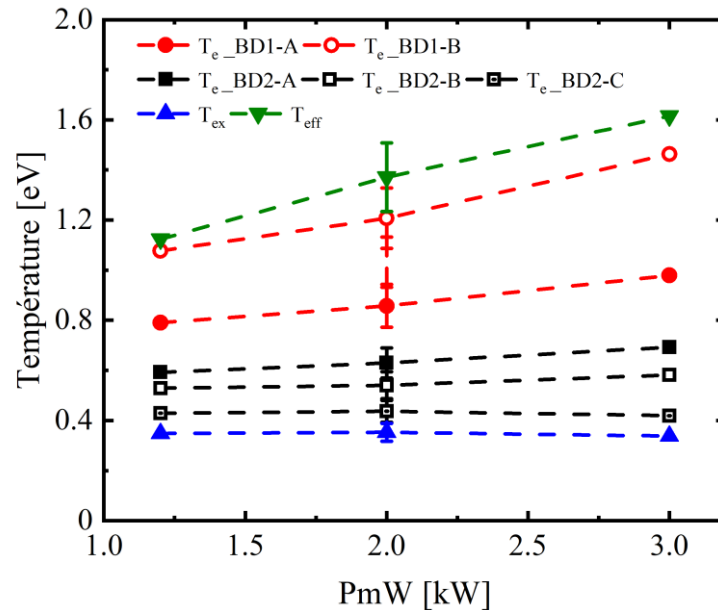


Figure V. 31 : Comparaison entre les différentes températures obtenues par OES et sonde de Langmuir à 4 cm des sources en fonction de la puissance micro-onde pour une pression de 0.25 mbar

On peut voir sur ces tracés que la variation de la puissance micro-onde n'a aucune influence notable sur T_{ex} et les T_{e_BD2-A} , T_{e_BD2-B} et T_{e_BD2-C} , tandis que T_{eff} , T_{e_BD1-A} et T_{e_BD1-B} augmentent quand la puissance micro-onde augmente de 1.2 à 3 kW. En effet, T_{ex} et T_{e_BD2-A} , T_{e_BD2-B} et T_{e_BD2-C} restent relativement constantes avec $T_{ex} \approx 0.35$ eV et des valeurs comprises entre 0.42 et 0.69 eV pour les trois T_{e_BD2} . Quant aux T_{e_BD1-A} , T_{e_BD1-B} et T_{eff} , elles augmentent de 0.8, 1 et 1.1 à 1, 1.5 et 1.6 eV, respectivement, avec la puissance micro-onde.

Quelle que soit la puissance micro-onde, la température d'excitation T_{ex} est la plus faible des 7 températures mesurée et est très inférieure à T_{eff} . Cela montre que la température d'excitation des états électroniques excités de l'hydrogène atomique n'est pas en équilibre avec la température des électrons. L'hypothèse d'un ETL qui permettrait de remonter à la température des électrons à partir de la température d'excitation n'est donc clairement pas vérifiée dans les

conditions étudiées en raison d'une densité électronique et d'une pression trop faibles. En effet, avec cette méthode, le peuplement des atomes excités est supposé être essentiellement provoqué par les collisions des atomes d'hydrogène avec les électrons du plasma, autrement dit, les états électroniques excités et les électrons doivent être à l'équilibre de Boltzmann pour que T_{ex} et T_{eff} soient à l'équilibre. Dans nos plasmas, ces collisions ne sont manifestement pas assez nombreuses pour assurer cet équilibre. Ainsi, T_{ex} n'est pas représentative de la température de l'ensemble des électrons de la FDEE, mais pourrait être éventuellement représentative de celle des électrons de la partie basse-énergie de la FDEE [302]. Dans ce cas, T_{ex} devrait suivre les variations de T_{eff} , notamment augmenter avec la puissance micro-onde, ce qui n'est pas observé. Par ailleurs, on peut noter que T_{ex} est très inférieure à la température des électrons froids mesurée par sonde de Langmuir $T_{e(f)}$ qui est comprise entre 1 et 1.4 eV dans les conditions étudiées (Figure V. 26a). La température d'excitation de l'hydrogène atomique n'est donc pas du tout une bonne jauge de la température électronique pour les plasmas H₂/CH₄/CO₂ dans les conditions de synthèse de films de DNC et ne sera plus considérée par la suite.

Nous constatons que parmi toutes les températures électroniques estimées à partir de l'hypothèse de l'équilibre coronal en utilisant le tracé de Boltzmann modifié, ce sont les T_{e_BD1-A} et T_{e_BD1-B} qui se rapprochent le plus de la T_{eff} mesurée avec la sonde de Langmuir. En effet, les températures déterminées en utilisant la base de données 2 (T_{e_BD2-A} , T_{e_BD2-B} et T_{e_BD2-C}) sont nettement plus faibles que T_{eff} . Cette sous-estimation peut être due au fait que les taux de réactions utilisées pour estimer T_{e_BD2-A} , T_{e_BD2-B} et T_{e_BD2-C} sont calculées en considérant que la FDEE est maxwellienne et au fait que la section efficace d'excitation de la raie H δ soit recalculée analytiquement, ce qui est source d'erreurs. Les températures obtenues à partir de la base de données 2 sont par ailleurs beaucoup moins sensibles aux variations de la puissance micro-onde comparée à la base de données 1.

Notons également que moins on considère de transition, plus les points formant la droite du tracé de Boltzmann modifié montreront une plus faible dispersion. La dispersion observée dans les tracés de Boltzmann modifiés est due au fait que les énergies d'excitation correspondantes aux différentes raies de la série Balmer de l'hydrogène atomique sont très proches. Les résultats d'une étude menée par Gordillo-Vázquez *et al.* [251] portant sur les mesures spectroscopiques de T_{ex} et T_e dans un plasma RF basse pression qui est composé d'hydrocarbure et d'argon, ont montré que des valeurs plus élevées de $(E_{j_2} - E_{j_1})$ minimisent l'incertitude sur T_e . Ils estiment l'erreur commise sur T_e à 20 %.

Parmi les T_{e_BD1-A} et T_{e_BD1-B} déterminées en utilisant la même base de données (les travaux de Lavrov *et al.*), c'est la T_{e_BD1-B} qui est la plus proche de T_{eff} . En effet, l'écart avec la température T_{eff} est compris entre 4 et 12 % seulement, ce qui montre un très bon accord. Ce résultat était plutôt attendu puisque T_{e_BD1-B} a été déterminée en utilisant les taux de réactions d'excitation par impact électronique calculés pour le cas limite 2. Or, d'après les travaux de Lavrov *et al.* [259], ce cas limite est le plus adapté aux plasmas dont les champs électriques et électromagnétiques sont suffisamment élevés comme les décharges RF et les décharges micro-onde, ce qui correspond à notre procédé.

La légère différence observée entre T_{e_BD1-B} et T_{eff} peut s'expliquer par le fait que dans la détermination de T_{e_BD1-B} , l'hypothèse que les FDEE sont maxwelliennes a été adoptée, alors que pour la détermination de T_{eff} on utilise la FDEE mesurée qui est bi-maxwellienne. Par ailleurs, comme nous l'avons dit les mesures par sonde de Langmuir sont locales alors que les mesures par OES sont intégrées sur le volume émissif sondé, ce qui peut engendrer quelques écarts sur les valeurs de T_e même si le plasma est très homogène radialement.

De ces observations, nous pouvons déduire que parmi les 5 températures déterminées en utilisant le tracé de Boltzmann modifié, c'est T_{e_BD1-B} , c'est-à-dire la température électronique mesurée dans l'hypothèse de l'équilibre coronal à partir des transitions H_α et H_β en utilisant les taux de réactions déterminés par Lavrov *et al.* pour le cas limite 2, qui se rapproche le plus de la température effective mesurée par sonde électrostatique. C'est pourquoi, dans la suite de l'étude nous ne considérons que T_{e_BD1-B} .

V.2.2.2.1.2. Effet conjugué de la pression et de la puissance micro-onde

La Figure V. 32 montre les variations de T_{e_BD1-B} obtenues à 4 cm des sources en fonction de la pression pour des puissances micro-ondes de 1.2, 2 et 3 kW, avec les valeurs de T_{eff} mesurées dans certaines conditions.

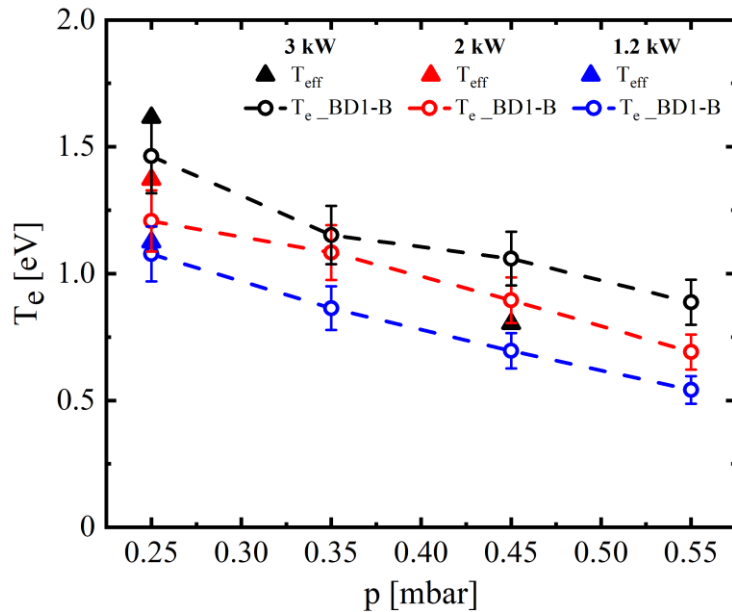


Figure V. 32 : Variations de T_{e_BD1-B} à 4 cm des sources en fonction de la pression pour des puissances micro-ondes de 1.2, 2 et 3 kW et comparaison avec les valeurs de T_{eff} mesurées dans certaines conditions.

T_{e_BD1-B} diminue quand la pression augmente de 0.25 à 0.55 mbar et augmente quand la puissance micro-onde augmente de 1.2 à 3 kW. Ainsi, pour des puissances micro-ondes de 1.2, 2 et 3 kW, T_{e_BD1-B} décroît de 1.1, 1.2 et 1.5 à 0.5, 0.7 et 0.9 eV, respectivement, quand la pression augmente de 0.25 à 0.55 mbar.

Les tendances de T_{e_BD1-B} en fonction de la pression et de la puissance micro-onde est similaire à celle observée pour T_{eff} à une puissance de 3 kW et pour des pressions de 0.25 et 0.45 mbar. Ainsi, les mesures par OES permettent de sonder relativement aisément des conditions expérimentales non explorées avec la sonde et de confirmer les premières tendances observées pour deux autres puissances micro-ondes (1.2 et 2 kW) et 4 pressions (0.25, 0.35, 0.45 et 0.55 mbar) au total. Il est à noter le très bon accord entre T_{e_BD1-B} et T_{eff} dont l'écart n'excède pas 20 %.

V.2.2.2.2. Effet conjugué de la pression et de la puissance micro-onde à 8 cm des sources

La Figure V. 33 montre les variations de T_{e_BD1-B} obtenues à 8 cm des sources en fonction de la pression pour des puissances micro-ondes de 1.2, 2 et 3 kW avec les valeurs de T_{eff} mesurées dans certaines conditions.

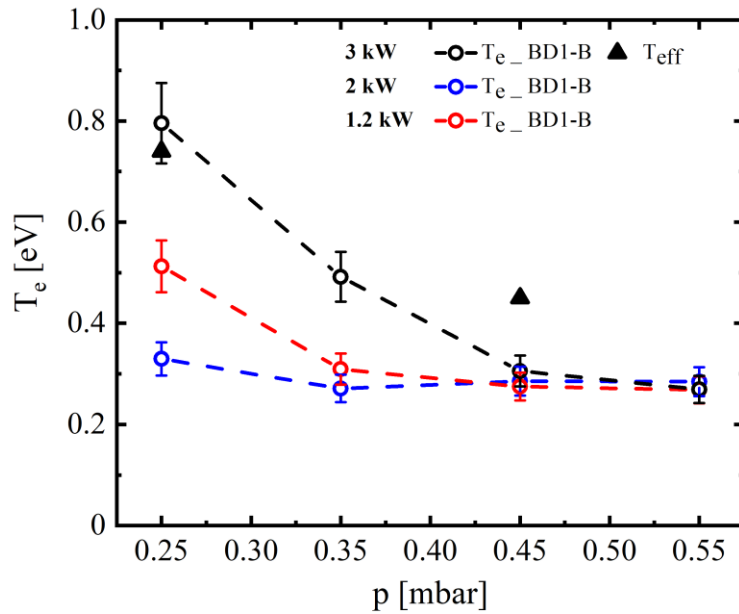


Figure V. 33 : Variations de T_{e_BD1-B} à 8 cm des sources en fonction de la pression pour des puissances micro-ondes de 1.2, 2 et 3 kW et comparaison avec les valeurs de T_{eff} mesurées dans certaines conditions.

Nous remarquons que les tendances de T_{e_BD1-B} en fonction de la pression et de la puissance micro-onde obtenues à 8 cm diffèrent légèrement de celles obtenues à 4 cm des sources. En effet, l'influence de la pression sur T_{e_BD1-B} est beaucoup plus sensible quand la puissance est plus élevée. Pour une puissance micro-onde de 3 kW, T_{e_BD1-B} décroît de 0.8 à 0.3 eV quand la pression augmente de 0.25 à 0.45 mbar puis reste relativement constante jusqu'à 0.55 mbar. A 2kW, T_{e_BD1-B} diminue de 0.5 à 0.3 eV entre 0.25 et 0.35 mbar, puis se stabilise. A 1.2 kW il est difficile d'identifier une tendance en fonction de la pression, T_{e_BD1-B} restant autour de 0.3 eV. Si la tendance générale est bien une décroissance de la température électronique quand la pression augmente et quand la puissance micro-onde diminue, ce qui est cohérent avec les mesures à 4 cm des sources, l'effet asymptotique observé semble indiquer une perte de sensibilité de la méthode utilisée pour les faibles valeurs de T_e . Cela peut être expliqué par le fait que les taux de réaction d'excitation par impact électronique que nous avons utilisés pour l'estimation de T_e n'ont pas été déterminés par Lavrov *et al.* [259] dans une gamme de T_e comprise entre 0 et 0.5 eV et que nous avons dû les extrapoler. Cela est incontestablement une source d'erreurs.

En comparant T_{e_BD1-B} à T_{eff} on constate qu'à une puissance de 3 kW et 0.25 mbar, les deux températures sont proches avec des valeurs respectives de 0.8 et 0.74 eV, tandis qu'à la même puissance et à une pression de 0.45 mbar, T_{e_BD1-B} à T_{eff} divergent légèrement avec des

valeurs respectives de 0.3 et 0.45 eV. Cela confirme la limite de validité de la méthode de détermination de T_e en utilisant la base de données BD1-B pour les faibles valeurs de T_e , typiquement quand celles-ci sont inférieures ou égales à 0.5 eV.

