



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ FRÈRES MENTOURI, CONSTANTINE 1
FACULTÉ DES SCIENCES DE LA TECHNOLOGIE
Département d'Électronique



Ordre N° : 113/D3C/2021
Série : 13/Elec/2021



THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme Doctorat 3^{ème} Cycle LMD
en Électronique
Option : Micro-Nanoélectronique et Photonique

Par

Youcef FERMI

THÈME :

**Etude de la formation de poudres par plasmas
basse pression à partir de vapeurs
d'hexamethyldisiloxane et à partir de méthane**

Soutenue le : 22 décembre 2021

Devant le jury composé de :

Président :	A. TELIA	Prof.	Université Frères Mentouri Constantine 1
Directeur de thèse :	S. SAHLI	Prof.	Université Frères Mentouri Constantine 1
Co-directeur de thèse :	K. HASSOUNI	Prof.	Sorbonne Université (Paris)
Examineur :			
	A. BELLEL	Prof.	Université Frères Mentouri Constantine 1
	R. MAHAMDI	Prof.	Université Mostefa Ben Boulaid Batna 2
	M.ZAABAT	Prof.	Université Oum El Bouaghi
Invité :	M.KIHEL	Prof.	Université Frères Mentouri Constantine 1

JE DÉDIE CE TRAVAIL

*A mes chers **PARENTS**, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.*

*A ma femme **HALA**, qui a partagée avec moi tous les moments d'émotions lors de la réalisation de ce travail. Elle m'a chaleureusement supportée et encouragée tout au long de mon parcours.*

*A mes chères sœurs, **SELMA, NOUR**, et mon frère **OUSSAMA** qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que dieu les protège et leur offre la chance et le bonheur.*

*A toi mon grand-père **TAIB**, ceci est ma profonde gratitude pour ton éternel amour, que ce manuscrit soit le meilleur cadeau que je puisse t'offrir. Puisse dieu le tout-puissant t'accorder sa grâce, sa miséricorde et t'accueillir dans son vaste et éternel paradis.*

*A ma **GRAND-MÈRE, MES TANTES** et **MES ONCLES** qui m'ont toujours soutenu et encouragé, que dieu leur donne une longue et joyeuse vie*

*A mon frère **TAHAR**, qui m'a toujours encouragé et à qui je souhaite plus de succès.*

A tous ceux qui j'aime

Merci d'être toujours là pour moi.

FERMI YUCEF



REMERCIEMENTS

Mes remerciements, avant tout, à **ALLAH** le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années d'étude afin que je puisse arriver à ce stade.

La première partie de ce travail de recherche a été effectuée au sein du Laboratoire de Microsystèmes et Instrumentation (LMI) de l'Université Frères Mentouri de Constantine sous la direction de Monsieur **SALAH SAHLI**, Professeur au Département d'Electronique de l'Université Frères Mentouri Constantine 1. La deuxième partie a été effectuée au sein du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM) de Sorbonne Université (Paris-France) sous la direction de Professeur **KHALED HASSOUNI**.

J'aimerais en premier lieu exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur **SALAH SAHLI** qui m'a encadré au cours de ces six années de thèse et surtout pour la confiance qu'il m'a accordée et la liberté d'action qu'il m'a octroyée. Je tiens à le remercier chaleureusement pour sa gentillesse, son soutien et pour l'ensemble de ces encouragements et les conseils précieux qu'il m'a promulgués tout au long des années de ma formation.

Je ne saurais comment remercier assez mon Co-encadreur Pr **KHALED HASSOUNI**, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche, pour avoir dirigé une partie de ce travail de recherche et m'avoir fait bénéficier de son expérience et de ses précieux conseils.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Mr **AZZEDINE TELIA**, Professeur au Département d'Électronique, de l'Université Frères Mentouri Constantine 1 pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence du Jury de soutenance de ma thèse.

Que Monsieur **A. BELLEL**, Professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine 1, Monsieur **R. MAHAMDI**, Professeur à l'Université Mustapha Ben Boulaid de Batna, et Monsieur **M. ZAABAT** Professeur à l'Université Oum El Bouaghi, trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour avoir accepté de participer au jury de soutenance et pour l'intérêt qu'ils ont

bien voulu porter à ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur **MOULOUD KIHEL**, Professeur au Département d'Électronique de l'Université Frères Mentouri Constantine 1, pour toute l'aide très appréciable que j'avais trouvé auprès de lui et qui m'a permis la réalisation d'une grande partie des tâches effectuées au LMI et pour avoir accepté de participer au jury de soutenance.

Je tiens également à remercier Monsieur **PRASANNA SWAMINATHAN**, Chargé de recherche 2 au LSPM, et Monsieur **JIA ZIXIAN**, Chercheurs scientifique CNRS, pour leurs soutiens, leurs aides appréciables et leurs conseils bénéfiques.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur **SMAIL MOUISSAT**, Maître Assistant Classe A et Monsieur **M.T BENHABILES** Professeur, à l'Université Frères Mentouri Constantine 1, qui n'ont pas manqué de m'apporter leur aide tant appréciable et bénéfique.

Que tous les membres du LMI, notamment ceux de l'équipe plasma, trouvent ici mes plus vifs remerciements.

Liste des Figures :

Chapitre I :

FIGURE I.1: EXEMPLE DE BATI D'EVAPORATION THERMIQUE SOUS VIDE PAR EFFET JOULE[7]	10
FIGURE I.2: EXEMPLE DE BATI D'EVAPORATION THERMIQUE SOUS VIDE PAR BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE [7]	11
FIGURE I.3: SOURCE D'ELECTRONS D'EVAPORATION PAR FAISCEAU ELECTRONIQUE SOUS VIDE[7].....	12
FIGURE I.4: PHOTO DE FOYERS MULTIPOCHES ET AINSI PERMETTANT LE DEPOT DE COUCHES MINCES DE DIFFERENTS MATERIAUX DANS LA MEME CHAMBRE (HIGH-CAPACITY MULTI-HEARTH E-BEAM SOURCE EV M-10) [8]... ..	12
FIGURE I.5: PRINCIPE DE PULVERISATION CATHODIQUE[9]	13
FIGURE I.6: EFFET D'OMBRAJE CAUSE PAR LE CARACTERE D'UN DEPOT EN VAPEUR PHYSIQUE	14
FIGURE I.7: SCHEMA D'UN PROCESSUS CVD.....	16
FIGURE I.8: ISOTROPIE DE LA CROISSANCE DU DEPOT DANS LE CAS DES PROCEDES CVD	16
FIGURE I.9: TEMPERATURE DES ESPECES DANS LES PLASMAS NON THERMIQUES ET LES PLASMAS THERMIQUES. T_i , T_g ET T_e REPRESENTE LES TEMPERATURES DES IONS, DU GAZ ET DES ELECTRONS RESPECTIVEMENT [11]	18
FIGURE I.10: QUELQUES EXEMPLES DE PLASMAS ATMOSPHERIQUES ET SOUS VIDE : PLASMA DBD (1), PLASMA JET (2), TORCHE A PLASMA (3), ARC ELECTRIQUE (4), PLASMA A COUPLAGE CAPACITIF (5) ET PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF (6) [11, 13, 14]	19
FIGURE I.11: SCHEMAS DES TORCHES A PLASMA D'ARC : A) ARC SOUFFLE, B) ARC TRANSFERE [15]	20
FIGURE I.12: PHOTO ET SCHEMA ET DES TORCHES ICP [17]	20
FIGURE I.13: JET PLASMA BASSE TEMPERATURE A PRESSION ATMOSPHERIQUE. (A) SCHEMA DE PRINCIPE DU DISPOSITIF PLASMA. (B) IMAGE D'UN JET DE PLASMA [18].....	21
FIGURE I.14: SCHEMA DE LA TORCHE A PLASMA FROID [20]	22
FIGURE I.15: SCHEMAS DE TORCHES METALLIQUES : (A) TORCHE A INJECTION AXIALE ; (B) JET PLASMA MICRO- ONDE ; (C) DECHARGE PAR TORCHE MICRO-ONDE ET (D) JET MICRO PLASMA [15]	23
FIGURE I.16: SCHEMAS DES TORCHES PLASMA MICRO-ONDE AVEC POUR APPLICATEUR D'ONDE : (A) GUIDE SURFAGUIDE ; (B) GUIDE SURFATRON [15].....	23
FIGURE I.17: DIAGRAMME DE PHASE TERNAIRE DES CARBONES AMORPHES. LES TROIS COINS CORRESPONDENT AU DIAMANT, AU GRAPHITE ET A L'HYDROCARBURE [45]	26

Chapitre II :