En comparant les Figure V.32 et Figure V.33, nous pouvons confirmer que pour une pression et une puissance micro-onde données, les T_{e_BD1-B} et T_{eff} sont nettement moins élevées à 8 cm qu'à 4 cm des sources. Pour une pression de 0.25 mbar et une puissance de 3 kW, T_{e_BD1-B} et T_{eff} diminuent de pratiquement un facteur 2, de 1.5 et 1.6 eV à 0.8 et 0.7 eV, respectivement, quand la distance aux sources varie de 4 à 8 cm. L'OES vient ainsi corroborer les tendances observées avec la sonde de Langmuir seule qui montrent que la réactivité du plasma décroît fortement quand on s'éloigne des sources, notamment au voisinage du porte substrat.

V.2.2.3. Détermination de la densité d'hydrogène atomique

Pour rappel, pour estimer la densité d'hydrogène atomique (à partir de l'équation IV.29), nous avons besoin de connaître la température du gaz et la température des électrons qui varient en fonction des paramètres de dépôt, notamment de la pression et la puissance micro-onde. Le Tableau V. 4 regroupe les valeurs de températures de gaz que nous avons utilisées pour la détermination de la densité de H pour plusieurs valeurs de pression et de puissance micro-ondes [72, 180]. Compte tenu des faibles variations de la température du gaz obtenues en fonction de la distance axiale et du fait qu'elle intervient que dans les termes de quenching qui sont très faibles dans nos conditions, les mêmes valeurs de celle-ci ont été utilisées pour les deux positions. Les valeurs de la température électronique ont été déterminées par sonde de Langmuir et OES comme discuté dans les sections précédentes de ce chapitre. Dans la suite du manuscrit, la densité de H estimée en utilisant une température électronique égale à T_{eff} est notée $[H]_{sonde}$ et celle estimée en utilisant une température électronique égale à T_{e_BD1-B} est notée $[H]_{OES}$.

Tableau V. 4 : Valeurs de la température du gaz utilisées pour le calcul de la densité d'hydrogène atomique en fonction de la pression et de la puissance micro-onde

| Pression [mbar] / puissance [kW] | 3 | 2 | 1.2 |
|----------------------------------|--------|-------|-------|
| 0.25 | 900 K | 750 K | 650 K |
| 0.35 | 1000 K | 850 K | 750 K |
| 0.45 | 1000 K | 850 K | 750 K |
| 0.55 | 1000 K | 850 K | 750 K |

V.2.2.3.1. A 4 cm des sources micro-ondes

La Figure V. 34 montre les variations de la densité [H]_{OES} à 4 cm des sources en fonction de la pression pour des puissances micro-ondes de 1.2, 2 et 3 kW avec les valeurs de densité [H]_{sonde} mesurées pour certaines conditions.

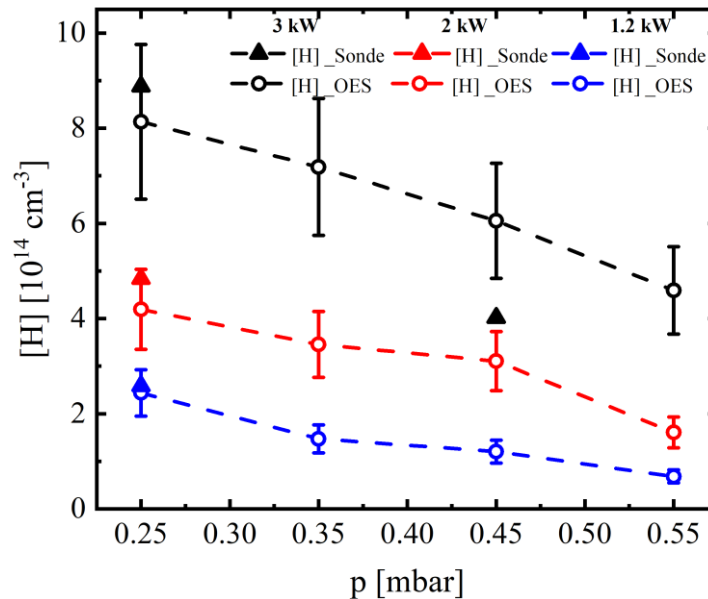


Figure V. 34 : Variations de [H]_{OES} mesurée à 4 cm des sources en fonction de la pression pour des puissances micro-ondes de 1.2, 2 et 3 kW et comparaison avec les valeurs de [H]_{Sonde} mesurées dans certaines conditions.

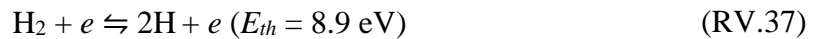
La densité [H]_{OES} diminue quand la pression augmente de 0.25 à 0.55 mbar et augmente quand la puissance micro-onde augmente de 1.2 à 3 kW. A 3 kW, [H]_{OES} diminue de 8.1 x 10¹⁴ à 4.6 x 10¹⁴ cm⁻³ quand la pression augmente de 0.25 à 0.55 mbar, ce qui correspond à une fraction molaire qui diminue de 40 à 11 %. A 2 et 1.2 kW, [H]_{OES} diminue de 4.2 x 10¹⁴ et

de 2.4×10^{14} à 1.6×10^{14} et $6.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, respectivement, quand la pression augmente de 0.25 à 0.55 mbar.

L'évolution des deux densités [H]_{sonde} et [H]_{OES} avec la pression et la puissance micro-onde est cohérente. A 3 kW, [H]_{sonde} diminue de 8.9×10^{14} à $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ quand la pression augmente de 0.25 à 0.45 mbar, ce qui correspond à une fraction molaire qui diminue de 44 à 12 %. A 0.25 mbar, [H]_{sonde} augmente de 2.6×10^{14} à $8.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ quand la puissance micro-onde augmente de 1.2 à 3 kW, ce qui correspond à une fractions molaire qui augmente de 9.3 % à 44 %.

Comme pour les températures électroniques, l'accord entre [H]_{sonde} et [H]_{OES} est meilleur à faible pression. Cependant la différence observée à 0.45 mbar, d'environ 30 %, n'est pas critique.

Les variations de la densité d'hydrogène atomique avec la pression et la puissance micro-onde sont directement liées aux variations de la densité et de la température électronique. En effet, eu égard à la température de gaz relativement faible, qui de surcroît varie peu avec la puissance micro-onde (Tableau V. 5), la production de H s'effectue majoritairement par impact d'électrons sur H₂ et CH₄ à travers les réactions suivantes :



Ce sont donc les électrons qui gouvernent la production d'hydrogène atomique.

L'augmentation de la densité d'hydrogène atomique avec la puissance micro-onde, de quasiment un facteur 4 à 0.25 mbar, conduit à des fractions molaires pouvant dépasser 40 % à 4 cm, ce qui s'avère très intéressant pour le dépôt des films de DNC de bonne qualité.

V.2.2.3.2. A 8 cm des sources micro-ondes

La Figure V. 35 montre les variations de [H]_{OES} à 8 cm des sources en fonction de la pression pour des puissances micro-ondes de 1.2, 2 et 3 kW, avec les valeurs de densités [H]_{sonde} mesurées dans certaines conditions.

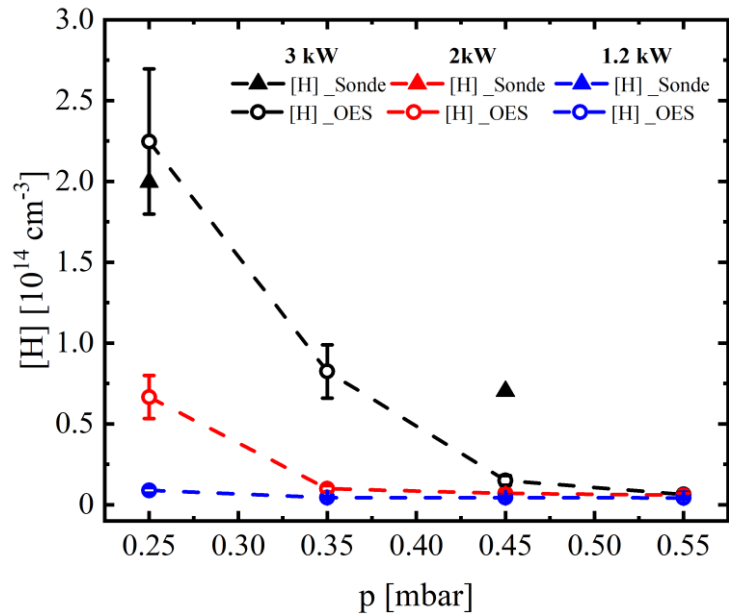


Figure V. 35 : Variations de [H]_{OES} mesurée à 8 cm des sources en fonction de la pression pour des puissances micro-ondes de 1.2, 2 et 3 kW et comparaison avec les valeurs de [H]_{sonde} mesurées dans certaines conditions.

L'évolution de [H]_{OES} à 8 cm des sources suit pratiquement la même tendance que celle de la température électronique de la Figure V. 33.

Pour une puissance micro-onde de 3kW, [H]_{OES} diminue de deux ordres de grandeurs, de 2.2×10^{14} à $6.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, ce qui correspond à une fraction molaire qui diminue de 11 à 0.15 %, quand la pression augmente de 0.25 à 0.55 mbar. A 2 kW, [H]_{OES} diminue de 6.6×10^{13} à $5.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ quand la pression augmente de 0.25 à 0.55 mbar. A 1.2 kW, [H]_{OES} diminue de 8.9×10^{12} à $4.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ entre 0.25 et 0.35 mbar, puis se stabilise.

Une nouvelle fois on remarque que l'accord entre [H]_{sonde} et [H]_{OES} est meilleur à basse pression.

Une décroissance de la densité de H quand la pression augmente et quand la puissance diminue est donc globalement constatée. Toutefois les mêmes réserves que pour la détermination de la température électronique à 8 cm via l'OES doivent être formulées pour les mesures de densité réalisées par actinométrie à haute pression/basse puissance puisque la température électronique utilisée pour le calcul n'est pas fiable dès lors qu'elle est inférieure à 0.5 eV.

En comparant les Figure V. 34 et Figure V. 35, nous remarquons que les densités [H]_{sonde} et [H]_{OES} sont bien moins élevées à 8 cm qu'à 4 cm des sources. Ainsi, pour une pression de 0.25 mbar et une puissance de 3 kW, [H]_{OES} et [H]_{sonde} diminuent de 8.1×10^{14} et de $8.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à 2.2×10^{14} et $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, respectivement, soit un facteur 4, quand la distance aux

sources augmente de 4 à 8 cm. Cette évolution est directement liée à la diminution de la température et de la densité des électrons et montre comme nous nous y attendions une baisse – toutefois relativement mesurée - de la réactivité du plasma quand on s'éloigne des sources. L'hydrogène atomique présent au voisinage du porte-substrat peut ainsi provenir à la fois de la diffusion des atomes formés proche des sources, là où le plasma est dense et énergétique, mais aussi de la dissociation des gaz précurseurs par impact avec les électrons de la queue de la fonction de distribution qui sont encore suffisamment énergétique et nombreux (pour rappel dans ces conditions et à cette position $T_{e(c)} = 2.5$ eV et $N_{e(c)} = 3 \times 10^{14}$ m⁻³).

Il convient de remarquer que la densité de H déterminée par actinométrie au voisinage du porte-substrat pour une puissance micro-onde de 3 kW suit une tendance en fonction de la pression différente de celle déterminée par le biais du degré de dissociation de l'hydrogène moléculaire mesuré par OES dans la décharge H₂/CH₄/CO₂ à 0 % d'azote (Figure V. 8). En effet, il a été montré que la densité de H déterminée par le biais du degré de dissociation de l'hydrogène moléculaire est, compte tenu des barres d'erreur, indépendante de la pression et reste comprise entre 4 et 8×10^{14} molécules.cm⁻³, alors que la densité mesurée par actinométrie varie de 2.2×10^{14} à 6.3×10^{12} cm⁻³ quand la pression augmente de 0.25 à 0.55 mbar. Toutefois en raison de l'incertitude sur la température électronique à haute pression, seules les valeurs de densités déterminées à 0.25 et 0.35 mbar doivent être considérées et comparées, soit 2.2×10^{14} et 0.8×10^{14} cm⁻³, respectivement. Compte tenu des incertitudes de mesures pour chacune des deux méthodes l'accord entre les valeurs de densité mesurées par les deux méthodes est donc relativement satisfaisant.

Il convient également de noter que la concentration de H de 2.2×10^{14} cm⁻³ estimée dans le réacteur Plasmodie par actinométrie est inférieure d'un ordre de grandeur à la valeur calculée dans le réacteur à cavité résonnante de type bell-jar en utilisant le modèle plasma axial 1D [303], dans les conditions optimisées pour la croissance des films de DNC évoquées précédemment, qui est de 4.9×10^{14} cm⁻³ [74]. Cette différence est liée à la différence du mode de création de l'hydrogène atomique dans les deux réacteurs. En effet, compte tenu de la faible température du gaz mesurée dans le réacteur Plasmodie, l'hydrogène atomique est principalement formé par voie électronique, tandis que dans le bell jar, il est issu majoritairement des réactions radicalaires.

La faible concentration de H obtenu dans le réacteur Plasmodie devrait conduire à une plus forte proportion de phase graphitique dans les films synthétisés, ce qui, comme montré dans le

chapitre III, n'est pas le cas. Par conséquent, l'ajout du CO_2 au mélange gazeux dans le réacteur Plasmodie semble compenser le déficit en H par rapport au réacteur bell jar en produisant d'autres espèces de gravure comme O et OH et ainsi en renforçant son rôle en tant qu'espèce de gravure.

A noter que les travaux de Hassouni *et al.*, qui portent sur la caractérisation d'un plasma H_2 [304] à des pressions comprises entre 25-110 mbar, ont montré que l'augmentation de la fraction molaire de l'hydrogène induit une augmentation de la densité des électrons énergétiques de la FDEE. Cela a été expliqué par le fait que les fréquences de collision élastiques et inélastiques relatives à l'hydrogène atomique soient moins élevées que celles qui correspondent à l'hydrogène moléculaire. Nous observons un comportement analogue pour le réacteur Plasmodie puisque les conditions où la concentration d'hydrogène atomique est la plus élevée (basse pression, puissance élevée) sont caractérisées par une population et une température des électrons chauds les plus grandes.

V.2.3. Conclusion

Dans cette deuxième partie, la caractérisation de la décharge $H_2/CH_4/CO_2$ a été menée par sonde de Langmuir et spectroscopie optique d'émission. La sonde de Langmuir a permis de mesurer les grandeurs caractéristiques du plasma telles que la fonction de distribution en énergie des électrons, la température et la densité électronique et le potentiel plasma. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux variations de ces grandeurs en fonction des conditions opératoires de pression et de puissance micro-ondes ainsi qu'à leurs évolutions radiales et axiales.

Ces mesures ont montré que les fonctions de distribution en énergie des électrons mesurées dans ce type de plasma basse pression sont bi-maxwelliennes quelle que soit la pression ou la puissance micro-onde étudiée. L'augmentation de la pression entraîne un déplacement de la FDEE vers les plus basses énergies, tandis que celle de la puissance micro-onde engendre un décalage de celle-ci vers les plus hautes énergies.

Les profils radiaux des différents paramètres du plasma sont caractérisés par une très bonne homogénéité dans le cœur de la décharge, ce qui montre que ce type de réacteur à plasma micro-onde distribué peut être utilisé pour le traitement homogène de substrats de grande dimension sans véritable limitation dès lors qu'on rajoute des sources. Les profils axiaux présentent une décroissance de la température et de la densité électroniques quand la distance aux sources augmente de 4 à 8 cm. Les potentiels plasma et flottant quant à eux restent globalement constants.