FIGURE II.1: STRUCTURE DE CHLORURE DE TRIMETHYLSILYLE (TMSCL) [9]	34
FIGURE II.2: PROCESSUS DE PRODUCTION DE L'HMDSO	34
FIGURE II.3: STRUCTURE DE L'HEXAMETHYLDISILOXANE (HMDSO) [11].	35
FIGURE II.4: FORMULE DEVELOPPEE DE LA MOLECULE DU METHANE [12]	35
FIGURE II.5: PHOTO DU SPECTROMETRE HR2000+ES (A) ET SON SCHEMA INTERNE (B) (1) CONNECTEUR SMA (2) OUVERTURE (3) FILTRE (4) MIROIR DE COLLIMATION (5) GRILLE (6) MIROIR DE MISE AU POINT (7) LENTILLE DE COLLECTION DE DETECTEURS L2 (8) DETECTEUR CCD (UV OU VIS) [20]	37
FIGURE II.6: DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LE DIAGNOSTIC DU PLASMA D'HMDSO PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE	38
FIGURE II.7: EXEMPLE D'OPERATIONS QUE PERMET DE REALISER LE LOGICIEL OCEANVIEW [20].....	39
FIGURE II.8: UN SPECTROMETRE JOBIN YVON (HORIBA) DE TYPE THR1000 ET SON SCHEMA INTERNE.[21].....	40
FIGURE II.9 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LE DIAGNOSTIC DU PLASMA DE METHANE PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE UTILISANT THR1000	40
FIGURE II.10: SPECTROMETRE HAUTE RESOLUTION DE MARQUE SOPRA	42
FIGURE II.11: PHOTO DE LA CAMERA CCD PIMAX3 [22].....	42
FIGURE II.12: DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LE DIAGNOSTIC DU PLASMA DE METHANE PAR SPECTROSCOPIE	

D'EMISSION OPTIQUE UTILISANT SOPRA	43
FIGURE II.13: SCHEMA SYNOPTIQUE D'UN MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE[23]	44
FIGURE II.14 : PHOTO DU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE JEOL JSM 6700F UTILISE POUR L'OBSERVATION DES POUDRES ELABOREES A PARTIR DE VAPEURS DE HMDSO.	45
FIGURE II.15: PHOTO DU MICROSCOPE ELECTRONIQUES A BALAYAGE MEB FEG SUPRA 40VP DE MARQUE ZEISS UTILISE POUR L'OBSERVATION DES POUDRES ELABOREES A PARTIR DU MELANGE CH ₄ /H ₂	45
FIGURE II.16: SCHEMA SYNOPTIQUE D'UN MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION [23]	46
FIGURE II.17: LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (TEM) (JEOL 200 KV JEM 2011) A ETE UTILISEE POUR OBSERVER LA MORPHOLOGIE DES NANOPARTICULES DE CARBONE	47
FIGURE II.18: LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) (LEO S440, 1995) A ETE UTILISEE POUR OBSERVER LA MORPHOLOGIE DES NANOPARTICULES DE CARBONE.....	48
FIGURE II.19: SCHEMA SYNOPTIQUE DE AFM.[24]	49
FIGURE II.20: SPECTROMETRE FTIR (NICOLET AVATAR 360) UTILISEE POUR L'ANALYSE DES NANOPARTICULES DEPOSEES PAR PLASMA A PARTIR DE HMDSO.....	50
FIGURE II.21: BANDES D'ABSORPTION DETECTEES DANS LES SPECTRES INFRAROUGES DE FILMS DEPOSES PAR PLASMA A PARTIR DE VAPEURS DE HMDSO [28].....	51
FIGURE II.22: SPECTROMETRE RAMAN HR 800 UTILISE POUR ANALYSER LES NANOPARTICULES DEPOSEES PAR MICROTORCHE PLASMA CREE DANS LE MELANGE CH ₄ /H ₂	52

Chapitre III :

FIGURE III.1: PHOTO DE L'ENCEINTE A VIDE EN VERRE BOROSILICATE DE GEOMETRIE CYLINDRIQUE AVEC LE JOINT EN L EN VITON	57
FIGURE III.2: SCHEMA FONCTIONNEL DU GENERATEUR DE PLASMA.	59
FIGURE III.3: LE SIGNAL APPLIQUE, (A) PRESSION 0,2 MBAR, (B) 0,4 MBAR. PUISSANCE DE DECHARGE 26 WATTS	59
FIGURE III.4: REGULATEUR DE TENSION LM317 [19]	60
FIGURE III.5: VARIATION DE FREQUENCE D'IMPULSION PENDANT 10 MIN DE TEMPS DE DEPOT, PUISSANCE APPLIQUEE 26 W	61
FIGURE III.6: SPECTRE D'EMISSION OPTIQUE D'UN PLASMA CREE DANS DES VAPEURS DE HMDSO A UNE PRESSION DE 0.4 MBAR ET UNE PUISSANCE DE DECHARGE DE 19 WATTS	63
FIGURE III.7: VARIATIONS DES INTENSITES DES PICS D'EMISSION DES ESPECES SiH ET SiO AVEC LA PUISSANCE APPLIQUEE POUR DIFFERENTES PRESSIONS DU PRECURSEUR DANS L'ENCEINTE.....	65
FIGURE III.8: SPECTRES D'EMISSION OPTIQUE DE DECHARGE PLASMA HMDSO OBTENUS A UNE PRESSION DE (A) 0,2 MBAR ET (B) 0,8 MBAR, RESPECTIVEMENT ET MONTRANT LES PICS LES PLUS INTENSES	67
FIGURE III.9: EVOLUTION TEMPORELLE DE L'INTENSITE DU PIC D'EMISSION DE L'ESPECE SiO DANS UN PLASMA NON POUDREUX CREE A UNE PRESSION DE 0,2 MBAR (PUISSANCE DE LA DECHARGE : 26 W).	68
FIGURE III.10: EVOLUTION TEMPORELLE DES PICS D'INTENSITE D'EMISSION DES ESPECES SiO ET SiH DANS UN PLASMA POUDREUX CREE A UNE PRESSION DE 0,8 MBAR ET UNE PUISSANCE DE 26 W	69
FIGURE III.11: VARIATION EN FONCTION DU TEMPS DE DEPOT DES INTENSITES DES ESPECES SiH ET Hb DANS UN PLASMA POUDREUX GENERE A UNE PRESSION DE 0.8 MBAR ET UNE PUISSANCE DE 26 W.	69
FIGURE III.12: DESCRIPTION GRAPHIQUE DES REACTIONS ENTRE PLASMA-SURFACE ET PLASMA- POUDRE.	70
FIGURE III.13: EVOLUTION DES INTENSITES DE PIC D'EMISSION SiH ET SiO EN FONCTION DU PARAMETRE W/FM.	71
FIGURE III.14 IMAGES MEB DES COUCHES MINCES DEPOSEES POUR UN PARAMETRE DE CONTROLE : (A) W/FM = 2,27 J.KG-1 (LORSQUE SiH EST A SON MAXIMUM), (B) W/FM = 9,09 J.KG-1 (LORSQUE SiO EST A SON MAXIMUM).	72
FIGURE III.15: FORME DU SIGNAL SINUSOÏDAL PULSE THEORIQUE (A) ET DU SIGNAL SINUSOÏDAL PULSE EXPERIMENTALE (B).	73
FIGURE III.16: (A) CIRCUIT EQUIVALENT TYPIQUE POUR PECVD A BASSE FREQUENCE [35]. (B) CIRCUIT EQUIVALENT TYPIQUE DU PECVD A BASSE FREQUENCE DANS LA PRESENCE DES POUDRES.....	74
FIGURE III.17: VARIATION DE LA FREQUENCE D'IMPULSION PENDANT LE DEPOT DES FILMS MINCES (0,8 MBAR, 10 MIN).....	75
FIGURE III.18: EVOLUTION TEMPORELLE DE LA FREQUENCE DES IMPULSIONS FIMP POUR DIFFERENTES VALEURS DE LA PRESSION DANS L'ENCEINTE ET UNE PUISSANCE DE DECHARGE DE 6,5 WATTS (A) ET 26 WATTS (B).....	76
FIGURE III.19: VARIATION DE LA FREQUENCE D'IMPULSION POUR DIFFERENTES PRESSIONS ET PUISSANCES	