Les mesures de température électronique effective et de densité électronique globale ont montré que la configuration matricielle des sources permet de générer des températures électroniques variant entre 0.4 eV et 1.6 eV et des densités électroniques variant entre 1×10^{15} et 1.8×10^{16} m⁻³ suivant les conditions de pression, de puissance micro-onde et de distance radiale et axiale. La température électronique effective est principalement gouvernée par les électrons froids qui ont une densité supérieure à celle des électrons chauds d'environ un ordre de grandeur. Les électrons chauds dont la température varie entre 1.8 et 4 eV, suivant les conditions de pression, de puissance micro-onde et de distance radiale et axiale, semblent être formés près des sources micro-ondes et diffusent lorsqu'on s'éloigne de celles-ci, contrairement aux électrons froids qui sont produits même loin des sources.

Quelles que soient les conditions, la densité et la température des électrons permettent de maintenir une réactivité importante du plasma, même si celle-ci diminue quand on s'éloigne des sources.

Pour compléter cette étude la spectroscopie optique d'émission a été utilisée pour déterminer la température d'excitation, la température électronique et la densité de l'hydrogène atomique. Nous avons montré que la température d'excitation de l'hydrogène atomique n'est pas représentative de la température électronique. Par ailleurs, parmi les différentes températures électroniques déterminées dans l'hypothèse coronal à partir des transitions radiatives de l'hydrogène atomique et des tracés de Boltzmann modifiés en utilisant plusieurs bases de données, seule la température déterminée en utilisant le cas 2 des taux d'excitation par impact électronique des niveaux $n=3$ et 4 de l'hydrogène atomique déterminés par Lavrov *et al.* a montré une bonne concordance avec les mesures obtenues par sonde de Langmuir, et cela quelle que soit la puissance micro-onde, l'accord étant toutefois meilleur à basse pression. Cette méthode a cependant montré une perte de sensibilité pour des faibles valeurs de température électronique $T_e < 0.5$ eV.

Une décroissance de la température électronique estimée par OES quand la distance axiale et la pression augmentent et quand la puissance micro-onde diminue a été observée. Ces tendances ont ainsi permis de corroborer et de confirmer les premières observations faites à partir des mesures de sonde.

Connaissant les valeurs de la température électronique, l'actinométrie a permis de mesurer la densité d'hydrogène atomique en fonction de la pression, de la puissance micro-onde et de la position axiale. Comme pour la température électronique, une décroissance de la densité de H quand la position axiale et la pression augmentent et quand la puissance diminue a été constatée. Toutefois, les mêmes réserves que pour la détermination de la température électronique ont été

formulées pour les mesures de densité réalisées par actinométrie à haute pression/basse puissance puisque la température électronique utilisée pour le calcul n'est pas fiable dès lors qu'elle est inférieure à 0.5 eV.

Des fractions molaires de 40 % ont été obtenues dans la décharge, témoignant de l'efficacité de dissociation de l'hydrogène moléculaire.

Conclusion générale

Dans ce manuscrit, nous avons présenté les résultats de la double approche matériaux/plasma que nous avons suivie au cours de nos travaux de thèse.

Le principal enjeu de ce travail était d'étudier les potentialités du réacteur Plasmodie à réaliser des films de DNC à basse température avec des caractéristiques (vitesse de croissance, homogénéité, pureté, propriétés biologiques...) répondant aux prérequis d'applications biomédicales, tout en approfondissant la caractérisation de la phase plasma dans les conditions d'élaboration.

A travers le premier chapitre, nous avons vu que le diamant est un matériau convoité en raison de ses propriétés extrêmes pour des applications hautement techniques (électronique, optique, biomédicales etc..). Nous avons décrit quelques techniques de synthèse dont le procédé MPACVD que nous avons utilisé pour les dépôts de films de DNC. La présentation des études antérieures réalisées sur la croissance de films de DNC à basse température dans le réacteur Plasmodie a permis d'introduire le contexte et les objectifs scientifiques relatifs à notre travail.

Le deuxième chapitre a été consacré à la présentation des moyens expérimentaux utilisés pour la synthèse et la caractérisation des matériaux élaborés.

Le troisième chapitre a été dédié dans une première partie à l'étude de la synthèse des films de DNC à basse température sur les structures ZnO/IDTs/LiNbO₃ dédiées à la réalisation des dispositifs WLAW et sur des disques et des implants de forme cylindrique en titane en vue d'applications biomédicales. Nous avons montré qu'il est nécessaire d'utiliser une couche protectrice d'AlN de quelques centaines de nanomètres afin de préserver le ZnO pendant la synthèse. En plus du dépôt d'AlN, plusieurs stratégies ont été adoptées afin de limiter le phénomène de gravure par le plasma, notamment en faisant varier certains paramètres comme l'épaisseur d'AlN et la température de dépôt du ZnO. Après différentes étapes, la faisabilité de la synthèse de DNC sur des structures multicouches ZnO/IDTs/LiNbO₃ a été établie. Les films de DNC sont relativement homogènes en dehors de la zone des IDTs mais présentent des fissures au niveau des peignes des électrodes, ce qui a été imputé à une mauvaise germination du diamant. Par ailleurs, l'épaisseur des films de DNC déposés sur ces structures ne dépasse pas les 300 nm car une délamination, engendrée par l'apparition de contraintes dans le film, est observée lorsqu'on cherche à atteindre des épaisseurs supérieures.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude de la capacité du réacteur Plasmodie en configuration matricielle à traiter efficacement des substrats tridimensionnels sur plusieurs centimètres. Pour ce faire, l'homogénéité des films a été examinée sur des substrats en silicium de 2 pouces de diamètre placés verticalement dans le réacteur. Une forte hétérogénéité des films en termes d'épaisseur et de microstructure suivant la direction verticale a été ainsi observée. Nous avons montré que cette inhomogénéité n'est pas liée au gradient de température existant au sein de l'échantillon mais plutôt au gradient des densités d'espèces actives suivant l'axe du réacteur. Afin d'améliorer l'homogénéité des films, la pression a été diminuée de 0.45 à 0.25 mbar. L'homogénéité de l'épaisseur des films est ainsi passée de 70 à 20 nm.cm⁻¹ le long de la direction verticale. A une pression de 0.25 mbar, des films de DNC homogènes en épaisseur à 15 % sur 3 cm le long de la direction verticale d'un wafer de silicium de 4 pouces de diamètre ont été ainsi obtenues. Finalement les conditions de croissance favorables à une bonne homogénéité ont été utilisées pour revêtir de manière conforme et homogène un implant en titane de forme cylindrique.

L'évaluation biologique de films de DNC déposés sur des disques en titane et en TA6V a mis en évidence la biocompatibilité et l'hydrophilicité des systèmes DNC/Ti et DNC/TA6V. En effet, les films n'ont montré aucun effet cytotoxique avec un taux de survie comparable à celui obtenu sur les substrats en titane vierges. Des mesures d'angle de contact ont montré que les films présentent une hydrophilicité satisfaisante, ce qui favorise l'attachement et l'étalement des cellules ostéoblastiques sur les disques et fait augmenter la surface couverte par les cellules. Ces résultats, ajoutés à la faisabilité du dépôt sur des substrats tridimensionnels, montrent l'intérêt des films de DNC produits dans le réacteur Plasmodie en tant que biomatériau.

Ces études ont montré que les films de DNC synthétisés à basse température permettent d'envisager plusieurs applications notamment dans le domaine biomédical. Celles-ci nécessitent, toutefois, une optimisation du procédé de synthèse en termes de vitesse de croissance car elles sont relativement faibles comparées à celles obtenues dans les procédés MPACVD classiques. L'ajout de faibles quantités d'azote dans la phase gazeuse a alors été envisagé. La deuxième partie du chapitre III a été ainsi consacrée à l'étude de l'influence de l'introduction intentionnelle d'azote dans l'enceinte sur les caractéristiques des films de DNC à deux distances des sources micro-onde.

Une diminution de la vitesse de croissance jusqu'à atteindre une vitesse nulle résultante des processus de germination secondaire a été observée à 10 cm des sources micro-onde. Lorsque

la distance des sources diminue de 10 à 7 cm, un optimum de vitesse de croissance a été observé pour une teneur de 0.1 % en azote. Une augmentation de la vitesse de dépôt de 30 % par rapport à celle estimée sans addition d'azote dans la phase gazeuse est alors obtenue. En présence d'azote, la morphologie des films est caractérisée par des grains en forme d'aiguilles. Ce changement de morphologie n'affecte pas la pureté des films qui reste relativement constante et satisfaisante ($\% \text{ sp}^3 > 70 \%$) entre 0 et 0.1 % de N_2 . La réduction de la taille de grains d'un facteur 2 à 0.2 % d'azote montre une augmentation de la germination secondaire. Au-delà de la teneur optimale en azote de 0.1 %, une dégradation de la vitesse de croissance et une diminution de la pureté des films de DNC ont été observées. La morphologie et la taille des grains restent quant à elles inchangées. L'addition d'azote favorise donc la germination secondaire qui peut avoir des effets bénéfiques sur la vitesse de croissance en conservant une pureté cristalline acceptable jusqu'à un certain seuil où les caractéristiques des films se dégradent.

Dans le chapitre IV, les techniques employées pour analyser les décharges micro-ondes $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$ et $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ ont été présentées. Les différentes méthodes de détermination de températures et de densités ont été détaillées.

Afin de mieux comprendre les effets de l'ajout d'azote sur les caractéristiques des films de DNC, la décharge $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ a été caractérisée par SA-IR combinée à l'OES afin de déterminer la température du gaz et la concentration des différentes espèces en fonction de la teneur en azote, ce qui a fait l'objet de la première partie du chapitre V. Nous avons montré qu'il était difficile d'estimer une température de gaz unique qui caractériserait l'ensemble des espèces présentes dans l'enceinte du réacteur et que l'azote n'a aucun effet sur celle-ci. Des températures de gaz entre 400 et 900 K ont été mesurées et ainsi utilisées pour dériver les concentrations des différentes espèces détectées (H , H_2 , CH_4 , C_2H_2 , NH_3 , HCN , CO), qui varient entre 10^{11} et 10^{15} cm^{-3} . Ce système permettant d'atteindre des taux de dissociation de 10 % et 97 % pour H_2 et CH_4 , respectivement, pour les conditions opératoires considérées, est donc très efficace en termes de dissociation des précurseurs d'espèces de gravure et de croissance. L'intégralité du carbone et de l'azote introduits dans la décharge n'a pas été totalement détectée montrant que d'autres espèces contenant de l'azote et du carbone peuvent être produites en quantités non négligeables dans le plasma comme par exemple N , N_2 , NH , NH_2 , CN et CH_x ($x = 0, 1, 2$) et que les parois du réacteur, sur lesquelles l'azote et le carbone s'incorporent, peuvent constituer des puits ou des sources potentielles d'atomes de carbone et d'azote. L'un des effets probable de l'addition d'azote au mélange gazeux, outre des processus

se déroulant à la surface du diamant, notamment l'augmentation de la vitesse de renucleation, est de favoriser la production d'atome d'oxygène, et donc de radicaux hydroxyles, qui sont des espèces de gravure des phase non diamant.

La température de gaz mesurée étant faible, la deuxième partie du chapitre V a été consacrée à la détermination des paramètres électroniques de la décharge $H_2/CH_4/CO_2$ par sonde de Langmuir et OES afin d'identifier les processus majoritaires qui gouvernent la chimie du plasma. Nous nous sommes intéressés aux variations des grandeurs caractéristiques du plasma telles que la densité et la température électronique et la FDEE en fonction de la pression et de la puissance micro-onde, ainsi qu'à leurs évolutions radiales et axiales.

Ces mesures ont montré que les fonctions de distribution en énergie des électrons mesurées dans ce type de plasma basse pression sont bi-maxwelliennes quelle que soit la pression ou la puissance micro-onde étudiée.

Les évolutions radiales des différents paramètres du plasma présentent une très bonne homogénéité montrant le potentiel de la décharge micro-onde distribuée à traiter efficacement des substrats de grande dimension. Les températures électroniques effectives mesurées pour des pressions variant de 0.25 à 0.45 mbar et une puissance dans le domaine 1.2-3 kW varient entre 0.4 eV et 1.6 eV et les densités électroniques entre 1×10^{15} et $1.8 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$.

La température électronique effective est principalement gouvernée par les électrons froids qui ont une densité supérieure à celle des électrons chauds d'environ un ordre de grandeur. Les électrons chauds dont la température varie entre 1.8 et 4 eV sont probablement formés près des sources micro-ondes et diffusent qu'on s'éloigne de celles-ci, contrairement aux électrons froids qui sont produits même loin des sources. Quelles que soient les conditions, la densité et la température des électrons permettent de maintenir une réactivité importante du plasma, même si celle-ci diminue quand on s'éloigne des sources.

La dernière partie du chapitre V a été consacrée à la mesure de la température d'excitation, de la température électronique et de la densité d'hydrogène atomique par OES.

Les résultats obtenus ont montré que la température d'excitation de l'hydrogène atomique n'est pas représentative de la température électronique. La température électronique a été déterminée dans l'approximation coronal à partir des intensités d'émission des raies de la série de Balmer de l'hydrogène atomique en utilisant différentes bases de données. Nous avons montré que la meilleure adéquation avec les mesures réalisées par sonde de Langmuir est obtenue en utilisant le cas 2 des taux d'excitation par impact électronique des niveaux $n=3$ et 4 de l'hydrogène

atomique déterminés par Lavrov *et al.* Cette méthode a été par la suite utilisée pour compléter les mesures par sonde électrostatique. Nous avons mis en évidence une perte de sensibilité de la méthode spectroscopique pour les faibles valeurs de température électronique ($T_e < 0.5$ eV), mais les tendances de la température électronique estimée par OES en fonction de la distance axiale et de la pression ont permis de corroborer et de confirmer les premières observations faites à partir des mesures de sonde.

Finalement, connaissant la température électronique, il nous a été possible de déterminer la densité d'hydrogène atomique par actinométrie en fonction de la pression, de la puissance micro-onde et de la position axiale. Les tendances sont similaires à celles observées pour la température électronique, c'est-à-dire une diminution quand la pression augmente et quand la puissance diminue. Tenant compte des limitations de la méthode de mesure de la T_e par OES, la densité de H est comprise entre 0.8 et 2.2×10^{14} cm⁻³ à 8 cm des sources pour les plus faibles valeurs de pression, ce qui est cohérent avec les mesures réalisées par le biais du degré de dissociation de l'hydrogène moléculaire. Des fractions molaires comprises entre 10 % à 8 cm des sources et 40 % à 4 cm des sources ont été obtenues à haute puissance (3 kW) et basse pression (0.25 mbar), ce qui témoigne de l'efficacité de dissociation de l'hydrogène moléculaire. Celle-ci se produit principalement par impact avec les électrons de la queue de la FDEE qui sont suffisamment énergétique et nombreux pour les 2 positions d'observation, *i.e.* à 4 et 8 cm des sources.

Les perspectives de ces travaux concernent les deux axes d'études « matériau » et « plasma ».