APPLIQUEES	77
FIGURE III.20: VARIATION DU TEMPS D'ARRET DU PLASMA (TOFF) EN FONCTION DE PUISSANCE DE DECHARGE POUR DIFFERENTES PRESSIONS DE HMDSO DANS L'ENCEINTE PLASMA.	77
FIGURE III.21: PHOTO DE NANOPARTICULES FORMEES PAR PLASMA A PARTIR DE VAPEURS DE HMDSO (CONDITION DE DEPOT : PUISSANCE 13 W, PRESSION 0.2MBAR)	78
FIGURE III.22: PHOTO MONTRANT LA PHASE DE FORMATION DE DIVERS CLUSTERS PAR PLASMA A PARTIR DE VAPEURS DE VAPEURS DE HMDSO. CONDITION DE DEPOT : PUISSANCE 19 W, PRESSION 0.4 MBAR)	79
FIGURE III.23: PHOTO MONTRANT UNE PHASE D'ACCRETION OU « QUENCHING MODE » DANS LES DEPOTS PAR PLASMA A PARTIR DE VAPEURS DE VAPEURS DE HMDSO. (PUISSANCE 26 W, PRESSION 0.8 MBAR)	79
FIGURE III.24: MORPHOLOGIE DES NPs POUR DIFFERENTES VALEURS DE PUISSANCE DE DECHARGE PLASMA :(A) 19 WATTS ET PRESSION 0.4 MBAR, (B) 26 WATTS ET PRESSION 0.8 MBAR	80
FIGURE III.25: SPECTRE FTIR DES NPs IMMERGEEES DANS UNE MATRICE DEPOSEE EN MEME TEMPS QUE LES NANOPARTICULES PAR PLASMA BF A PARTIR DES VAPEURS DE HMDSO (CONDITION : 26W/0.8MBAR/10MIN)	81
FIGURE III.26 : IMAGE MEB (A) D'UN ECHANTILLON CONTENANT UN CLUSTER DE NANOPARTICULES DENSES AVEC LES SPECTRES EDX D'UNE ZONE SANS NANOPARTICULES (B) ET D'UNE ZONE DANS LE CLUSTER DE NANOPARTICULES. (CONDITION DE DEPOT ; 26 W/0.6 MBAR/10 MIN)	82
FIGURE III.27: FIGURE III.28 : IMAGE MEB (A) D'UN ECHANTILLON CONTENANT DES CLUSTERS DE NANOPARTICULES DE FAIBLE DENSITE AVEC LES SPECTRES EDX D'UNE ZONE SANS NANOPARTICULES (B) ET D'UNE ZONE DU CLUSTER DE NANOPARTICULES (CONDITION DE PLASMA 26 W/0.4 MBAR/10 MIN)	83
FIGURE III.28: IMAGE AFM MONTRANT UNE FAIBLE RUGOSITE ET ONDULATION DE LA SURFACE DE LA COUCHE MINCE SANS POUDRES DEPOSEE A PARTIR D'HMDSO (26 WATTS/0,2 MBAR/10 MIN)	85
FIGURE III.29: IMAGE AFM DE LA ZONE DE MESURE DE LA RUGOSITE (A) ET VARIATION DE LA RUGOSITE LE LONG DE LA ZONE BALAYEE SUR LA SURFACE DE LA COUCHE MINCE SANS POUDRES DEPOSEE A PARTIR D'HMDSO (26 WATTS/0,2 MBAR/10 MIN)..	86
FIGURE III.30: : IMAGE AFM DE LA SURFACE D'UN ECHANTILLON POUDREUX ET FORME DES ONDULATIONS ENREGISTREES LE LONG DE LA ZONE BALAYEE (CONDITIONS DE DEPOT : 26 WATTS/0,8 MBAR/10 MIN)	86
FIGURE III.31: VARIATION DE LA RUGOSITE MOYENNE POUR DIFFERENTES LIGNES DE PROFIL DANS LE CAS D'UNE SURFACE D'UN DEPOT POUDREUX (CONDITIONS DE DEPOT : 26 WATTS/0,8 MBAR/10 MIN)	87

Chapitre IV :

FIGURE IV.1: TORCHE COMMERCIALE A PLASMA MICRO-ONDE.	94
FIGURE IV.2: SCHEMA DE CONCEPTION DE LA TORCHE A PLASMA MICRO-ONDE REALISEE.	95
FIGURE IV.3: BATI DE DEPOT A TORCHE UTILISEE, (1) CHAMBRE DE DEPOT, (2) CHAMBRE DE COLLECTION, (3) BANC COMPLET DE DEPOT DE POUDRES MIS EN PLACE	96
FIGURE IV.4: CONCEPTION DU DISPOSITIF DMA UTILISEE POUR LES PLASMAS POUDREUX	97
FIGURE IV.5: SCHEMA DU PROTOCOLE SUIVI POUR LE CALCUL DES PARAMETRES DE LA DECHARGE PLASMA.....	98
FIGURE IV.6: LES PRINCIPAUX PROCESSUS OBSERVES DANS UN SYSTEME MOLECULAIRE. LE SYSTEME EST COMPOSE DE NIVEAUX D'ENERGIE ELECTRONIQUE (G ET E), VIBRATOIRE (v' ET v'') ET ROTATIONNEL (J' ET J'') [17]	101
FIGURE IV.7: LIGNES DE LA BANDE VIBRATIONNELLE DIAGONALE (0-0 A 3-3) DE Q-BRANCHE DU SYSTEME H2 - FULCHER[18].....	102
FIGURE IV.8: SPECTRE D'EMISSION DE LA BANDE H2 FÜLCHER APPARTENANT A LA Q-BRANCHE (0-0) CARACTERISANT LE PLASMA CREE A 25 WATTS DANS UN MELANGE CH4 /H2/AR AVEC DES DEBITS RESPECTIFS DE 2.5, 18 ET 4.5 SCCM SOUS UN VIDE DANS L'ENCEINTE DE 150 MBAR.....	103
FIGURE IV.9: TRACE DE BOLTZMANN RELATIF AU SPECTRE D'EMISSION DE LA BANDE H2 FÜLCHER APPARTENANT A LA Q-BRANCHE (0-0) ET CARACTERISANT LE PLASMA CREE A 25 WATTS ET A UNE PRESSION TOTALE DANS L'ENCEINTE DE 150 MBAR DU MELANGE CH4 /H2/AR AVEC DES DEBITS RESPECTIFS DE 2.5, 18 ET 4.5 SCCM.	104
FIGURE IV.10: SPECTRE EXPERIMENTAL ET SPECTRE SIMULE POUR LE DEUXIEME POSITIVES DU SYSTEME N2 (360 - 384) NM.....	108
FIGURE IV.11: SPECTRES EXPERIMENTAL ET SIMULE DU SYSTEME VIOLET CN (384 - 389 NM).....	108
FIGURE IV.12: LES SPECTRES EXPERIMENTAL ET LE SPECTRE SIMULER DU SYSTEME SWAN D3ΠG - A3ΠU (513 - 517 NM) DE C2	109