Concernant les dépôts réalisés sur la structure multicouche ZnO/IDTs/LiNbO₃, l'adhérence des films dans la zone des IDTs, en particulier, peut être améliorée en mettant en place une méthode d'ensemencement qui permet d'avoir une densité de nucléation élevée et homogène. Afin de s'affranchir des problèmes de délamination, il est également possible de réduire l'épaisseur de diamant nécessaire au micromètre en utilisant des fréquences de fonctionnement plus élevées ou bien en modifiant la structure multicouche notamment en modifiant les matériaux piézoélectriques ou la structure elle-même.

Afin d'améliorer d'avantage la vitesse de croissance, des investigations complémentaires pourraient être menées en faisant varier d'autres paramètres expérimentaux, telles que la composition gazeuse ou la pression, ou en réduisant encore la distance entre les sources micro-ondes et l'échantillon, afin d'accentuer encore plus les effets de l'azote.

La température du substrat restant l'un des éléments clés de la synthèse de films de diamant, il est encore possible de la diminuer davantage en utilisant un porte substrat refroidi, jusqu'à seulement quelques dizaines de degrés afin d'envisager l'exploitation d'autres substrats thermosensibles.

Enfin, il est possible d'imaginer la conception d'un réacteur « Plasmodie 2 » pour traiter des surfaces encore plus grandes, jusqu'à 6 ou 8 pouces, en ajoutant des sources supplémentaires, ou d'un réacteur « Plasmodie 3 » avec des sources en configuration tridimensionnelle pour améliorer les traitements des substrats complexes.

Ce type d'évolution et de scale-up du réacteur requièrent alors l'élaboration d'un modèle plasma auto-cohérent suivant différents degrés de raffinement au niveau de la physico-chimie (H_2 pur, H_2/CH_4 , $H_2/CH_4/CO_2$). Ce type de modèle devrait ainsi permettre de sonder la composition, les températures et le comportement du plasma en fonction des conditions opératoires et de la configuration des sources. Les mesures expérimentales dont nous disposons (T_e , T_g , n_e , densités d'une dizaine d'espèces...) permettront d'estimer la validité des modèles ainsi conçus.

Enfin, la dernière perspective, et non des moindres, concerne l'utilisation du réacteur Plasmodie pour la synthèse de film de diamant monocristallin pour des applications quantiques. L'objectif est de mettre à profit la faible vitesse de croissance obtenue dans Plasmodie pour élaborer des couches monocristallines dopées à l'azote incorporant des centres N-V sur des épaisseurs parfaitement contrôlées de quelques dizaines de nanomètres. Ce travail fera l'objet d'une thèse qui démarrera à l'automne 2020.

Références bibliographiques

- [1] L.K. Bigelow, G. Popovici, M.A. Prelas, "Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films" (1998) Marcel Dekker.
- [2] F. Bundy, H.T. Hall, H. Strong, R. Wentorf, "Man-made diamonds", *Nature* **176** (1955) 51-55.
- [3] B. Dischler, C. Wild, "Low-pressure synthetic diamond: manufacturing and applications" (2013) Springer Science & Business Media.
- [4] D. Zhou, D. Gruen, L. Qin, T. Mccauley, A. Krauss, "Control of diamond film microstructure by Ar additions to CH₄/H₂ microwave plasmas", *Journal of applied physics* **84** (1998) 1981-1989.
- [5] D. Zhou, T. Mccauley, L. Qin, A. Krauss, D. Gruen, "Synthesis of nanocrystalline diamond thin films from an Ar-CH₄ microwave plasma", *Journal of applied physics* **83** (1998) 540-543.
- [6] H.A. Mehedi, J. Achard, D. Rats, O. Brinza, A. Tallaire, V. Mille, F. Silva, C. Provent, A. Gicquel, "Low temperature and large area deposition of nanocrystalline diamond films with distributed antenna array microwave-plasma reactor", *Diamond and Related Materials* **47** (2014) 58-65.
- [7] B. Baudrillart, "Etude du procédé de croissance de films de diamant nanocristallin par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde distribué, à basse température et basse pression" Thèse de Doctorat (2017) Université Sorbonne Paris Nord.
- [8] H. Liu, D.S. Dandy, "Diamond chemical vapor deposition: nucleation and early growth stages" (1996) Elsevier.
- [9] A. Tallaire, "Croissance de monocristaux de diamant par dépôt chimique en phase vapeur pour des applications en électronique de puissance" Thèse de Doctorat (2005) Université Sorbonne Paris Nord.
- [10] J.P. Davim, "Diamond tool performance in machining metal-matrix composites", *Journal of Materials Processing Technology* **128** (2002) 100-105.
- [11] P.U. Arumugam, A.P. Malshe, S.A. Batzer, "Dry machining of aluminum-silicon alloy using polished CVD diamond-coated cutting tools inserts", *Surface and Coatings Technology* **200** (2006) 3399-3403.
- [12] Z. Cao, D. Aslam, "Fabrication technology for single-material MEMS using polycrystalline diamond", *Diamond and Related Materials* **19** (2010) 1263-1272.
- [13] J.J. Bernstein, M.G. Bancu, E.H. Cook, M.V. Chaparala, W. Teynor, M.S. Weinberg, "A MEMS diamond hemispherical resonator", *Journal of Micromechanics and Microengineering* **23** (2013) 125007.

- [14] J.W. Baldwin, M.K. Zalalutdinov, T. Feygelson, B.B. Pate, J.E. Butler, B.H. Houston, "Nanocrystalline diamond resonator array for RF signal processing", *Diamond and Related Materials* **15** (2006) 2061-2067.
- [15] N. Fujimori, "Recent progress and application of synthesized diamond (present status and future of vapor phase deposition of diamond)", *Journal of the Ceramic Society of Japan* **99** (1991) 1063-1068.
- [16] A. Neves, M.H. Nazaré, "Properties, growth and applications of diamond" (2001) The Institution of Electrical Engineers.
- [17] A. Aleksov, M. Kubovic, M. Kasu, P. Schmid, D. Grobe, S. Ertl, M. Schreck, B. Stritzker, E. Kohn, "Diamond-based electronics for RF applications", *Diamond and Related Materials* **13** (2004) 233-240.
- [18] J. Achard, F. Silva, R. Issaoui, O. Brinza, A. Tallaire, H. Schneider, K. Isoird, H. Ding, S. Koné, M. Pinault, "Thick boron doped diamond single crystals for high power electronics", *Diamond and Related Materials* **20** (2011) 145-152.
- [19] P. Bergonzo, D. Tromson, C. Mer, "CVD diamond-based semi-transparent beam-position monitors for synchrotron beamlines: preliminary studies and device developments at CEA/Saclay", *Journal of synchrotron radiation* **13** (2006) 151-158.
- [20] L.Y. Pang, S.S. Chan, C. Johnston, P.R. Chalker, R.B. Jackman, "High temperature polycrystalline diamond metal-insulator-semiconductor field-effect-transistor", *Diamond and Related Materials* **6** (1997) 333-338.
- [21] V. Goyal, A.V. Sumant, D. Teweldebrhan, A.A. Balandin, "Direct Low-Temperature Integration of Nanocrystalline Diamond with GaN Substrates for Improved Thermal Management of High-Power Electronics", *Advanced Functional Materials* **22** (2012) 1525-1530.
- [22] M. Seelmann-Eggebert, P. Meisen, F. Schaudel, P. Koidl, A. Vescan, H. Leier, "Heat-spreading diamond films for GaN-based high-power transistor devices", *Diamond and Related Materials* **10** (2001) 744-749.
- [23] R.P. Mildren, J.E. Butler, J.R. Rabeau, "CVD-diamond external cavity Raman laser at 573 nm", *Optics express* **16** (2008) 18950-18955.
- [24] Y. Kawano, S. Chiba, A. Inoue, "Application of diamond window for infrared laser diagnostics in a tokamak device", *Review of Scientific Instruments* **75** (2004) 279-280.
- [25] A. Kriele, O.A. Williams, M. Wolfer, D. Brink, W. Müller-Sebert, C.E. Nebel, "Tuneable optical lenses from diamond thin films", *Applied Physics Letters* **95** (2009) 031905.
- [26] M. Yoshimura, K. Honda, T. Kondo, R. Uchikado, Y. Einaga, T.N. Rao, D. Tryk, A. Fujishima, "Factors controlling the electrochemical potential window for diamond electrodes in non-aqueous electrolytes", *Diamond and Related Materials* **11** (2002) 67-74.
- [27] P. Arumugam, S. Siddiqui, H. Zeng, J.A. Carlisle, "Nanocrystalline diamond biosensors", *Biosensors Based on Nanomaterials and Nanodevices* (2013) 243-245.

- [28] S. Siddiqui, Z. Dai, C.J. Stavis, H. Zeng, N. Moldovan, R.J. Hamers, J.A. Carlisle, P.U. Arumugam, "A quantitative study of detection mechanism of a label-free impedance biosensor using ultrananocrystalline diamond microelectrode array", *Biosensors and Bioelectronics* **35** (2012) 284-290.
- [29] C.E. Nebel, B. Rezek, D. Shin, H. Uetsuka, N. Yang, "Diamond for bio-sensor applications", *Journal of Physics D: Applied Physics* **40** (2007) 6443.
- [30] L.F. Dobrzhinetskaya, "Microdiamonds—frontier of ultrahigh-pressure metamorphism: a review", *Gondwana Research* **21** (2012) 207-223.
- [31] B. Deljanin, M. Alessandri, A. Peretti, M. Astrom, "NDT breaking the 10 carat barrier: World record faceted and gem-quality synthetic diamonds investigated", *Contributions to Gemology* **15** (2015) 7
- [32] E. Fuentes-Fernandez, J. Alcantar-Peña, G. Lee, A. Boulom, H. Phan, B. Smith, T. Nguyen, S. Sahoo, F. Ruiz-Zepeda, M. Arellano-Jimenez, "Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via Hot Filament Chemical Vapor Deposition for scaling to large area applications", *Thin Solid Films* **603** (2016) 62-68.
- [33] D.E. Meyer, R.O. Dillon, J.A. Woollam, "Radio-frequency plasma chemical vapor deposition growth of diamond", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **7** (1989) 2325-2327.
- [34] R. Zhu, J. Miao, J. Liu, L. Chen, J. Guo, C. Hua, T. Ding, H. Lian, C. Li, "High temperature thermal conductivity of free-standing diamond films prepared by DC arc plasma jet CVD", *Diamond and Related Materials* **50** (2014) 55-59.
- [35] K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, T. Horiuchi, "Synthesis of diamonds by use of microwave plasma chemical-vapor deposition: Morphology and growth of diamond films", *Physical Review B* **38** (1988) 4067.
- [36] P.W. May, "Diamond thin films: a 21st-century material", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **358** (2000) 473-495.
- [37] J. Achard, F. Silva, O. Brinza, A. Tallaire, A. Gicquel, "Coupled effect of nitrogen addition and surface temperature on the morphology and the kinetics of thick CVD diamond single crystals", *Diamond and Related Materials* **16** (2007) 685-689.
- [38] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, A. Gicquel, "Effect of increasing the microwave density in both continuous and pulsed wave mode on the growth of monocrystalline diamond films", *physica status solidi (a)* **202** (2005) 2059-2065.
- [39] H. Bensalah, I. Stenger, G. Sakr, J. Barjon, R. Bachelet, A. Tallaire, J. Achard, N. Vaissiere, K.H. Lee, S. Saada, J.C. Arnault, "Mosaicity, dislocations and strain in heteroepitaxial diamond grown on iridium", *Diamond and Related Materials* **66** (2016) 188-195.

- [40] A. Van Der Drift, "Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers", *Philips Res. Rep* **22** (1967) 267.
- [41] O. Williams, "Nanocrystalline diamond", *Diamond and Related Materials* **20** (2011) 621-640.
- [42] D.G. Goodwin, "Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry", *Journal of applied physics* **74** (1993) 6888-6894.
- [43] M. Frenklach, K.E. Spear, "Growth mechanism of vapor-deposited diamond", *Journal of Materials Research* **3** (1988) 133-140.
- [44] M. Frenklach, "Molecular processes during vapor phase deposition of diamond", *Carbon* **28** (1990) 759-760.
- [45] E. Vietzke, V. Philipps, K. Flaskamp, P. Koidl, C. Wild, "The reaction of atomic hydrogen with aC: H and diamond films", *Surface and Coatings Technology* **47** (1991) 156-161.
- [46] W. Piekarczyk, R. Messier, R. Roy, C. Engdahl, "Diamond deposition by chemical vapor transport with hydrogen in a closed system", *Journal of Crystal Growth* **106** (1990) 279-293.
- [47] J.C. Angus, C.C. Hayman, "Low-pressure, metastable growth of diamond and" diamondlike" phases", *Science* **241** (1988) 913-921.
- [48] T.R. Anthony, "Metastable synthesis of diamond", in *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides* (1990) Springer 133-158.
- [49] T. Izak, O. Babchenko, S. Potocky, Z. Remes, H. Kozak, E. Verveniotis, B. Rezek, A. Kromka, "Low temperature diamond growth", *Nanodiamond* (2014) Royal Society of Chemistry 290-342.
- [50] A. Vescan, W. Ebert, T. Borst, E. Kohn, "Electrical characterisation of diamond resistors etched by RIE", *Diamond and Related Materials* **5** (1996) 747-751.
- [51] M. Ihara, H. Maeno, K. Miyamoto, H. Komiyama, "Low-temperature deposition of diamond in a temperature range from 70° C to 700° C", *Diamond and Related Materials* **1** (1992) 187-190.
- [52] H. S.J and W. A.M, "Effects of Oxygen on Diamond Growth", *Materials Research Society Symposium Proceedings* **162** (1989)
- [53] J. Stiegler, T. Lang, M. Nyga, Y. Von Kaenel, E. Blank, "Low temperature limits of diamond film growth by microwave plasma-assisted CVD", *Diamond and Related Materials* **5** (1996) 226-230.
- [54] J. Venables, G. Spiller, "Nucleation and growth of thin films", *Surface Mobilities on Solid Materials* (1983) Springer 341-404.
- [55] H. Liu, D.S. Dandy, "Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent developments", *Diamond and Related Materials* **4** (1995) 1173-1188.