FIGURE IV.13: SPECTRE D'EMISSION DE LA BANDE H2 FÜLCHER APPARTENANT A LA Q-BRANCHE (0-0) CARACTERISANT LE PLASMA CREE DANS UN MELANGE H2/AR AVEC DES DEBITS RESPECTIFS DE 98 SCCM ET 2 SCCM SOUS UN VIDE DANS L'ENCEINTE DE 100 MBAR ET EN UTILISANT UNE PUISSANCE PLASMA DE 90 WATTS.	110
FIGURE IV.14: TRACE DE BOLTZMANN POUR UN SPECTRE DE H2 -FÜLCHER, D'UN PLASMA CREE DANS UN MELANGE COMPOSE DE 98 SCCM DE H2 ET 2 SCCM D'AR, A UNE PRESSION TOTALE DANS L'ENCEINTE DE 100 MBAR ET UNE PUISSANCE DE DECHARGE PLASMA DE 90 WATTS.	111
FIGURE IV.15: EFFET DE LA PUISSANCE ET DE PRESSION SUR LA TEMPERATURE DU GAZ.	112
FIGURE IV.16: RAIE D'EMISSION DE LA RAIE HA EN 3D	115
FIGURE IV.17: A) IMAGE OBTENUE DEPUIS LE SPECTROMETRE SOPRA D'UNE RAIE D'EMISSION HA A 656.25 NM ET B) POSITION DE LA TORCHE DURANT LA MANIPULATION.....	116
FIGURE IV.18: (A) EMISSION DE LA RAIE HA SELECTIONNEE DEPUIS LA MATRICE PRINCIPALE, (B) AJUSTEMENT VOIGT DE LA RAIE HA.....	116
FIGURE IV.19: SPECTRE D'UNE RAIE D'EMISSION DE HA A 656.3 NM, ENREGISTREE AVEC LE SPECTROMETRE THR1000	118
FIGURE IV.20: L'AJUSTEMENT VOIGT DE LA RAIE SPECTRALE HA RELEVÉ AVEC LE SPECTROMETRE THR1000 ...	119
FIGURE IV.21: EMISSION DE LA RAIE HB EN 3D.....	120
FIGURE IV.22: EMISSION DE LA RAIE HB SELECTIONNEE DEPUIS LA MATRICE PRINCIPALE ET SON AJUSTEMENT VOIGT.....	120
FIGURE IV.23: EMISSION DE LA RAIE HB SELECTIONNEE DEPUIS LA MATRICE PRINCIPALE (A) ET SON AJUSTEMENT VOIGT (B).	122
FIGURE IV.24: EFFET DE LA PUISSANCE ET DE LA PRESSION SUR LA DENSITE ELECTRONIQUE.....	123
FIGURE IV.25: IMAGE 3D DE LA RAIE D'EMISSION DE L'ARGON A 603 NM MESUREE PAR LE SPECTROMETRE SOPRA.	124
FIGURE IV.26: AJUSTEMENT VOIGT DE LA RAIE D'EMISSION DE L'ARGON A 603 NM	125
FIGURE IV.27: EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DE L'HYDROGENE ATOMIQUE ET DE LA FRACTION MOLAIRES EN FONCTION DE LA PUISSANCE DU PLASMA CREE PAR LA TORCHE MICROONDE. CONDITIONS DU PLASMA : PRESSION 100 MBAR, DEBIT H2 :98 SCCM, DEBIT AR : 2 SCCM.	129
FIGURE IV.28: IMAGE MEB DE LA SURFACE D'UN DEPOT DE POUDRES ELABORE SUR UN SUBSTRAT DE SILICIUM PAR PLASMA TORCHE MICROONDE A PARTIR DU MELANGE CH4 (4SCCM) /H2 (96 SCCM) (PUISSANCE PLASMA : 90 W, PRESSION TOTALE : 100 MBAR, DUREE DU DEPOT : 60 MIN).	130
FIGURE IV.29: SPECTRE EDX ET ANALYSE STœCHIOMETRIQUE CARACTERISANT UNE NANOPARTICULE DE TAILLE PROCHE DE 10 NM DE L'ECHANTILLON DONT L'IMAGE MEB EST REPORTE SUR LA FIGURE IV.29 (CONDITIONS DE DEPOT : CH4 (4SCCM) /H2 (96 SCCM), PUISSANCE PLASMA : 90 W, PRESSION TOTALE : 100 MBAR, DUREE DU DEPOT : 60 MIN).....	130
FIGURE IV.30: SPECTRE MICRO RAMAN CARACTERISANT UNE NANOPARTICULE DE TAILLE PROCHE DE 10 NM DE L'ECHANTILLON DONT L'IMAGE MEB EST REPORTEE SUR LA FIGURE IV.29 (CONDITIONS DE DEPOT : CH4 (4SCCM) /H2 (96 SCCM), PUISSANCE PLASMA : 90 W, PRESSION TOTALE : 100 MBAR, DUREE DU DEPOT : 60 MIN).....	131
FIGURE IV.31: IMAGE MET DE NANOPARTICULES DE CARBONE DE DIFFERENTES RESOLUTIONS A) 50 NM ET B) 5 NM.	132
FIGURE IV.32: SPECTRE EELS DES POUDRES MONTRANT LA PRESENCE DU CARBONE HYBRIDE SP2 (TRANSITION 1s→π*) ET DU CARBONE HYBRIDE SP3 (TRANSITION 1s→σ*).	133
FIGURE IV.33: VARIATION DE LA TEMPERATURE DE ROTATION DU GAZ HYDROGENE MESUREE PAR OES (TRACE DE BOLTZMANN) EN FONCTION DE LA PUISSANCE MICRO-ONDE INJECTEE. CONDITION DU PLASMA ; PRESSION : 100 MBAR, DEBIT DE CH4 : 4 SCCM, DEBIT DE H2 : 96 SCCM, TEMP DE DEPOT : 60 MIN	134
FIGURE IV.34: IMAGES MEB MONTRANT L'EFFET DE LA PUISSANCE DU PLASMA INJECTE SUR LA MORPHOLOGIE DE LA SURFACE DU DEPOT ET LA FORMATION DE NANOPARTICULES DE CARBONE (PUISSANCES INJECTEES : A) 30W, B) 70W ET C) 90W).	134
FIGURE IV.35: SPECTRES RAMAN DES ECHANTILLONS ELABORES AVEC DIFFERENTES PUISSANCES : A) 30W, B) 50W C)70W ET D) 90W	136
FIGURE IV.36: EVOLUTION DES RAPPORTS SP3/SP2 (A GAUCHE) ET ID/IG (A DROITE) EN FONCTION DE LA PUISSANCE INJECTEE AU PLASMA (LE RAPPORT DE LIAISONS SP3/SP2 EST CALCULE A PARTIR DE L'INTENSITE DU PIC DU DIAMANT A 1328 CM-1 ET DE L'INTENSITE DE LA BANDE G VERS 1598 CM-1).....	137
FIGURE IV.37: DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DES NPs DEPOSEES, A) 20 MIN, B) 40 MIN ET C) 60 MIN. CONDITIONS DU PLASMA ; PRESSION : 100 MBAR, PUISSANCE 25 W, DEBITS (AR :10 SCCM, CH4 : 1.5 SCCM ET H2 : 20 SCCM).....	138

Listes des Tableaux :

Chapitre II :

TABLEAU II.1: LES SPECIFICATIONS DU SPECTROMETRE JOBIN YVON THR1000 [21]..... 41

Chapitre III :

TABLEAU III.1: IDENTIFICATIONS DES PICS EMISES DANS UN DECHARGE PLASMA HMDSO PUR[22-26]. 63
TABLEAU III.2: PARAMETRES PRINCIPAUX DE RUGOSITE ET D'ONDULATION DE LA SURFACE D'UN FILM MINCE EN
HMDSO PUR, DEPOSE DANS CES CONDITIONS (26 WATTS, 0,2 MBAR, 10 MIN)..... 85
TABLEAU III.3: LES PARAMETRES PRINCIPAUX DE RUGOSITE ET D'ONDULATION DE LA SURFACE D'UNE COUCHE
MINCE CONTENANT DE LA POUDRE D'HMDSO, DEPOSEE DANS CES CONDITIONS (26 WATTS, 0,8 MBAR, 10
MIN)..... 87

Chapitre IV :

TABLEAU IV.1: POSITIONS SPECTRALES DES RAIES SPECTRALES ROTATIONNELLES (NM), APPARTENANT A LA Q-
BRANCHE (0-0) 102
TABLEAU IV.2: FACTEUR DE HÖNL-LONDON POUR CHAQUE TRANSITION 111
TABLEAU IV.3: BASE DE DONNEES POUR DETERMINER LA DISPERSION DANS LE SPECTROMETRE SOPRA. 117
TABLEAU IV.4: PARAMETRES DEDUITS DEPUIS L'AJUSTEMENT VOIGT DE LA RAIE DE L'ARGON A 603 NM..... 125

Table des matières :

LISTE DES FIGURES :	V
LISTES DES TABLEAUX :	IX
TABLE DES MATIERES :	X
INTRODUCTION GENERALE	1

I. CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES TECHNIQUES DE DEPOT SOUS VIDE DE COUCHES MINCES. 8

I.1	INTRODUCTION	8
I.2	TECHNIQUES USUELLES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES SOUS VIDE	8
I.2.1	TECHNIQUES DE DEPOTS DE COUCHES MINCES SOUS VIDE PAR VOIE PHYSIQUE (PVD)	8
I.2.1.1	TECHNIQUES D'EVAPORATION THERMIQUE SOUS VIDE	9
I.2.1.1.1	EVAPORATION THERMIQUE PAR EFFET JOULE	9
I.2.1.1.2	EVAPORATION THERMIQUE SOUS VIDE PAR BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE	10
I.2.1.2	TECHNIQUES DE PULVERISATION CATHODIQUE SOUS VIDE	13
I.2.1.3	MESURE IN-SITU DE L'EPAISSEUR DES COUCHES MINCES DANS LES PROCEDES PVD	14
I.2.2	TECHNIQUES DE DEPOTS DE COUCHES MINCES SOUS VIDE PAR VOIE CVD	15
I.2.2.1	PRINCIPE DE PROCEDES DE DEPOT CVD :	15
I.2.2.2	CLASSEMENT DES PROCESSUS DE CVD	17
I.2.2.3	DEPOT CVD ASSISTE PAR PLASMA (PECVD)	17
I.3	TORCHES A PLASMA :	19
I.3.1	TORCHES A PLASMA THERMIQUE :	19
I.3.2	TORCHES A PLASMA HORS-EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE :	20
I.3.3	TORCHE A PLASMA MICRO-ONDE :	22
I.4	RAPPELS SUR LES POUDRES DE SILICE ET DE DIAMANT	23
I.4.1	POUDRES A BASE DE SiO _x ELABOREES A PARTIR DE VAPEURS DE HMDSO	24
I.4.2	POUDRES ELABOREES A PARTIR DU METHANE (CH ₄)	25
I.5	REFERENCE :	28

II. CHAPITRE II : PRECURSEURS ET DISPOSITIFS UTILISES POUR LA CARACTERISATION DU PLASMA ET DES DEPOTS 33

II.1	INTRODUCTION	33
II.2	PRECURSEURS UTILISES	33
II.2.1	MOLECULES DE L'HEXAMETHYLDISILOXANE (HMDSO)	33
II.2.2	MOLECULES DE METHANE (CH ₄)	35
II.3	DISPOSITIFS UTILISES POUR LA CARACTERISATION DE L'EMISSION OPTIQUE DU PLASMA	36
II.3.1	BANC D'EMISSION OPTIQUE UTILISE POUR LE DIAGNOSTIC DE L'EMISSION OPTIQUE D'UN PLASMA CREE DANS DES VAPEURS DE HMDSO	37
II.3.2	BANCS D'EMISSION OPTIQUE UTILISES POUR LE DIAGNOSTIC DE L'EMISSION OPTIQUE D'UN PLASMA CREE DANS DU METHANE	39
II.3.2.1	SPECTROMETRE JOBIN YVON THR 1000 :	39
II.3.2.2	SPECTROMETRE SOPRA :	41
II.4	TECHNIQUES D'ANALYSES DE SURFACE :	43
II.4.1	LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) :	43
II.4.2	LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (TEM) :	45
II.4.3	SPECTROSCOPIE DE RAYONS X A DISPERSION D'ENERGIE (EDX) :	47
II.4.4	MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE (AFM) :	49
II.4.5	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR) :	50
II.4.6	SPECTROSCOPIE RAMAN :	51
II.5	CONCLUSION :	52