- [56] G. Cicala, P. Bruno, F. Bénédic, F. Silva, K. Hassouni, G.S. Senesi, "Nucleation, growth and characterization of nanocrystalline diamond films", *Diamond and Related Materials* **14** (2005) 421-425.
- [57] A.R. Badzian, "Defect structure of synthetic diamond and related phases", *Advances in X-ray Analysis* **31** (1987) 113-128.
- [58] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, P. Koidl, "Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology", *Diamond and Related Materials* **3** (1994) 373-381.
- [59] D.M. Gruen, X. Pan, A.R. Krauss, S. Liu, J. Luo, C.M. Foster, "Deposition and characterization of nanocrystalline diamond films", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **12** (1994) 1491-1495.
- [60] P. May, J.N. Harvey, J. Smith, Y.A. Mankelevich, "Reevaluation of the mechanism for ultrananocrystalline diamond deposition from Ar/CH₄/H₂ gas mixtures", *Journal of applied physics* **99** (2006) 104907.
- [61] P. Bruno, F. Bénédic, F. Mohasseb, G. Lombardi, F. Silva, K. Hassouni, "Improvement of nanocrystalline diamond film growth process using pulsed Ar/H₂/CH₄ microwave discharges", *Journal of Physics D: Applied Physics* **37** (2004) L35-L39.
- [62] K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa, Y. Koga, "Large-area and low-temperature nanodiamond coating by microwave plasma chemical vapor deposition", *New Diamond Front. Carbon Technol* **16** (2006) 337-346.
- [63] F. Fendrych, A. Taylor, L. Peksa, I. Kratochvilova, J. Vlcek, V. Rezacova, V. Petrak, Z. Kluiber, L. Fekete, M. Liehr, "Growth and characterization of nanodiamond layers prepared using the plasma-enhanced linear antennas microwave CVD system", *Journal of Physics D: Applied Physics* **43** (2010) 374018.
- [64] A. Kromka, O. Babchenko, T. Izak, K. Hruska, B. Rezek, "Linear antenna microwave plasma CVD deposition of diamond films over large areas", *Vacuum* **86** (2012) 776-779.
- [65] J. Kim, K. Tsugawa, M. Ishihara, Y. Koga, M. Hasegawa, "Large-area surface wave plasmas using microwave multi-slot antennas for nanocrystalline diamond film deposition", *Plasma Sources Science and Technology* **19** (2009) 015003.
- [66] K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, Y. Koga, M. Hasegawa, "Nanocrystalline diamond film growth on plastic substrates at temperatures below 100 C from low-temperature plasma", *Physical Review B* **82** (2010) 125460.
- [67] L. Latrasse, "Conception, caractérisation et applications des plasmas micro-onde en configuration matricielle" Thèse de Doctorat (2006) Université Joseph Fourier .
- [68] B. Baudrillart, F. Bénédic, O. Brinza, T. Bieber, T. Chauveau, J. Achard, A. Gicquel, "Microstructure and growth kinetics of nanocrystalline diamond films deposited in large area/low temperature distributed antenna array microwave-plasma reactor", *physica status solidi (a)* **212** (2015) 2611-2615.

- [69] B. Baudrillart, F. Bénédic, A. Tardieu, J. Achard, "Investigation of nucleation and growth of nanocrystalline diamond films deposited at low temperature using in situ laser reflectance interferometry", *physica status solidi (a)* **214** (2017) 1700205.
- [70] B. Baudrillart, F. Bénédic, T. Chauveau, A. Bartholomot, J. Achard, "Nanocrystalline diamond films grown at very low substrate temperature using a distributed antenna array microwave process: Towards polymeric substrate coating", *Diamond and Related Materials* **75** (2017) 44-51.
- [71] B. Baudrillart, F. Bénédic, A.S. Melouani, F.J. Oliveira, R.F. Silva, J. Achard, "Low-temperature deposition of nanocrystalline diamond films on silicon nitride substrates using distributed antenna array PECVD system", *physica status solidi (a)* **213** (2016) 2575-2581.
- [72] A.S.C. Nave, B. Baudrillart, S. Hamann, F. Bénédic, G. Lombardi, A. Gicquel, J.H. Van Helden, J. Röpcke, "Spectroscopic study of low pressure, low temperature H₂-CH₄-CO₂ microwave plasmas used for large area deposition of nanocrystalline diamond films. Part I: on temperature determination and energetic aspects", *Plasma Sources Science and Technology* **25** (2016) 065002.
- [73] A.S.C. Nave, B. Baudrillart, S. Hamann, F. Bénédic, G. Lombardi, A. Gicquel, J.H. Van Helden, J. Röpcke, "Spectroscopic study of low pressure, low temperature H₂-CH₄-CO₂ microwave plasmas used for large area deposition of nanocrystalline diamond films. Part II: on plasma chemical processes", *Plasma Sources Science and Technology* **25** (2016) 065003.
- [74] B. Baudrillart, A. Nave, S. Hamann, F. Bénédic, G. Lombardi, J. Van Helden, J. Röpcke, J. Achard, "Growth processes of nanocrystalline diamond films in microwave cavity and distributed antenna array systems: A comparative study", *Diamond and Related Materials* **71** (2017) 53-62.
- [75] L. Latrasse, N. Sadeghi, A. Lacoste, A. Bes, J. Pelletier, "Characterization of high density matrix microwave argon plasmas by laser absorption and electric probe diagnostics", *Journal of Physics D: Applied Physics* **40** (2007) 5177.
- [76] L. Latrasse, A. Lacoste, J. Sirou, J. Pelletier, "High density distributed microwave plasma sources in a matrix configuration: concept, design and performance", *Plasma Sources Science and Technology* **16** (2006) 7.
- [77] H. Chatei, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, C. Bruch, J.K. Krüger, "Effect of nitrogen concentration on plasma reactivity and diamond growth in a H₂/CH₄/N₂ microwave discharge", *Diamond and Related Materials* **6** (1997) 107-119.
- [78] W. Yang, J.H. Je, "Effects of secondary pretreatments of substrate on the nucleation of diamond film", *Journal of Materials Research* **11** (1996) 1787-1794.
- [79] O.A. Williams, O. Douhéret, M. Daenen, K. Haenen, E. Ōsawa, M. Takahashi, "Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond", *Chemical Physics Letters* **445** (2007) 255-258.

- [80] Y. Liu, P. Tso, I. Lin, Y. Tzeng, Y. Chen, "Comparative study of nucleation processes for the growth of nanocrystalline diamond", *Diamond and Related Materials* **15** (2006) 234-238.
- [81] T. Petit, H. Yuzawa, M. Nagasaka, R. Yamanoi, E. Osawa, N. Kosugi, E.F. Aziz, "Probing interfacial water on nanodiamonds in colloidal dispersion", *The journal of physical chemistry letters* **6** (2015) 2909-2912.
- [82] G. Binning, C. Quate, C. Gerber, "Atomic force microscope", *Physical Review Letters* **56** (1986) 930.
- [83] M.Z. Baykara, U. Schwarz, "Atomic force microscopy: Methods and applications", *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (2017) Elsevier.
- [84] C. Gaillard, B. Cathala, "Étude par microscopie à force atomique de l'organisation cœur-couronne de nanoparticules hétéroxylanes-lignine de synthèse, modèles des parois végétales lignifiées", *Cahier des Techniques de l'INRA* (2009) 81-90.
- [85] C.V. Raman, "A new radiation", *Indian Journal of Physics* **2** (1928) 387-398.
- [86] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, F. Fillaux, "Spectrométrie Raman", *Techniques de l'Ingénieur* P 2865.
- [87] A.M. Zaitsev, "Optical Properties of Diamond : a Data Handbook", (2001) Springer.
- [88] A. Ferrari, J. Robertson, "Origin of the 1150 cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond", *Physical Review B* **63** (2001) 121405.
- [89] T. Bauer, M. Schreck, H. Sternschulte, B. Stritzker, "High growth rate homoepitaxial diamond deposition on off-axis substrates", *Diamond and Related Materials* **14** (2005) 266-271.
- [90] S.J. Harris, A.M. Weiner, S. Praver, K. Nugent, "Diamond film quality: Effects of gas phase concentrations on the Raman spectra", *Journal of applied physics* **80** (1996) 2187-2194.
- [91] A.M. Zaitsev, "Optical properties of diamond: a data handbook", (2013) Springer Science & Business Media.
- [92] E. Gheeraert, P. Gonon, A. Deneuille, L. Abello, G. Lucazeau, "Effect of boron incorporation on the "quality" of MPCVD diamond films", *Diamond and Related Materials* **2** (1993) 742-745.
- [93] B. Marcus, L. Fayette, M. Mermoux, L. Abello, G. Lucazeau, "Analysis of the structure of multi-component carbon films by resonant Raman scattering", *Journal of applied physics* **76** (1994) 3463-3470.
- [94] R. Nemanich, J. Glass, G. Lucovsky, R. Shroder, "Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **6** (1988) 1783-1787.
- [95] A. Ferrari, J. Robertson, "Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon", *Physical Review B* **64** (2001) 075414.

- [96] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, P. Knoll, S. Bokova, N. Salk, B. Günther, "Evidence for trans-polyacetylene in nano-crystalline diamond films", *Diamond and Related Materials* **12** (2003) 268-271.
- [97] S. Praver and R.J. Nemanich, "Raman spectroscopy of diamond and doped diamond", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **362** (2004) 2537-2565.
- [98] S. Praver, K. Nugent, D. Jamieson, J. Orwa, L.A. Bursill, J. Peng, "The Raman spectrum of nanocrystalline diamond", *Chemical Physics Letters* **332** (2000) 93-97.
- [99] F. Klauser, D. Steinmüller-Nethl, R. Kaindl, E. Bertel, N. Memmel, "Raman studies of nano-and ultra-nanocrystalline diamond films grown by hot-filament CVD", *Chemical Vapor Deposition* **16** (2010) 127-135.
- [100] W.H. Bragg, W.L. Bragg, "The reflection of X-rays by crystals. Proceedings of the Royal Society of London : Series A, Containing papers of a mathematical and physical character", **88** (1913) 428-438.
- [101] K. Brandenburg, H. Putz, "Match ! 2013"
- [102] M. Wojdyr, "Fityk: a general-purpose peak fitting program", *Journal of Applied Crystallography* **43** (2010) 1126-1128.
- [103] M. Morales, D. Chateigner, L. Lutterotti, "X-ray textural and microstructural characterisations by using the Combined Analysis Approach for the optical optimisation of micro-and nano-structured thin films", *Thin Solid Films* **517** (2009) 6264-6270.
- [104] H. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement", *Acta Crystallographica* **22** (1967) 151-152.
- [105] G. Caglioti, A.T. Paoletti, F. Ricci, "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction", *Nuclear Instruments* **3** (1958) 223-228.
- [106] F. Bénédic, "Contribution à l'étude du procédé de croissance de diamant par CVD assisté par plasma micro-onde: contrôles optiques in situ et caractérisation des films élaborés" Thèse de Doctorat (2000) Université Henri Poincaré, Nancy 1.
- [107] S. Zhgoon, A. Shvetsov, K. Bhattacharjee, O. Legrani, P. Pigeat, O. Elmazria, "Monitored vacuum deposition of dielectric coatings over surface acoustic wave devices", *Vacuum* **116** (2015) 1-6.
- [108] C. Campbell, "Surface Acoustic Wave Devices for Mobile and Wireless Communications, Four-Volume Set" (1998) Academic press.
- [109] D. Morgan, "Surface acoustic wave filters: With applications to electronic communications and signal processing" (2010) Academic Press.

- [110] A. Shvetsov, S. Zhgoon, I. Antcev, S. Bogoslovsky, G. Sapozhnikov, "Quartz orientations for optimal power efficiency in wireless SAW temperature sensors", European Frequency and Time Forum (EFTF) IEEE (2016).
- [111] A. Pohl, "A review of wireless SAW sensors", IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control **47** (2000) 317-332.
- [112] A. Talbi, F. Sarry, F. Moreira, M. Elhakiki, O. Elmazria, L. Le Brizoual, P. Alnot, "Zero TCF ZnO/Quartz SAW structure for gas sensing applications", Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium and Exposition (2004).
- [113] R. White, F. Voltmer, "Direct piezoelectric coupling to surface elastic waves", Applied Physics Letters **7** (1965) 314-316.
- [114] M. Hamsch, R. Hoffmann, W. Buff, M. Binhack, S. Klett, "An interrogation unit for passive wireless SAW sensors based on Fourier transform", IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control **51** (2004) 1449-1456.
- [115] L. Reindl, C. Ruppel, A. Kirmayr, N. Slockhausen, M. Hilhorst, "Passive radio requestable SAW water content sensor", IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings International Symposium (1999).
- [116] F. Ménil, "Microcapteurs de gaz" (2008) Lavoisier.
- [117] L. Le Brizoual, O. Elmazria, S. Zhgoon, A. Soussou, F. Sarry, M.A. Djouadi, "AlN/ZnO/Diamond waveguiding layer acoustic wave structure: theoretical and experimental results", IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control **57** (2010) 1818-1824.
- [118] S. Hage-Ali, O. Elmazria, G. Pierson, R. Kouitat, M. Deroh, F. Bartoli, T. Aubert, A. Talbi, "Packageless acoustic wave sensors for wireless body-centric applications", IEEE SENSORS (2016).
- [119] K. Higaki, H. Nakahata, H. Kitabayashi, S. Fujii, K. Tanabe, Y. Seki, S.I. Shikata, "High power durability of diamond surface acoustic wave filter", IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control **44** (1997) 1395-1400.
- [120] O. Elmazria, T. Aubert, "Wireless SAW sensor for high temperature applications: Material point of view", Smart Sensors, Actuators, and MEMS V. International Society for Optics and Photonics (2011).
- [121] <https://Theconversation.Com/Les-Capteurs-De-Demain-Seront-Il-Tatoues-115410>
- [122] C. Floer, S. Hage-Ali, S. Zhgoon, M. Moutaouekkil, F. Bartoli, H. Mishra, S. Mc Murtry, P. Pigeat, T. Aubert, O.B. Matar, "AlN/ZnO/LiNbO₃ packageless structure as a low-profile sensor for potential on-body applications", IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control **65** (2018) 1925-1932.
- [123] C. Floer, M. Moutaouekkil, F. Bartoli, H. Mishra, S. Hage-Ali, S. Mc Murtry, P. Pigeat, O. Elmazria, T. Aubert, S. Zhgoon, "AlN/ZnO/LiNbO₃ packageless structure as a low-profile sensor for on-body applications", IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS) (2017).

- [124] K. Yamanouchi, N. Sakurai and T. Satoh, "SAW propagation characteristics and fabrication technology of piezoelectric thin film/diamond structure", Proceedings IEEE Ultrasonics Symposium (1989).
- [125] D. Dekkar, F. Bénédic, C. Falentin-Daudré, O. Brinza, R. Issaoui, J. Achard, "Investigation of a distributed antenna array microwave system for the three-dimensional low-temperature growth of nanocrystalline diamond films", *Diamond and Related Materials* **94** (2019) 28-36.
- [126] W. Yang, O. Auciello, J.E. Butler, W. Cai, J.A. Carlisle, J.E. Gerbi, D.M. Gruen, T. Knickerbocker, T.L. Lasseter, J.N. Russell, "DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates", *Nature materials* **1** (2002) 253-257.
- [127] V. Vaijayanthimala, P. Y. Cheng, S. H. Yeh, K. K. Liu, C. H. Hsiao, J. I. Chao, H. C. Chang, "The long-term stability and biocompatibility of fluorescent nanodiamond as an in vivo contrast agent", *Biomaterials* **33** (2012) 7794-7802.
- [128] K.E. Zakrzewska, A. Samluk, M. Wierzbicki, S. Jaworski, M. Kutwin, E. Sawosz, A. Chwalibog, D.G. Pijanowska, K.D. Pluta, "Analysis of the cytotoxicity of carbon-based nanoparticles, diamond and graphite, in human glioblastoma and hepatoma cell lines", *PloS one* **10** (2015) e0122579.
- [129] X. Xiao, J. Wang, C. Liu, J.A. Carlisle, B. Mech, R. Greenberg, D. Guven, R. Freda, M.S. Humayun, J. Weiland, "In vitro and in vivo evaluation of ultrananocrystalline diamond for coating of implantable retinal microchips", *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials* **77** (2006) 273-281.
- [130] L. Le Brizoual, O. Elmazria, "FEM modeling of AlN/diamond surface acoustic waves device", *Diamond and Related Materials* **16** (2007) 987-990.
- [131] M. Benetti, D. Cannata, F. Di Pictrantonio, E. Verona, "Growth of AlN piezoelectric film on diamond for high-frequency surface acoustic wave devices", *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control* **52** (2005) 1806-1811.
- [132] M.B. Assouar, O. Elmazria, P. Kirsch, P. Alnot, V. Mortet, C. Tiusan, "High-frequency surface acoustic wave devices based on AlN/diamond layered structure realized using e-beam lithography", *Journal of applied physics* **101** (2007) 114507.
- [133] V. Mortet, O. Elmazria, M. Nesladek, M. Assouar, G. Vanhoyland, J. D'haen, M. D'olieslaeger, P. Alnot, "Surface acoustic wave propagation in aluminum nitride-unpolished freestanding diamond structures", *Applied Physics Letters* **81** (2002) 1720-1722.
- [134] F. Bénédic, M.B. Assouar, P. Kirsch, D. Monéger, O. Brinza, O. Elmazria, P. Alnot, A. Gicquel, "Very high frequency SAW devices based on nanocrystalline diamond and aluminum nitride layered structure achieved using e-beam lithography", *Diamond and Related Materials* **17** (2008) 804-808.