**III. CHAPITRE III : ELABORATION DE POUDRES PAR PLASMA BASSE
PRESSION A PARTIR DE VAPEURS D'HEXAMETHYLDISILOXANE _____ 56**

III.1. INTRODUCTION _____	56
III.2. BANC DE DEPOT PAR PLASMA BASSE FREQUENCE A PARTIR DE VAPEURS DE HMDSO _____	56
III.2.1. REACTEUR DE DEPOT _____	56
III.2.2. GENERATEUR DE PLASMA BASSE FREQUENCE _____	58
III.2.3. CONDITIONS PLASMAS UTILISEES POUR L'ELABORATION DE POUDRES A PARTIR DE VAPEURS DE HMDSO _____	61
III.3. DIAGNOSTIC PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE DE PLASMAS CREES DANS DES VAPEURS D'HEXAMETHYLDISILOXANE _____	62
III.3.1. LE SPECTRE D'EMISSION OPTIQUE DE LA DECHARGE HMDSO _____	62
III.3.2. EFFET DE LA PUISSANCE INJECTEE AU PLASMA ET DE LA PRESSION SUR L'INTENSITE DES PICS D'EMISSION DES ESPECES SiO ET SiH _____	64
III.3.3. EFFET DU TEMPS DE DEPOT SUR L'EVOLUTION DE L'INTENSITE DES PICS D'EMISSION DES ESPECES _____	66
III.3.4. EXPLOITATION DU PARAMETRE DE YASUDA POUR LE SUIVI DE L'EVOLUTION DU COMPORTEMENT DES ESPECES SiH ET SiO _____	71
III.4. DIAGNOSTIC DE LA PHASE GAZEUSE A PARTIR DU SIGNAL ELECTRIQUE DE LA DECHARGE PLASMA _____	72
III.4.1. SIGNAL ELECTRIQUE DE LA DECHARGE PLASMA DANS DES VAPEURS DE HMDSO _____	72
III.4.2. RELATION ENTRE LA FREQUENCE DES IMPULSIONS ET L'IMPEDANCE DU PLASMA _____	73
III.4.3. DETERMINATION DES CONDITIONS DE LA FORMATION DES POUDRES _____	75
III.5. CINETIQUE DE CROISSANCE ET CARACTERISTIQUES DES POUDRES DEPOSEES PAR PLASMA BASSE FREQUENCE A PARTIR DE VAPEURS DE HMDSO _____	78
III.5.1. CINETIQUE DE CROISSANCE DES POUDRES _____	78
III.5.1.1. PHASE DE CROISSANCE DE NANOPARTICULES _____	78
III.5.1.2. PHASE DES CLUSTERS : _____	79
III.5.1.3. PHASE D'ACCRETION _____	79
III.5.2. INFLUENCE DE LA PUISSANCE PLASMA SUR LA TAILLE DES NPS _____	79
III.5.3. ANALYSE DE LA COMPOSITION DES POUDRES _____	80
III.6. EFFET DES POUDRES SUR LES PROPRIETES DE SURFACE DES COUCHES MINCES ELABOREES _____	84
III.7. CONCLUSION : _____	87
III.8. REFERENCES : _____	89

**IV. CHAPITRE IV : ELABORATION DE POUDRES PAR TORCHE A PLASMA EN
PARTANT DE MELANGES METHANE/HYDROGENE _____ 93**

IV.1 INTRODUCTION _____	93
IV.2 BANC DE PLASMA UTILISE POUR L'ELABORATION DE POUDRES CARBONEES _____	93
IV.2.1 TORCHE A PLASMA _____	93
IV.2.2 ANALYSEUR DE MOBILITE DIFFERENTIELLE OU DMA _____	96
IV.3 DIAGNOSTIC DE L'EMISSION OPTIQUE D'UNE TORCHE A PLASMA UTILISEE POUR LE DEPOT DE POUDRES _____	97
IV.3.1 PROCEDURE DE CALCUL DES PARAMETRES DU PLASMA _____	98
IV.3.2 MESURES DE LA TEMPERATURE DU GAZ _____	99
IV.3.2.1 DETERMINATION DE LA TECHNIQUE DE MESURE DE LA TEMPERATURE DU GAZ A UTILISER _____	100
IV.3.2.1.1 METHODE DE BOLTZMANN : _____	100
IV.3.2.1.2 METHODE DE LA SUPERPOSITION DES SPECTRES D'EMISSION MOLECULAIRE _____	104
IV.3.2.1.2.(A) LE DEUXIEME POSITIF DE N2 (360 – 384) NM _____	107
IV.3.2.1.2.(B) LE SYSTEME CN VIOLET (384 – 389) NM _____	108
IV.3.2.1.2.(C) LE SYSTEME C2 SWAN (510 -517) NM _____	108
IV.3.2.2 MESURE DE LA TEMPERATURE DU GAZ DANS LE PLASMA DE LA TORCHE AVEC LES CONDITIONS DE DEPOT DE POUDRES _____	110
IV.3.3 MESURES DE LA DENSITE ELECTRONIQUE DU PLASMA _____	113
IV.3.3.1 ÉLARGISSEMENT DU PROFIL DES RAIES SPECTRALES _____	113
IV.3.3.2 DETERMINATION DE LA DENSITE ELECTRONIQUE A TRAVERS L'ETUDE DE LA RAIE Ha _____	115
IV.3.3.2.1 RESULTATS OBTENUS EN UTILISANT LE SPECTROMETRE SOPRA (2M) _____	115
IV.3.3.2.2 RESULTATS OBTENUS EN UTILISANT LE SPECTROMETRE THR1000 (1M) _____	118

IV.3.3.3	DETERMINATION DE LA DENSITE ELECTRONIQUE DU PLASMA A TRAVERS L'ETUDE DE LA RAIE H β	119
	119	
IV.3.3.3.1	RESULTATS OBTENUS EN UTILISANT LE SPECTROMETRE SOPRA (2M)	119
IV.3.3.3.2	RESULTATS OBTENUS EN UTILISANT LE SPECTROMETRE THR1000 (1M)	121
IV.3.3.4	EFFET DE LA PUISSANCE DE DECHARGE PLASMA SUR LA DENSITE ELECTRONIQUE NE	123
IV.3.4	MESURES DE LA TEMPERATURE ELECTRONIQUE Te	124
IV.3.5	MESURES DE LA DENSITE D'HYDROGENE ATOMIQUES nH	126
IV.4	ETUDE DU DEPOT DE POUDRES A PARTIR DU MELANGE CH $_4$ /H $_2$ EN UTILISANT LA TORCHE PLASMA	
	MICROONDE	129
IV.4.1	OBSERVATIONS MORPHOLOGIQUES ET ANALYSE ELEMENTAIRE DES POUDRES	129
IV.4.2	EFFET DE LA PUISSANCE MICROONDE DU PLASMA DE LA TORCHE SUR LES PROPRIETES DES POUDRES	
	ELABOREES A PARTIR DU MELANGE CH $_4$ /H $_2$	133
IV.5	CONCLUSION :	138
IV.6	REFERENCE :	140
	CONCLUSION GENERALE	146
	PRODUCTION SCIENTIFIQUE :	149

Introduction Générale

Introduction générale

L'apparition de poudres dans les plasmas de dépôt a été longtemps considérée comme un phénomène qu'il faut éviter durant l'élaboration de couches minces. En effet, la présence de ces poudres dans le volume ou sur la surface des matériaux élaborés peut affecter négativement et souvent d'une manière significative certaines de leurs propriétés mécaniques, électriques ou autres. Pour comprendre les processus de formation de ces poudres et trouver les moyens d'éviter leur croissance pendant le dépôt des couches minces, beaucoup de travaux ont été menés dans le monde de la recherche [1-3], ce qui a conduit à l'émergence d'une nouvelle discipline dans les plasmas de dépôt appelée « plasmas poussiéreux », connue auparavant uniquement dans le domaine des plasmas cosmiques [4]. On a alors vite constaté que l'étude des plasmas poussiéreux permet d'aborder sous un angle différent divers aspects de la physique générale des plasmas et fournit de nouvelles informations sur les concepts acceptés de la physique des plasmas, étayant, révisant et renforçant ainsi leur compréhension [5]. Par ailleurs, des travaux ont montré que la présence des poudres dans certains matériaux en couches minces leur donne de nouvelles propriétés insoupçonnées avant, élargissant ainsi leurs domaines d'applications [6]. La vision négative qu'on avait alors sur la formation de poudres dans les plasmas de dépôt a lors complètement changé, aidée également par l'intérêt sans cesse croissant porter aux nanoparticules (NPs) dans le monde des nanotechnologies, du fait que la poudres peuvent être composées en partie ou complètement de nanoparticules [5, 7]. Un grand engouement pour l'élaboration d'une manière contrôlée de poudres et/ou le développement de nouvelles techniques et technologies permettant leur élaboration s'est alors développé dans le monde scientifique [7-9]. Le travail mené dans cette thèse s'inscrit dans ce cadre. Il s'intéresse d'une part à l'étude de poudres créées dans un plasma basse pression dans des vapeurs d'un monomère organosilicié, à savoir l'Hexamethyldisiloxane ou HMDSO (partie I) et d'autre part à l'étude de poudres créées dans un plasma créé à partir d'un mélange de CH₄ et d'hydrogène (partie II). La première partie a été menée au sein du laboratoire LMI (Laboratoire Microsystèmes et Instrumentation) de l'université Frères Mentouri de Constantine tandis que la deuxième partie de ce travail a été réalisée au sein de laboratoire LSPM (Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux) de Sorbonne Université (Paris) dans le cadre d'une bourse PNE.

De nombreuses techniques ont été étudiées comme la décharge luminescente DC [10], la décharge à barrière diélectrique (DBD) [11] et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) pour le dépôt de nanoparticules polymériques [12]. En raison de son fonctionnement simple et de sa faible puissance d'injection, cette dernière méthode est considérée parmi les meilleures techniques utilisées dans le domaine de l'élaboration de couches minces. Les travaux de recherche développés depuis plusieurs décennies pour l'élaboration par plasma basse pression de couches minces de type polymères ont permis de leur trouver de nombreuses applications comme le revêtement de substrats solides, notamment les semi-conducteurs, les métaux, les textiles et les polymères. Le succès des couches minces polymériques déposées par PECVD est justifié par la combinaison de leurs propriétés intéressantes telles qu'une excellente adhérence, des structures fortement réticulées, et la possibilité de modifier facilement ces propriétés en faisant simplement varier le précurseur et/ou les paramètres contrôlant l'initiation du plasma [13]. Pour certaines conditions de création du plasma, la fragmentation du précurseur utilisé donne naissance à plusieurs radicaux qui se recombinent pour former les NPs de type polymère [14]. Dans le présent travail, nous cherchons à synthétiser des poudres de type polymère par la technique PECVD basse fréquence et ce, en activant les vapeurs de HMDSO dans des conditions de basse pression. Nous essayerons de comprendre le processus de formation de ces poudres à travers leurs caractérisations en utilisant diverses techniques d'analyses.

Pour l'obtention de poudres carbonées, de nombreuses techniques ont été étudiées comme la détonation [15], l'ablation laser [16] la technique haute pression et haute température (HPHT) [17] l'irradiation ionique du graphite [18] et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [19]. En raison de son fonctionnement simple et de la faible puissance à injecter requise par la technique PECVD, cette dernière est considérée comme l'une des techniques les plus souples pour l'élaboration de poudres carbonées et particulièrement les nanoparticules de diamant ou nanodiamant. Les propriétés uniques du nanodiamant, notamment une dureté élevée, une conductivité thermique élevée, une stabilité chimique et une biocompatibilité, trouvent des applications dans un large éventail de domaines tels que l'administration de médicaments, les biomarqueurs, les applications tribologiques et les technologies quantiques. Ce matériau est synthétisé par la technique PECVD en activant un mélange gazeux H_2/CH_4 riche en hydrogène dans des conditions de basse pression où la phase graphite est thermodynamiquement la plus stable. Cependant, l'utilisation du procédé PECVD

pour le dépôt de diamant nécessite généralement une température de substrat élevée ($>700^{\circ}\text{C}$) [20] alors que les exigences de nombreuses applications en électronique, médecine et biologie, nécessitent la synthèse du diamant (sous forme de couches minces ou de nanoparticules) à des températures $< 500^{\circ}\text{C}$. En utilisant un processus de plantation par ultrasons optimisé, Xiao et al. [21] ont obtenu un diamant dense et ultra nanocristallin continu à des températures de 400°C .

Dans cette partie de notre travail, nous cherchons à développer une nouvelle voie pour synthétiser à température ambiante des poudres riches en particules de nanodiamants en utilisant une micro-troche plasma micro-onde que nous avons réalisé localement. La phase gaz du plasma de la micro-torche et les poudres obtenues seront caractérisées en vue de l'optimisation de ce nouveau procédé que nous avons mis en place.

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus dans le cadre de ce travail de recherche ont été rassemblés dans un manuscrit que nous avons structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre sera consacré à des rappels sur les techniques d'élaboration des couches minces sous vide, les types des torches à plasma utilisées pour la synthèse et la fabrication des poudres. Nous présenterons également quelques rappels succincts sur les plasmas et les poudres à base d'oxyde de silicium ou de carbone.

Le deuxième chapitre est dédié à des rappels sur les précurseurs que nous avons utilisés pour la synthèse des couches minces et des poudres, les dispositifs expérimentaux qui nous ont permis de mener le diagnostic de la phase gazeuse ainsi que la caractérisation des couches minces et des poudres élaborées.

Le troisième chapitre présentera dans un premier lieu le dispositif PECVD qui nous a permis de déposer les couches minces et les poudres à partir de vapeurs d'hexamethyldisiloxane ainsi que les caractéristiques électriques du générateur de plasma que nous avons mis en place et dont certaines caractéristiques nous permettent la détection de la formation de poudres. Dans un deuxième lieu, nous présenterons les résultats du diagnostic de la décharge lumineuse créée dans les vapeurs de HMDSO et l'effet des paramètres de dépôt sur la fragmentation de cette molécule et la cinétique de croissance des poudres. Dans un troisième lieu, les propriétés physico-chimiques des nanoparticules déposées par ce procédé seront détaillées.

Dans le quatrième chapitre, après la description du banc réalisé localement et qui nous a permis d'élaborer des poudres à partir du mélange CH_4/H_2 , nous présenterons les résultats du

diagnostic du plasma créé par la micro-torche et nous déterminerons les conditions plasmas qui amènent à la formation de particules de nanodiamants.

Une synthèse de ces résultats sera résumée dans une conclusion qui présentera également les différentes perspectives possibles à ce travail.

Références:

- [1] Y. N. CHANCHANGI, A. GHOSH, S. SUNDARAM, AND T. K. MALLICK, "AN ANALYTICAL INDOOR EXPERIMENTAL STUDY ON THE EFFECT OF SOILING ON PV, FOCUSING ON DUST PROPERTIES AND PV SURFACE MATERIAL," *SOLAR ENERGY*, VOL. 203, PP. 46-68, 2020.
- [2] T. M. ALNASSER, A. M. MAHDY, K. I. ABASS, M. T. CHAICHAN, AND H. A. KAZEM, "IMPACT OF DUST INGREDIENT ON PHOTOVOLTAIC PERFORMANCE: AN EXPERIMENTAL STUDY," *SOLAR ENERGY*, VOL. 195, PP. 651-659, 2020.
- [3] M. MIKIKIAN, M. CAVARROC, L. COUËDEL, Y. TESSIER, AND L. BOUFENDI, "DUST PARTICLES IN LOW-PRESSURE PLASMAS: FORMATION AND INDUCED PHENOMENA," *PURE AND APPLIED CHEMISTRY*, VOL. 82, NO. 6, PP. 1273-1282, 2010.
- [4] N. CRAMER AND S. VLADIMIROV, "SPACE CHARGE MODES IN THE MAGNETIZED DISCHARGE WITH DUST," IN *AIP CONFERENCE PROCEEDINGS*, 2005, VOL. 799, NO. 1: AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, PP. 561-564.
- [5] A. MELZER, *PHYSICS OF DUSTY PLASMAS*, 1 ED. GERMANY: SPRINGER, 2019.
- [6] I. NOUICER, S. SAHLI, M. KIHIL, Z. ZIARI, A. BELLEL, AND P. RAYNAUD, "SUPERHYDROPHOBIC SURFACE PRODUCED ON POLYIMIDE AND SILICON BY PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION FROM HEXAMETHYLDISILOXANE PRECURSOR," *INTERNATIONAL JOURNAL OF NANOTECHNOLOGY*, VOL. 12, NO. 8-9, PP. 597-607, 2015.
- [7] C. ROTH, G. OBERBOSSEL, E. BUITRAGO, R. HEUBERGER, AND P. RUDOLF VON ROHR, "NANOPARTICLE SYNTHESIS AND GROWTH IN A CONTINUOUS PLASMA REACTOR FROM ORGANOSILICON PRECURSORS," *PLASMA PROCESSES AND POLYMERS*, VOL. 9, NO. 2, PP. 119-134, 2012.
- [8] V. GAROFANO, R. BÉRARD, X. GLAD, C. JOBLIN, K. MAKASHEVA, AND L. STAFFORD, "TIME-RESOLVED ANALYSIS OF THE PRECURSOR FRAGMENTATION KINETICS IN AN HYBRID PVD/PECVD DUSTY PLASMA WITH PULSED INJECTION OF HMDSO," *PLASMA PROCESSES AND POLYMERS*, VOL. 16, NO. 11, P. 1900044, 2019.
- [9] M. CAVARROC, M. MIKIKIAN, Y. TESSIER, AND L. BOUFENDI, "NANOSTRUCTURED SILICON THIN FILMS DEPOSITED UNDER DUSTY PLASMA CONDITIONS," *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*, VOL. 36, NO. 4, PP. 1016-1017, 2008.
- [10] F. BENÍTEZ I PORRAS, "FUNCTIONAL PROPERTIES AND APPLICATIONS OF PLASMA POLYMERIZED HEXAMETHYLDISILOXANE (ppHMDSO) THIN FILMS," THÈSE DE DOCTORAT, UNIVERSITÉ DE BARCELONE, 2016.
- [11] K. SCHMIDT-SZALOWSKI, Z. RŽANEK-BOROCH, J. SENTEK, Z. RYMUZA, Z. KUSZNIEREWICZ, AND M. MISIAK, "THIN FILMS DEPOSITION FROM HEXAMETHYLDISILOXANE AND HEXAMETHYLDISILAZANE UNDER DIELECTRIC-BARRIER DISCHARGE (DBD) CONDITIONS," *PLASMAS AND POLYMERS*, VOL. 5, NO. 3, PP. 173-190, 2000.
- [12] Ž. GOSAR, J. KOVAČ, M. MOZETIČ, G. PRIMC, A. VESEL, AND R. ZAPLOTNIK, "DEPOSITION OF SiO_xCyHz PROTECTIVE COATINGS ON POLYMER SUBSTRATES IN AN INDUSTRIAL-SCALE PECVD REACTOR," *COATINGS*, VOL. 9, NO. 4, P. 234, 2019.
- [13] F. KHELIFA, S. ERSHOV, Y. HABIBI, R. SNYDERS, AND P. DUBOIS, "FREE-RADICAL-INDUCED GRAFTING FROM PLASMA POLYMER SURFACES," *CHEMICAL REVIEWS*, VOL. 116, NO. 6, PP. 3975-4005, 2016.
- [14] A. ANAGRI ET AL., "NANOCOMPOSITE COATINGS BASED ON GRAPHENE AND SILOXANE POLYMERS DEPOSITED BY ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA. APPLICATION TO CORROSION PROTECTION OF STEEL," *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY*, VOL. 377, P. 124928, 2019.