- [135] F. Bénédic, M.B.Assouar, F. Mohasseb, O. Elmazria, P. Alnot, A. Gicquel, "Surface acoustic wave devices based on nanocrystalline diamond and aluminium nitride", *Diamond and Related Materials* **13** (2004) 347-353.
- [136] S. Wu, R. Ro, Z.-X. Lin, "Rayleigh surface acoustic wave modes of (100) ZnO films on (111) diamond", *Applied Physics Letters* **94** (2009) 032908.
- [137] O. Elmazria, S. Zhgoon, L. Le Brizoual, F. Sarry, D. Tsimbal, M.A. Djouadi, "AlN/ZnO/diamond structure combining isolated and surface acoustic waves", *Applied Physics Letters* **95** (2009) 233503.
- [138] S. Fujii, Y. Seki, K. Yoshida, H. Nakahata, K. Higaki, H. Kitabayashi, S. Shikata, "Diamond wafer for SAW application", *IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings. An International Symposium* (1997).
- [139] C. Floer, M. Moutaouekkil, F. Bartoli, H. Mishra, S. Mc Murtry, S. Hage-Ali, O. Elmazria, D. Dekkar, B. Baudrillart, F. Bénédic, "Diamond/ZnO/LiNbO₃ structure for packageless acoustic wave sensors", *IEEE SENSORS* (2017).
- [140] Y.Q. Li, Y.Q. Zheng, X.N. Tu, K.N. Xiong, Q. M. Lin, E.W. Shi, "The high temperature resistivity of lithium niobate and related crystals", *Proceedings of the IEEE Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications* (2014).
- [141] I. Calizo, K.A. Alim, V.A. Fonoberov, S. Krishnakumar, M. Shamsa, A.A. Balandin, R. Kurtz, "Micro-Raman spectroscopic characterization of ZnO quantum dots, nanocrystals, and nanowires", *Quantum Dots, Particles, and Nanoclusters IV. International Society for Optics and Photonics* (2007).
- [142] G.D. P. Pobedinskas, W. Dexters, W. Janssen, S.D. Janssens, B. Conings, B. Ruttens, J. D'haen, H.G. Boyen, A. Hardy, M. K. Van Bael, K. Haenen, "Surface plasma pretreatment for enhanced diamond nucleation on AlN", *Applied Physics Letters* **102** (2013) 201609.
- [143] A. Taabouche, A. Bouabellou, F. Kermiche, F. Hanini, S. Menakh, Y. Bouachiba, T. Kerdja, C. Benazzouz, M. Bouafia, S. Amara, "Effect of Substrates on the Properties of ZnO Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition", *Advances in Materials Physics and Chemistry* **03** (2013) 209-213.
- [144] V. Caciuc, A. Postnikov, G. Borstel, "Ab initio structure and zone-center phonons in LiNbO₃", *Physical Review B* **61** (2000) 8806.
- [145] G. Malovichko, V. Grachev, E. Kokanyan, O. Schirmer, K. Betzler, B. Gather, F. Jermann, S. Klauer, U. Schlarb, M. Wöhlecke, "Characterization of stoichiometric LiNbO₃ grown from melts containing K₂O", *Applied Physics A* **56** (1993) 103-108.
- [146] Y. Repelin, E. Husson, F. Bennani, C. Proust, "Raman spectroscopy of lithium niobate and lithium tantalate. Force field calculations", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **60** (1999) 819-825.
- [147] A. Ridah, P. Bourson, M. Fontana, G. Malovichko, "The composition dependence of the Raman spectrum and new assignment of the phonons in", *Journal of Physics: Condensed Matter* **9** (1997) 9687.

- [148] C. Vargas-Hernández, F. Jiménez-García, J. Jurado, V.H. Granada, "XRD, μ -Raman and optical absorption investigations of ZnO deposited by SILAR method", *Microelectronics Journal* **39** (2008) 1347-1348.
- [149] I. Oliveira, C. Otani, H. Maciel, M. Massi, L.K. Noda, M.L.A. Temperini, "Raman active E2 modes in aluminum nitride films", *Journal of materials science: materials in electronics* **12** (2001) 259-262.
- [150] R.J. Narayan, "The next generation of biomaterial development", *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* **368** (2010) 1831-7.
- [151] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons, "Biomaterials science: an introduction to materials in medicine", (2004) Elsevier.
- [152] K. Jozwik, A. Karczewska, "The new generation Ti6Al4V artificial heart valve with nanocrystalline diamond coating on the ring and with Derlin disc after long-term mechanical fatigue examination", *Diamond and Related Materials* **16** (2007) 1004-1009.
- [153] H.E. Achneck, R.M. Jamiolkowski, A.E. Jantzen, J.M. Haseltine, W.O. Lane, J.K. Huang, L.J. Galinat, M.J. Serpe, F.H. Lin, M. Li, A. Parikh, L. Ma, T. Chen, B. Sileshi, C.A. Milano, C.S. Wallace, T.V. Stabler, J.D. Allen, G.A. Truskey, J.H. Lawson, "The biocompatibility of titanium cardiovascular devices seeded with autologous blood-derived endothelial progenitor cells: EPC-seeded antithrombotic Ti implants", *Biomaterials* **32** (2011) 10-8.
- [154] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, "Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications", (2012): Springer Science & Business Media.
- [155] M. Long, H. Rack, "Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective", *Biomaterials* **19** (1998) 1621-1639.
- [156] X. Zhao, M. Niinomi, M. Nakai, G. Miyamoto and T. Furuhashi, "Microstructures and mechanical properties of metastable Ti-30Zr-(Cr, Mo) alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications", *Acta Biomater* **7** (2011) 3230-6.
- [157] Y. Tian, C. Chen, S. Li, Q. Huo, "Research progress on laser surface modification of titanium alloys", *Applied Surface Science* **242** (2005) 177-184.
- [158] H. Guleryuz, H. Cimenoglu, "Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation", *Surface and Coatings Technology* **192** (2005) 164-170.
- [159] J. Guo, R.J. Padilla, W. Ambrose, I.J. De Kok, L.F. Cooper, "The effect of hydrofluoric acid treatment of TiO₂ grit blasted titanium implants on adherent osteoblast gene expression in vitro and in vivo", *Biomaterials* **28** (2007) 5418-5425.
- [160] H.-W. Kim, H.-E. Kim, J.C. Knowles, "Fluor-hydroxyapatite sol-gel coating on titanium substrate for hard tissue implants", *Biomaterials* **25** (2004) 3351-3358.
- [161] A. Ewald, S.K. Glückermann, R. Thull, U. Gbureck, "Antimicrobial titanium/silver PVD coatings on titanium", *Biomedical engineering online* **5** (2006) 22.

- [162] S. Varanasi, J. Ni, D.M. Nelson, "Chemical vapor deposition process for depositing a titanium oxide coating", U.S. Patent No. 20,160,076,144. 17 Mar. 2016.
- [163] X. Liu, P.K. Chu, C. Ding, "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications", *Materials Science and Engineering: R: Reports* **47** (2004) 49-121.
- [164] R. Richards, "The effect of surface roughness on fibroblast adhesion in vitro", *Injury* **27** (1996) S/C38-S/C43.
- [165] D.D. Deligianni, N.D. Katsala, P.G. Koutsoukos, Y.F. Missirlis, "Effect of surface roughness of hydroxyapatite on human bone marrow cell adhesion, proliferation, differentiation and detachment strength", *Biomaterials* **22** (2000) 87-96.
- [166] T.J. Webster, C. Ergun, R.H. Doremus, R.W. Siegel, R. Bizios, "Enhanced functions of osteoblasts on nanophase ceramics", *Biomaterials* **21** (2000) 1803-1810.
- [167] W. Jakubowski, G. Bartosz, P. Niedzielski, W. Szymanski, B. Walkowiak, "Nanocrystalline diamond surface is resistant to bacterial colonization", *Diamond and Related Materials* **13** (2004) 1761-1763.
- [168] W. Okrój, M. Kamińska, L. Klimek, W. Szymański, B. Walkowiak, "Blood platelets in contact with nanocrystalline diamond surfaces", *Diamond and Related Materials* **15** (2006) 1535-1539.
- [169] R. Pareta, L. Yang, A. Kothari, S. Sirinath, X. Xiao, B.W. Sheldon, T.J. Webster, "Tailoring nanocrystalline diamond coated on titanium for osteoblast adhesion", *J Biomed Mater Res A* **95** (2010) 129-36.
- [170] R.L. Price, K. Ellison, K.M. Haberstroh, T.J. Webster, "Nanometer surface roughness increases select osteoblast adhesion on carbon nanofiber compacts", *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials* **70** (2004) 129-138.
- [171] M. Amaral, A.G. Dias, P.S. Gomes, M.A. Lopes, R.F. Silva, J.D. Santos, M.H. Fernandes, "Nanocrystalline diamond: In vitro biocompatibility assessment by MG63 and human bone marrow cells cultures", *Journal of Biomedical Materials Research PA* **87** (2008) 91-9.
- [172] F.R. Kloss, R. Gassner, J. Preiner, A. Ebner, K. Larsson, O. Hächl, T. Tuli, M. Rasse, D. Moser, K. Laimer, "The role of oxygen termination of nanocrystalline diamond on immobilisation of BMP-2 and subsequent bone formation", *Biomaterials* **29** (2008) 2433-2442.
- [173] P. Metzler, C. Von Wilmsowsky, B. Stadlinger, W. Zemmann, K.A. Schlegel, S. Rosiwal, S. Rupprecht, "Nano-crystalline diamond-coated titanium dental implants-a histomorphometric study in adult domestic pigs", *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery* **41** (2013) 532-8.

- [174] R. Lappalainen, M. Selenius, A. Anttila, Y.T. Konttinen, S.S. Santavirta, "Reduction of wear in total hip replacement prostheses by amorphous diamond coatings", *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials* **66** (2003) 410-413.
- [175] M.D. Fries, Y.K. Vohra, "Properties of nanocrystalline diamond thin films grown by MPCVD for biomedical implant purposes", *Diamond and Related Materials* **13** (2004) 1740-1743.
- [176] M.J. Papo, S.A. Catledge, Y.K. Vohra, C. Machado, "Mechanical wear behavior of nanocrystalline and multilayer diamond coatings on temporomandibular joint implants", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **15** (2004) 773-777.
- [177] O. Antonin, R. Schoeppner, M. Gabureac, L. Pethö, J. Michler, P. Raynaud, T. Nelis, "Nano crystalline diamond MicroWave Chemical Vapor Deposition growth on three dimension structured silicon substrates at low temperature", *Diamond and Related Materials* **83** (2018) 67-74.
- [178] F. Bénédic, B. Baudrillart, J. Achard, "Modelling of low-temperature/large-area distributed antenna array microwave-plasma reactor used for nanocrystalline diamond deposition", *The European Physical Journal Applied Physics* **81** (2018) 10804.
- [179] "COMSOL Multiphysics® v. 5.2, www.comsol.com COMSOL AB, Stockholm, Sweden (2016).
- [180] D. Dekkar, " Synthèse de films de diamant nanocristallin à très basse température par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde distribué", Stage de Master (2017) Université Sorbonne Paris Nord.
- [181] M. Domonkos, T. Ižák, M. Varga, Š. Potocký, P. Demo, A. Kromka, "Diamond nucleation and growth on horizontally and vertically aligned Si substrates at low pressure in a linear antenna microwave plasma system", *Diamond and Related Materials* **82** (2018) 41-49.
- [182] M. Amaral, F. Mohasseb, F.J. Oliveira, F. Bénédic, R.F. Silva, A. Gicquel, "Nanocrystalline diamond coating of silicon nitride ceramics by microwave plasma-assisted CVD", *Thin Solid Films* **482** (2005) 232-236.
- [183] C. Popov, S. Bliznakov, S. Boycheva, N. Milinovic, M.D. Apostolova, N. Anspach, C. Hammann, W. Nellen, J.P. Reithmaier, W. Kulisch, "Nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite coatings for biomedical applications", *Diamond and Related Materials* **17** (2008) 882-887.
- [184] E. Vargis, C.B. Peterson, J.L. Morrell-Falvey, S.T. Retterer, C.P. Collier, "The effect of retinal pigment epithelial cell patch size on growth factor expression", *Biomaterials* **35** (2014) 3999-4004.
- [185] J. Rosales-Leal, M. Rodríguez-Valverde, G. Mazzaglia, P. Ramón-Torregrosa, L. Díaz-Rodríguez, O. García-Martínez, M. Vallecillo-Capilla, C. Ruiz, M. Cabrerizo-Vílchez, "Effect of roughness, wettability and morphology of engineered titanium surfaces on osteoblast-like

cell adhesion", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **365** (2010) 222-229.

[186] T. Wassmann, S. Kreis, M. Behr, R. Buergers, "The influence of surface texture and wettability on initial bacterial adhesion on titanium and zirconium oxide dental implants", *International journal of implant dentistry* **3** (2017) 1-11.

[187] L. Hao, X. Fu, T. Li, N. Zhao, X. Shi, F. Cui, C. Du, Y. Wang, "Surface chemistry from wettability and charge for the control of mesenchymal stem cell fate through self-assembled monolayers", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **148** (2016) 549-556.

[188] T. Lechleitner, F. Klauser, T. Seppi, J. Lechner, P. Jennings, P. Perco, B. Mayer, D. Steinmüller-Nethl, J. Preiner, P. Hinterdorfer, "The surface properties of nanocrystalline diamond and nanoparticulate diamond powder and their suitability as cell growth support surfaces", *Biomaterials* **29** (2008) 4275-4284.

[189] L. Ostrovskaya, V. Perevertailo, V. Ralchenko, A. Dementjev, O. Loginova, "Wettability and surface energy of oxidized and hydrogen plasma-treated diamond films", *Diamond and Related Materials* **11** (2002) 845-850.