- [15] A. KRÜGER ET AL., "UNUSUALLY TIGHT AGGREGATION IN DETONATION NANODIAMOND: IDENTIFICATION AND DISINTEGRATION," *CARBON*, VOL. 43, NO. 8, PP. 1722-1730, 2005.
- [16] D. AMANS ET AL., "NANODIAMOND SYNTHESIS BY PULSED LASER ABLATION IN LIQUIDS," *DIAMOND AND RELATED MATERIALS*, VOL. 18, NO. 2-3, PP. 177-180, 2009.
- [17] J. QIAN, C. PANTEA, J. HUANG, T. ZERDA, AND Y. ZHAO, "GRAPHITIZATION OF DIAMOND POWDERS OF DIFFERENT SIZES AT HIGH PRESSURE–HIGH TEMPERATURE," *CARBON*, VOL. 42, NO. 12-13, PP. 2691-2697, 2004.
- [18] T. DAULTON, M. KIRK, R. LEWIS, AND L. REHN, "PRODUCTION OF NANODIAMONDS BY HIGH-ENERGY ION IRRADIATION OF GRAPHITE AT ROOM TEMPERATURE," *NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS*, VOL. 175, PP. 12-20, 2001.
- [19] A. KUMAR, P. A. LIN, A. XUE, B. HAO, Y. K. YAP, AND R. M. SANKARAN, "FORMATION OF NANODIAMONDS AT NEAR-AMBIENT CONDITIONS VIA MICROPLASMA DISSOCIATION OF ETHANOL VAPOUR," *NATURE COMMUNICATIONS*, VOL. 4, NO. 1, PP. 1-9, 2013.
- [20] A. GICQUEL, K. HASSOUNI, F. SILVA, AND J. ACHARD, "CVD DIAMOND FILMS: FROM GROWTH TO APPLICATIONS," *CURRENT APPLIED PHYSICS*, VOL. 1, NO. 6, PP. 479-496, 2001.
- [21] X. XIAO, J. BIRRELL, J. GERBI, O. AUCIELLO, AND J. CARLISLE, "LOW TEMPERATURE GROWTH OF ULTRANANOCRYSTALLINE DIAMOND," *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, VOL. 96, NO. 4, PP. 2232-2239, 2004.

Chapitre I

***Généralités sur les techniques
de dépôt sous vide de couches
minces.***

I.1 Introduction

La maîtrise de l'élaboration des films minces est considérée comme l'élément essentiel qui a permis le développement de nombreuses applications avancées touchant divers domaines tels que les dispositifs optiques [1], les dispositifs de télécommunication [2], les dispositifs de stockage d'énergie [3] et les applications environnementales [4]. Plusieurs facteurs interviennent dans le choix d'une technique de dépôt des films minces comme la nature du matériau à déposer, sa pureté et sa vitesse de dépôt, la nature du substrat et ses contraintes sur la morphologie, la structure et l'adhérence du film élaboré [5-6] et enfin le coût de revient de d'élaboration du film mince [5].

Les processus de dépôt en vapeurs utilisés pour déposer les films minces, comme beaucoup d'autres procédés de nano fabrication, sont très sensibles aux conditions d'élaboration et doivent être réalisés dans une chambre isolée des conditions atmosphériques extérieures et des contaminants. Il existe deux grandes familles de procédés de dépôt en vapeur : le procédé de dépôt physique en vapeur ou PVD pour «Physical Vapor Deposition» et le procédé de dépôt chimique en vapeur ou CVD pour «Chemical Vapor Deposition» [6].

Ce chapitre a pour but de dresser un bref état de l'art sur la croissance des poudres formées par deux précurseurs, et d'établir le contexte du sujet de notre thèse. Nous évoquerons dans un premier temps les techniques les plus connues de dépôt permettant leurs synthèses, ainsi que la classification des différents films formés. Ensuite, les propriétés optiques, électroniques et mécaniques de ces films seront détaillées.

I.2 Techniques usuelles d'élaboration des couches minces sous vide

I.2.1 Techniques de dépôts de couches minces sous vide par voie physique (PVD)

Dans les procédés PVD (Physical Vapor Deposition), les techniques de dépôt sous vide de couches minces les plus courantes sont l'évaporation thermique et la pulvérisation cathodique. L'évaporation thermique se fait généralement sous des pressions inférieures à quelques 10^{-6} mbar et même sous ultravide dans le cas de l'épitaxie par jets moléculaires (MBE pour Molecular Beam Epitaxy) alors que la pulvérisation cathodique se fait à des niveaux de vide moins prononcés, variant souvent de quelques 10^{-4} à quelques 10^{-1} mbar.

I.2.1.1 Techniques d'évaporation thermique sous vide

I.2.1.1.1 Evaporation thermique par effet joule

Cette technique est utilisée pour le dépôt sous vide de films minces de divers matériaux, tels que les métaux et les isolants. Les épaisseurs des couches minces déposées par cette technique peuvent varier de quelques nanomètres à quelques microns [7]. Ces épaisseurs sont obtenues suite au chauffage d'un creuset formé d'un matériau réfractaire et contenant le matériau à évaporer qui doit être de très haute pureté. Les matériaux réfractaires utilisés pour fabriquer des creusets doivent évidemment avoir une température de fusion beaucoup plus grande que celle du matériau à évaporer. On utilise le plus souvent des creusets métalliques (tungstène, molybdène, tantale...) ou des creusets diélectriques (différents carbures et oxydes réfractaires). Le chauffage du creuset est obtenu par le passage d'un courant électrique de forte intensité (quelques ampères à quelques centaines d'ampères) directement dans le creuset si ce dernier est métallique (chauffage direct) ou dans un enroulement résistif l'entourant s'il est constitué d'un diélectrique. Sous l'effet de ce courant de forte intensité, le creuset est chauffé à blanc jusqu'à faire fondre le matériau contenu dedans puis l'évaporer. Notons que l'évaporation thermique sous vide par effet joule est utilisée principalement pour les matériaux ayant des températures de fusion relativement faible comme certains métaux (or et aluminium). La figure I.1 représente un schéma d'un système d'évaporation thermique sous vide où l'évaporation est obtenue par effet joule direct. Grâce au vide poussé (vide secondaire) régnant dans l'enceinte de dépôt et à l'énergie qu'ils acquièrent de la haute température du creuset, les atomes du matériau évaporé se propagent dans le réacteur suivant un angle solide jusqu'à atteindre la surface du substrat où ils se condensent dessus pour former la couche mince. Plus le vide dans l'enceinte est poussé, plus il est possible d'augmenter la distance creuset-substrat et ainsi minimiser l'échauffement du substrat par la chaleur dégagée du creuset.