[190] P. Van Wachem, T. Beugeling, J. Feijen, A. Bantjes, J. Detmers, W. Van Aken, "Interaction of cultured human endothelial cells with polymeric surfaces of different wettabilities", *Biomaterials* **6** (1985) 403-408.

[191] F. Klauser, S. Ghodbane, R. Boukherroub, S. Szunerits, D. Steinmüller-Nethl, E. Bertel, N. Memmel, "Comparison of different oxidation techniques on single-crystal and nanocrystalline diamond surfaces", *Diamond and Related Materials* **19** (2010) 474-478.

[192] O.A. Shenderova, D.M. Gruen, "Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties and applications", (2012) William Andrew.

[193] S. Jin, T. Moustakas, "Effect of nitrogen on the growth of diamond films", *Applied Physics Letters* **65** (1994) 403-405.

[194] H. Yamada, A. Chayahara, Y. Mokuno, "Effects of intentionally introduced nitrogen and substrate temperature on growth of diamond bulk single crystals", *Japanese Journal of Applied Physics* **55** (2016) 01AC07.

[195] J. Lu, Y. Gu, T. Grotjohn, T. Schuelke, J. Asmussen, "Experimentally defining the safe and efficient, high pressure microwave plasma assisted CVD operating regime for single crystal diamond synthesis", *Diamond and Related Materials* **37** (2013) 17-28.

[196] S. Dunst, H. Sternschulte, M. Schreck, "Growth rate enhancement by nitrogen in diamond chemical vapor deposition—a catalytic effect", *Applied Physics Letters* **94** (2009) 224101.

[197] S. Bogdanov, A. Vikharev, A. Gorbachev, A. Muchnikov, D. Radishev, N. Ovechkin, V. Parshin, "Growth-rate Enhancement of High-quality, Low-loss CVD-produced Diamond Disks Grown for Microwave Windows Application", *Chemical Vapor Deposition* **20** (2014) 32-38.

[198] T. Liu, D. Raabe, "Influence of nitrogen doping on growth rate and texture evolution of chemical vapor deposition diamond films", *Applied Physics Letters* **94** (2009) 021119.

- [199] W. Müller-Sebert, E. Wörner, F. Fuchs, C. Wild, P. Koidl, "Nitrogen induced increase of growth rate in chemical vapor deposition of diamond", *Applied Physics Letters* **68** (1996) 759-760.
- [200] C.-S. Yan, Y.K. Vohra, H.-K. Mao, R.J. Hemley, "Very high growth rate chemical vapor deposition of single-crystal diamond", *Proceedings of the National Academy of Sciences* **99** (2002) 12523-12525.
- [201] J.B. O. Elmazria, H. Chatei, L. De Pouques, M. Remy, P. Alnot "Influence of nitrogen incorporation on the electrical properties of MPCVD diamond films growth in CH₄- CO₂- N₂ and CH₄-H₂-N₂ gas mixtures", *Thin Solid Films* **374** (2000) 27.
- [202] J. Achard, A. Tallaire, R. Sussmann, F. Silva, A. Gicquel, "The control of growth parameters in the synthesis of high-quality single crystalline diamond by CVD", *Journal of Crystal Growth* **284** (2005) 396-405.
- [203] G. Cao, J. Schermer, W. Van Enckevort, W. Elst, L. Giling, "Growth of {100} textured diamond films by the addition of nitrogen", *Journal of applied physics* **79** (1996) 1357-1364.
- [204] R. Locher, C. Wild, N. Herres, D. Behr, P. Koidl, "Nitrogen stabilized <100> texture in chemical vapor deposited diamond films", *Applied Physics Letters* **65** (1994) 34-36.
- [205] F. Silva, F. Bénédic, P. Bruno, A. Gicquel, "Formation of <110> texture during nanocrystalline diamond growth: an X-ray diffraction study", *Diamond and Related Materials* **14** (2005) 398-403.
- [206] C.J. Tang, A.J. Neves, S. Pereira, A.J.S. Fernandes, J. Grácio, M.C. Carmo, "Effect of nitrogen and oxygen addition on morphology and texture of diamond films (from polycrystalline to nanocrystalline)", *Diamond and Related Materials* **17** (2008) 72-78.
- [207] J. Stiegler, A. Bergmaier, J. Michler, S. Laufer, G. Dollinger, E. Blank, "The effect of nitrogen on low temperature growth of diamond films", *Thin Solid Films* **352** (1999) 29-40.
- [208] E. Wörner, E. Pleuler, C. Wild, P. Koidl, "Thermal and optical properties of high purity CVD-diamond discs doped with boron and nitrogen", *Diamond and Related Materials* **12** (2003) 744-748.
- [209] K.L. Ma, W.J. Zhang, Y.S. Zou, Y.M. Chong, K.M. Leung, I. Bello, S.T. Lee, "Electrical properties of nitrogen incorporated nanocrystalline diamond films", *Diamond and Related Materials* **15** (2006) 626-630.
- [210] M. Vojs, M. Varga, O. Babchenko, T. Ižák, M. Mikolášek, M. Marton, A. Kromka, "Structural and electrical characterization of diamond films deposited in nitrogen/oxygen containing gas mixture by linear antenna microwave CVD process", *Applied Surface Science* **312** (2014) 226-230.
- [211] L. Bergman, M. McClure, J. Glass, R. Nemanich, "The origin of the broadband luminescence and the effect of nitrogen doping on the optical properties of diamond films", *Journal of applied physics* **76** (1994) 3020-3027.

- [212] P. Bruno, F. Bénédic, F. Mohasseb, F. Silva, K. Hassouni, "Effects of substrate temperature on nanocrystalline diamond growth: an in-situ optical study using pyrometric interferometry", *Thin Solid Films* **482** (2005) 50-55.
- [213] S. Welzel, O. Guaitella, C. Lazzaroni, C. Pintassilgo, A. Rousseau, J. Röpcke, "NO kinetics in pulsed low-pressure plasmas studied by time-resolved quantum cascade laser absorption spectroscopy", *Plasma Sources Science and Technology* **20** (2011) 015020.
- [214] F. Hempel, "Absorption Spectroscopy Studies in Low Pressure Non Equilibrium Molecular Plasmas Using Tunable Infrared Diode Lasers", (2003) Logos-Verlag.
- [215] L. Mechold, "Diagnostic Studies of Microwave Plasmas Containing Hydrocarbons Using Tunable Diode Lasers", (2000) Logos-Verlag.
- [216] M. Zahniser, D. Nelson C. Kolb, "Applied Combustion Diagnostics", Taylor and Francis, New York **648** (2002)
- [217] D. Nelson, J. Shorter, J. Mcmanus, M. Zahniser, "Sub-part-per-billion detection of nitric oxide in air using a thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade laser spectrometer", *Applied Physics B* **75** (2002) 343-350.
- [218] J. Röpcke, L. Mechold, M. KäNing, J. Anders, F.G. Wienhold, D. Nelson, M. Zahniser, "IRMA: A tunable infrared multicomponent acquisition system for plasma diagnostics", *Review of Scientific Instruments* **71** (2000) 3706.
- [219] R. Eng, J. Butler, K. Linden, "Tunable diode laser spectroscopy: an invited review", *Optical Engineering* **19** (1980) 196945.
- [220] K. Ouaras, "Mécanismes de formation et dynamique du transport des poussières de carbone et de tungstène dans un plasma Micro-Onde magnétisé et non-magnétisé" Thèse de Doctorat (2016) Université Sorbonne Paris Nord.
- [221] J. Faist, F. Capasso, D.L. Sivco, C. Sirtori, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, "Quantum cascade laser", *Science* **264** (1994) 553-556.
- [222] J. Röpcke, P. Davies, N. Lang, A. Rousseau, S. Welzel, "Applications of quantum cascade lasers in plasma diagnostics: a review", *Journal of Physics D: Applied Physics* **45** (2012) 423001.
- [223] D. Lopatik, S. Niemiets, M. Fröhlich, J. Röpcke, H. Kersten, "Plasma Chemical Study of a RF Discharge Containing Aluminum Tri-Isopropoxide Using MIR Absorption Spectroscopy Based on External-Cavity Quantum Cascade Lasers", *Contributions to Plasma Physics* **52** (2012) 864-871.
- [224] A.S.C. Nave, B. Baudrillart, S. Hamann, F. Bénédic, G. Lombardi, A. Gicquel, J. H. Van Helden, J. Röpcke, "Spectroscopic study of low pressure, low temperature H₂-CH₄-CO₂ microwave plasmas used for large area deposition of nanocrystalline diamond films. Part II: on plasma chemical processes", *Plasma Sources Science and Technology* **25** (2016) 065003.

- [225] S. Hamann, K. Börner, I. Burlacov, H.-J. Spies, M. Strämke, S. Strämke, J. Röpcke, "Plasma nitriding monitoring reactor: A model reactor for studying plasma nitriding processes using an active screen", *Review of Scientific Instruments* **86** (2015) 123503.
- [226] J. Röpcke, P.B. Davies, S. Hamann, M. Hannemann, N. Lang, J. P.H. Van Helden, "Applying quantum cascade laser spectroscopy in plasma diagnostics", *Photonics* **3** (2016) 45.
- [227] D. Lopatik, N. Lang, U. Macherius, H. Zimmermann, J. Röpcke, "On the application of cw external cavity quantum cascade infrared lasers for plasma diagnostics", *Measurement Science and Technology* **23** (2012) 115501.
- [228] R.F. Curl, F. Capasso, C. Gmachl, A.A. Kosterev, B. Mcmanus, R. Lewicki, M. Pusharsky, G. Wysocki and F.K. Tittel, "Quantum cascade lasers in chemical physics", *Chemical Physics Letters* **487** (2010) 1-18.
- [229] L.S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chris Benner, M. Birk, L.R. Brown, M.R. Carleer, C. Chackerian, K. Chance, L.H. Coudert, V. Dana, V.M. Devi, J.M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, J.M. Hartmann, K.W. Jucks, A.G. Maki, J.Y. Mandin, S.T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C.P. Rinsland, M.a.H. Smith, J. Tennyson, R.N. Tolchenov, R.A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, G. Wagner, "The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **96** (2005) 139-204.
- [230] L.S. Rothman, R. Gamache, R. Tipping, C. Rinsland, M. Smith, D.C. Benner, V.M. Devi, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Perrin, "The HITRAN molecular database: editions of 1991 and 1992", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **48** (1992) 469-507.
- [231] L.S. Rothman, C. Rinsland, A. Goldman, S. Massie, D. Edwards, J. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, "The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 edition", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **60** (1998) 665-710.
- [232] A.G. Maki, J.S. Wells, "New wavenumber calibration tables from heterodyne frequency measurements", *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology* **97** (1992) 409.
- [233] Y.A. Ba, C. Wenger, R. Surleau, V. Boudon, M. Rotger, L. Daumont, D.A. Bonhommeau, V.G. Tyuterev, M.-L. Dubernet, "MeCaSDa and ECaSDa: Methane and ethene calculated spectroscopic databases for the virtual atomic and molecular data centre", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **130** (2013) 62-68.
- [234] K. Y and H. M, "The Bending Energy Levels of C₂H₂", *Journal of Molecular Spectroscopy* **150** (1991) 535.
- [235] L. Gomez, D. Jacquemart, N. Lacome, J.-Y. Mandin, "Line intensities of 12 C₂H₂ in the 7.7 μm spectral region", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **110** (2009) 2102-2114.
- [236] C. Cottaz, I. Kleiner, G. Tarrago, L. Brown, J. Margolis, R. Poynter, H. Pickett, T. Fouchet, P. Drossart, E. Lellouch, "Line positions and intensities in the 2v₂/v₄ vibrational system of 14 NH₃ near 5–7 μm", *Journal of Molecular Spectroscopy* **203** (2000) 285-309.

- [237] G. Li, I.E. Gordon, L.S. Rothman, Y. Tan, S.-M. Hu, S. Kassi, A. Campargue, E.S. Medvedev, "Rovibrational line lists for nine isotopologues of the CO molecule in the $X1\Sigma^+$ ground electronic state", *The Astrophysical Journal Supplement Series* **216** (2015) 15.
- [238] A. Maki, W. Quapp, S. Klee, "Intensities of hot-band transitions: HCN hot bands", *Journal of Molecular Spectroscopy* **171** (1995) 420-434.
- [239] V.M. Devi, D.C. Benner, M. Smith, C. Rinsland, S.W. Sharpe, R.L. Sams, "A multispectrum analysis of the ν_1 band of $H^{12}C^{14}N$: Part I. Intensities, self-broadening and self-shift coefficients", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **82** (2003) 319-341.
- [240] R.A. Toth, "'Linelist of water vapor parameters from 500 to 8000 cm^{-1} ", *The HITRAN molecular spectroscopic database*"
- [241] L.S. Rothman, I.E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D.C. Benner, P.F. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L.R. Brown, "The HITRAN2012 molecular spectroscopic database", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **130** (2013) 4-50.
- [242] Y. Ralchenko, A.E. Kramida, J. Reader and N.A. Team, "NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0)", "National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2011)
- [243] P.L. Smith, C. Heise, J.R. Esmond and R.L. Kurucz, "Atomic spectral line database built from atomic data files from R.L. Kurucz' CD-ROM 23", (2011).
- [244] A. Chelouah, E. Marode, G. Hartmann, S. Achat, "A new method for temperature evaluation in a nitrogen discharge", *Journal of Physics D: Applied Physics* **27** (1994) 940.
- [245] B. Lavrov and M. Tyutchev, "Gas temperature measurements in non-equilibrium plasma from the intensities of H_2 molecular bands", *Acta Physica Hungarica* **55** (1984) 411-426.
- [246] Z. Gavare, G. Revalde and A. Skudra, "Plasma temperature determination of hydrogen containing high-frequency electrodeless lamps by intensity distribution measurements of hydrogen molecular band", *International Journal of Spectroscopy* **2010** (2010)
- [247] S. Astashkevich, M. Käning, E. Käning, N. Kokina, B. Lavrov, A. Ohl, J. Röpcke, "Radiative characteristics of $3p \Sigma, \Pi; 3d \Pi-, \Delta-$ states of H_2 and determination of gas temperature of low pressure hydrogen containing plasmas", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **56** (1996) 725-751.
- [248] B.P. Lavrov and D.K. Otorbaev, "Relation between the rotational temperature and gas temperature in a low-pressure molecular plasma", *Pisma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* **4** (1978) 1419-1423.
- [249] A.I. Drachev and B.P. Lavrov, "Gas temperature determination from the intensity distribution in the rotational structure of diatomic-molecule bands excited by electron impact", *High Temperature (English Translation)* **26** (1988) 129-136.
- [250] S. Alexander and R. Coldwell, "Spectroscopic constants of H_2 using Monte Carlo methods", *International journal of quantum chemistry* **100** (2004) 851-857.

- [251] F. Gordillo-Vázquez, M. Camero, C. Gomez-Aleixandre, "Spectroscopic measurements of the electron temperature in low pressure radiofrequency Ar/H₂/C₂H₂ and Ar/H₂/CH₄ plasmas used for the synthesis of nanocarbon structures", *Plasma Sources Science and Technology* **15** (2005) 42.
- [252] C. Park, "Hydrogen line ratios as electron temperature indicators in nonequilibrium plasmas", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **12** (1972) 323-370.
- [253] U. Fantz, "Basics of plasma spectroscopy", *Plasma Sources Science and Technology* **15** (2006) S137-S147.
- [254] L. Alves, "The IST-LISBON database on LXCAT", in *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing.
- [255] The IST-LISBON Database, Retrieved on September 8, 2019.
- [256] R.K. Janev, D. Reiter, U. Samm, "Collision processes in low-temperature hydrogen plasmas", (2003) Forschungszentrum, Zentralbibliothek Jülich **4105**.
- [257] B. Lavrov, A. Pipa, J. Röpcke, "On determination of the degree of dissociation of hydrogen in non-equilibrium plasmas by means of emission spectroscopy: I. The collision-radiative model and numerical experiments", *Plasma Sources Science and Technology* **15** (2006) 135.
- [258] B. Lavrov, N. Lang, A. Pipa, J. Röpcke, "On determination of the degree of dissociation of hydrogen in non-equilibrium plasmas by means of emission spectroscopy: II. Experimental verification", *Plasma Sources Science and Technology* **15** (2006) 147.
- [259] B. Lavrov, A. Pipa, "Account of the fine structure of hydrogen atom levels in the effective emission cross sections of Balmer lines excited by electron impact in gases and plasma", *Optics and Spectroscopy* **92** (2002) 647-657.
- [260] J. Coburn, M. Chen, "Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density", *Journal of applied physics* **51** (1980) 3134-3136.
- [261] A. Gicquel, M. Chenevier, K. Hassouni, A. Tserepi, M. Dubus, "Validation of actinometry for estimating relative hydrogen atom densities and electron energy evolution in plasma assisted diamond deposition reactors", *Journal of applied physics* **83** (1998) 7504-7521.
- [262] B. Preppernau, K. Pearce, A. Tserepi, E. Wurzburg, T.A. Miller, "Angular momentum state mixing and quenching of n= 3 atomic hydrogen fluorescence", *Chemical physics* **196** (1995) 371-381.
- [263] "National Institute of Standards and Technologies", <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>
- [264] M. Rayar, H. Le Quoc, A. Lacoste, L. Latrasse, J. Pelletier, "Characterization of hydrogen microwave plasmas produced by elementary sources in matrix configuration", *Plasma Sources Science and Technology* **18** (2009) 025013.

- [265] J. Alien, "The plasma-sheath boundary: its history and Langmuir's definition of the sheath edge", *Plasma sources science & technology (Print)* **18** (2009) 014004.1- 014004.8.
- [266] R.L. Merlino, "Understanding Langmuir probe current-voltage characteristics", *American Journal of Physics* **75** (2007) 1078-1085.
- [267] H.M. Mott-Smith, I. Langmuir, "The theory of collectors in gaseous discharges", *Physical Review* **28** (1926) 727.
- [268] J.G. Laframboise, "Theory of spherical and cylindrical Langmuir probes in a collisionless, Maxwellian plasma at rest", 1966, Toronto Univ Downsview (ONTARIO) Inst For Aerospace Studies.
- [269] V. Godyak, R. Piejak, B. Alexandrovich, "Measurement of electron energy distribution in low-pressure RF discharges", *Plasma Sources Science and Technology* **1** (1992) 36.
- [270] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, "Principles of plasma discharges and materials processing", (2005) John Wiley & Sons.
- [271] M. Druyvesteyn, F.M. Penning, "The mechanism of electrical discharges in gases of low pressure", *Reviews of Modern Physics* **12** (1940) 87.
- [272] " Plasmas Froids : Génération, caractérisation et technologies", Publications de l'Université de Saint Etienne (2004)
- [273] G. Dieke, "The molecular spectrum of hydrogen and its isotopes", *J Mol Spectrosc* **2** (1958) 494-517.
- [274] K. Hassouni, O. Leroy, S. Farhat, A. Gicquel, "Modeling of H₂ and H₂/CH₄ moderate-pressure microwave plasma used for diamond deposition", *Plasma chemistry and plasma processing* **18** (1998) 325-362.
- [275] G. Lombardi, F. Bénédic, F. Mohasseb, K. Hassouni, A. Gicquel, "Determination of gas temperature and C₂ absolute density in Ar/H₂/CH₄ microwave discharges used for nanocrystalline diamond deposition from the C₂ Mulliken system", *Plasma Sources Science and Technology* **13** (2004) 375.
- [276] G. Lombardi, K. Hassouni, F. Bénédic, F. Mohasseb, J. Röpcke and A. Gicquel, "Spectroscopic diagnostics and modeling of Ar/ H₂/ CH₄ microwave discharges used for nanocrystalline diamond deposition", *Journal of applied physics* **96** (2004) 6739-6751.
- [277] B.S. Truscott, M.W. Kelly, K.J. Potter, M. Johnson, M.N. Ashfold, Y.A. Mankelevich, "Microwave Plasma-Activated Chemical Vapor Deposition of Nitrogen-Doped Diamond. I. N₂/H₂ and NH₃/H₂ Plasmas", *J Phys Chem A* **119** (2015) 12962-76.
- [278] B.S. Truscott, M.W. Kelly, K.J. Potter, M.N. Ashfold, Y.A. Mankelevich, "Microwave Plasma-Activated Chemical Vapor Deposition of Nitrogen-Doped Diamond. II: CH₄/N₂/H₂ Plasmas", *J Phys Chem A* **120** (2016) 8537-8549.

- [279] C. Pintassilgo, J. Loureiro, G. Cernogora, M. Touzeau, "Methane decomposition and active nitrogen in a N₂-CH₄ glow discharge at low pressures", *Plasma Sources Science and Technology* **8** (1999) 463.
- [280] S. Leeds, P. May, M. Ashfold, K. Rosser, "Molecular beam mass spectrometry studies of nitrogen additions to the gas phase during microwave-plasma-assisted chemical vapour deposition of diamond", *Diamond and Related Materials* **8** (1999) 226-230.
- [281] T. Nakano, H. Toyoda, H. Sugai, "Electron-impact dissociation of methane into CH₃ and CH₂ radicals II. Absolute cross sections", *Japanese Journal of Applied Physics* **30** (1991) 2912.
- [282] D.A. Alman, D.N. Ruzic, J. Brooks, "A hydrocarbon reaction model for low temperature hydrogen plasmas and an application to the Joint European Torus", *Physics of Plasmas* **7** (2000) 1421-1432.
- [283] M. Heintze, M. Magureanu, M. Kettlitz, "Mechanism of C₂ hydrocarbon formation from methane in a pulsed microwave plasma", *Journal of applied physics* **92** (2002) 7022-7031.
- [284] A. Oumghar, J. Legrand, A. Diamy, N. Turillon, R. Ben-Aim, "A kinetic study of methane conversion by a dinitrogen microwave plasma", *Plasma chemistry and plasma processing* **14** (1994) 229-249.
- [285] J.D. Mertens, A.Y. Chang, R.K. Hanson, C.T. Bowman, "Reaction kinetics of NH in the shock tube pyrolysis of HNCO", *International journal of chemical kinetics* **21** (1989) 1049-1067.
- [286] N. Cohen, "The 0 + NH₃ Reaction: A Review", *International Journal of Chemical Kinetics* **19** (1987) 319.
- [287] B. Gordiets, C. Ferreira, M. Pinheiro, A. Ricard, "Self-consistent kinetic model of low-pressure-flowing discharges: II. Surface processes and densities of N, H, species", *Plasma Sources Science and Technology* **7** (1998) 379.
- [288] A. Von Keudell, W. Möller, "A combined plasma-surface model for the deposition of C: H films from a methane plasma", *Journal of applied physics* **75** (1994) 7718-7727.
- [289] N.V. Mantzaris, E. Gogolides, A.G. Boudouvis, A. Rhallabi, G. Turban, "Surface and plasma simulation of deposition processes: CH₄ plasmas for the growth of diamondlike carbon", *Journal of applied physics* **79** (1996) 3718-3729.
- [290] Y. Itikawa, "Cross sections for electron collisions with carbon monoxide", *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **44** (2015) 013105.
- [291] J.C. Richley, M.W. Kelly, M.N. Ashfold, Y.A. Mankelevich, "Optical emission from microwave activated C/H/O gas mixtures for diamond chemical vapor deposition", *J Phys Chem A* **116** (2012) 9447-58.
- [292] P. Cosby, "Electron-impact dissociation of carbon monoxide", *The Journal of Chemical Physics* **98** (1993) 7804-7818.

- [293] D. Frost, C. McDowell, "The dissociation energy of the nitrogen molecule", Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences **236** (1956) 278-284.
- [294] T.M. Hong, S.H. Chen, Y.S. Chiou, C.F. Chen, "Optical emission spectroscopy studies of the effects of nitrogen addition on diamond synthesis in a CH₄-CO₂ gas mixture", Applied Physics Letters **67** (1995) 2149-2151.
- [295] A. Berthelot, A. Bogaerts, "Modeling of CO₂ splitting in a microwave plasma: how to improve the conversion and energy efficiency", The Journal of Physical Chemistry C **121** (2017) 8236-8251.
- [296] N.M. Marinov, "A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation", International journal of chemical kinetics **31** (1999) 183-220.
- [297] T. Vandeveld, M. Nesladek, C. Quaeys, L. Stals, "Optical emission spectroscopy of the plasma during microwave CVD of diamond thin films with nitrogen addition and relation to the thin film morphology", Thin Solid Films **308** (1997) 154-158.
- [298] F. Bénédic, M. Belmahi, O. Elmazria, M. Assouar, J. J. Fundenberger, P. Alnot, "Investigations on nitrogen addition in the CH₄-H₂ gas mixture used for diamond deposition for a better understanding and the optimisation of the synthesis process", Surface and Coatings Technology **176** (2003) 37-49.
- [299] N. Bibinov, D. Kokh, N. Kolokolov, V. Kostenko, D. Meyer, I. Vinogradov, K. Wiesemann, "A comparative study of the electron distribution function in the positive columns in and / He dc glow discharges by optical spectroscopy and probes", Plasma Sources Science and Technology **7** (1998) 298.
- [300] K. Behringer, U. Fantz, "Spectroscopic diagnostics of glow discharge plasmas with non-Maxwellian electron energy distributions", Journal of Physics D: Applied Physics **27** (1994) 2128.
- [301] G. Crolly, H. Oechsner, "Comparative determination of the electron temperature in Ar- and N₂-plasmas with electrostatic probes, optical emission spectroscopy OES and energy dispersive mass spectrometry EDMS", The European Physical Journal Applied Physics **15** (2001) 49-56.
- [302] T. Chung, H. Ra Kang, M. Keun Bae, "Optical emission diagnostics with electric probe measurements of inductively coupled Ar/O₂/Ar-O₂ plasmas", Physics of Plasmas **19** (2012) 113502.
- [303] D. Monéger, "Etude d'un procédé de dépôt de films de diamant nanocristallin par CVD assistée par plasma micro-onde en régimes continu et pulsé: application à la réalisation de filtres à ondes acoustiques de surface" Thèse de Doctorat (2009) Université Sorbonne Paris Nord.
- [304] K. Hassouni, C. Scott, S. Farhat, A. Gicquel, M. Capitelli, "Non-Maxwellian effect on species and energy transport in moderate pressure H₂ plasmas", Surface and Coatings Technology **97** (1997) 391-403.

Résumé :

Ce travail de thèse avait pour objectif la compréhension et le contrôle du procédé de croissance de films de diamant nanocristallin (DNC) à basse température par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde distribué (PMD) en vue d'applications spécifiques. Deux axes de travail ont été suivis pour atteindre cet objectif : (i) une étude « matériau » visant à étudier les potentialités du réacteur PMD à réaliser des films de DNC à basse température avec des caractéristiques répondant aux prérequis d'applications biomédicales, (ii) une étude « plasma » s'intéressant à la caractérisation des décharges basse pression $H_2/CH_4/CO_2$ et $H_2/CH_4/CO_2/N_2$ utilisées pour la croissance.

Le premier volet de ces études a porté dans un premier temps sur la synthèse de films de DNC sur des substrats piézoélectriques, tels que l'oxyde de zinc et le nitrure d'aluminium, pour la réalisation de dispositifs à ondes acoustiques guidées (WLAW). Dans un deuxième temps nous nous sommes intéressés à la croissance sur des substrats de géométrie complexe, dont l'aboutissement recherché est la synthèse de DNC sur des implants en titane. Les caractéristiques biologiques de systèmes DNC/Ti et DNC/Ti6Al4V ont ensuite été investiguées. Dans un troisième temps, l'optimisation du procédé d'élaboration des films de DNC a été menée en ajoutant de l'azote dans la phase gazeuse.

Le deuxième volet de ces études s'est intéressé à la caractérisation des plasmas $H_2/CH_4/CO_2/N_2$ utilisés pour la synthèse par spectroscopie optique d'émission et spectroscopie d'absorption infrarouge afin d'examiner les effets de l'addition d'azote dans le mélange gazeux sur la température du gaz et la concentration de différentes espèces. Les paramètres électroniques des décharges $H_2/CH_4/CO_2$, densité et température des électrons, ont été déterminés en fonction des paramètres du procédé par sonde de Langmuir et par une méthode spectroscopique et la densité d'hydrogène atomique a été mesurée par actinométrie.

Mots clés : Diamant, Films minces, Dépôt chimique en phase vapeur, Plasma micro-onde, Caractérisation de surface, Applications biomédicales, Spectroscopie, Sonde de Langmuir.

Nanocrystalline diamond films synthesized at low temperature by distributed micro-wave plasma: from
the growth process to applications

Abstract:

The purpose of This PhD thesis was the understanding and the control of nanocrystalline diamond (NCD) films growth at low temperature using distributed antenna array (DAA) microwave plasma assisted chemical vapor deposition process for specific applications. Two approaches were adopted to reach these objectives: (i) a « material » study aimed at demonstrating the potential of the DAA reactor to synthesize NCD films at low temperature with characteristics required by biomedical applications, (ii) a « plasma » study focused on the diagnostics of $H_2/CH_4/CO_2$ and $H_2/CH_4/CO_2/N_2$ low-pressure discharges used for NCD growth.

The first approach dealt initially with the study of NCD film synthesis at low temperature on piezoelectric substrates such as zinc oxide and aluminum nitride for the achievement of Waveguiding Layer Acoustic Wave (WLAW) devices. That was followed by NCD growth on complex shaped substrates destined for NCD coating of titanium implants. The biological properties of NCD/Ti and NCD/Ti6Al4V systems were then investigated. Finally, the NCD growth process improvement was carried out by adding nitrogen to the gas phase.

The second approach focused on the characterization of $H_2/CH_4/CO_2/N_2$ plasmas by optical emission and infrared absorption spectroscopy in order to investigate the effects of nitrogen addition in the gas mixture on gas temperature and species concentration. The electronic parameters of the $H_2/CH_4/CO_2$ discharges, electron density and temperature, were determined as a function of process parameters by Langmuir probe measurement and by a spectroscopic method and the atomic hydrogen density was measured by actinometry.

Keywords : Diamond, Thin films, Chemical vapor deposition, Microwave plasma; Surface characterization, biomedical applications, Spectroscopy, Langmuir probe.

Discipline : Génie des Procédés

Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux LSPM, CNRS-UPR 3407, 99 Avenue J.B Clément
93430 Villeteuse