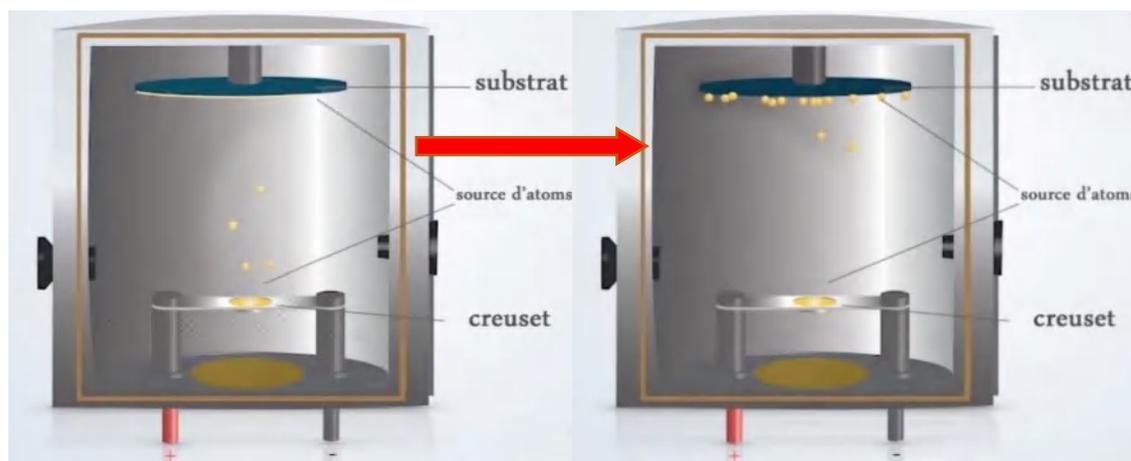


Figure I.1: Exemple de bâti d'évaporation thermique sous vide par effet joule[7]

1.2.1.1.2 Evaporation thermique sous vide par bombardement électronique

La technique de dépôt de couches minces par évaporation thermique sous vide par faisceaux électroniques (e-Beam) est actuellement largement répandue grâce à la pureté des couches minces qu'elle permet d'obtenir, de la vitesse de croissance des couches minces assez importante et également aux coûts d'acquisition des bancs à base de ce procédé devenus relativement accessibles. Si dans l'évaporation thermique sous vide par effet joule le chauffage du matériau à évaporer est obtenu grâce au courant électrique traversant le creuset ou circulant dans un élément résistif enroulé autour du creuset, dans la technique d'évaporation thermique sous vide par faisceaux d'électrons le matériau à évaporer est chauffé jusqu'à son évaporation grâce à son bombardement direct par un faisceau d'électrons. Un évaporateur thermique sous vide par faisceaux d'électrons comprend deux composants principaux : le creuset et le canon d'électrons. Le creuset est généralement à base d'un matériau très réfractaire (graphite, nitrure de bore, alumine, ...), ce qui permet d'évaporer des matériaux ayant des températures de fusion très élevées et difficile à évaporer par la technique basée sur l'effet joule, comme les métaux utilisés en tant que creusets même dans cette dernière technique (tungstène, molybdène, tantale, ...). Le canon à électrons ou source d'électrons permet de produire le faisceau électronique, l'accélère, le confine vers un point donné de la surface du matériau à évaporer et éventuellement de balayer cette surface sans forcément toucher les parois du creuset. Sur la figure I.2 est représenté un schéma d'un évaporateur thermique sous vide par bombardement électronique.

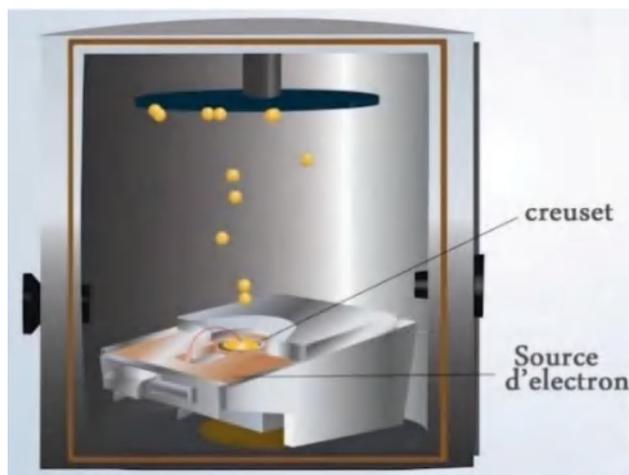


Figure I.2: Exemple de bâti d'évaporation thermique sous vide par bombardement électronique [7]

Le canon à électrons comprend un filament métallique (souvent en tungstène) et des aimants pour focaliser ces électrons. Le faisceau d'électrons est généré en chauffant le filament métallique jusqu'à sa température d'incandescence (environ 2500°C). A cette température, les électrons sont si énergétiques que certains d'entre eux quittent la surface du filament par effet thermoélectronique. Ces électrons sont ensuite accélérés à l'aide d'une électrode haute tension et un ensemble d'aimants dirige et focalise le faisceau électronique vers le matériau source à évaporer (Figure I-3). Le niveau de puissance conféré au faisceau électronique est contrôlé en ajustant le champ électrique qui l'accélère, ce qui permet d'adapter cette puissance à la température de fusion du matériau source qu'on cherche à évaporer et contenu dans le creuset. Comme le faisceau d'électrons est bien confiné dans l'espace et ses dimensions sont très fines, seule une petite zone du matériau source est chauffée puis évaporée alors que les parois du creuset peuvent être gardées à des températures beaucoup plus basses. Ceci permet d'une part de déposer des couches minces sans qu'elles soient contaminées par le matériau du creuset et donc de meilleure pureté que celles obtenues par effet joule, et d'autre part de pouvoir disposer dans la même chambre plusieurs sources et ainsi de déposer plusieurs types de matériaux dans la même chambre à vide.

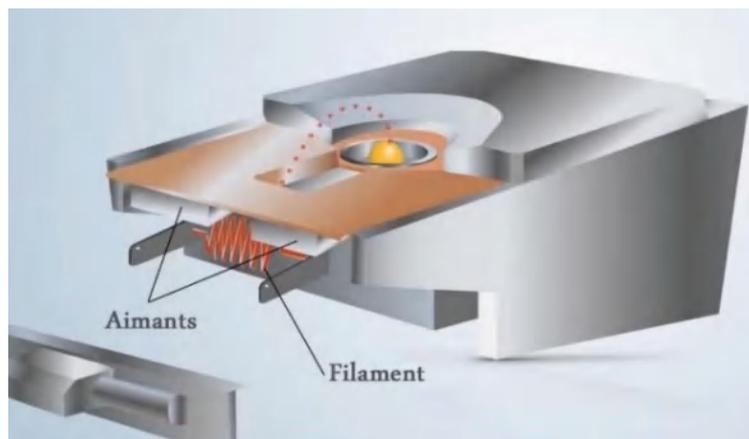


Figure I.3: Source d'électrons d'évaporation par faisceau électronique sous vide[7]

Il est courant de trouver dans les bâtis commerciaux d'évaporation thermique sous vide par bombardement électronique, des chambres disposant de quatre creusets s'insérant dans le foyer, chacun pouvant contenir un matériau source différent (Figure I.4). Le foyer est un support rotatif en cuivre refroidi à l'eau pour éviter que le matériau du creuset ne fonde et ne se mélange avec le matériau source ou avec le foyer lui-même. Avec ce type d'équipements, on peut déposer plusieurs couches de matériaux différents sans casser le vide ainsi que des matériaux multicouches.

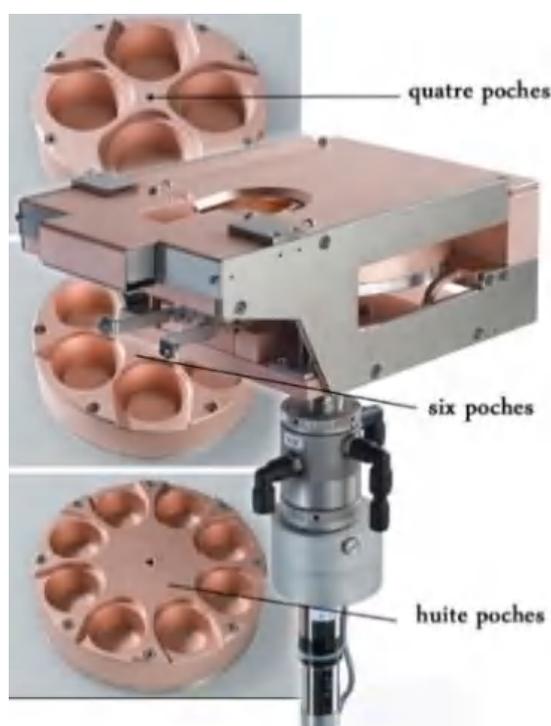


Figure I.4: Photo de foyers multipoches et ainsi permettant le dépôt de couches minces de différents matériaux dans la même chambre (High-capacity Multi-Hearth E-Beam Source EV M-10) [8].

I.2.1.2 Techniques de pulvérisation cathodique sous vide

Le principe d'élaboration de couches minces par pulvérisation cathodique repose sur le bombardement par des ions fortement accélérés d'un matériau composé d'atomes à déposer (appelé cible) placé sur l'une des deux électrodes (système diode) ou sur l'une des trois électrodes (systèmes triode) de la chambre de dépôt. Ces ions sont créés par plasma froid basse pression dans un gaz rare introduit dans la chambre de dépôt (quelques 10^{-2} à quelques 10^{-3} mbar) et dont la taille des atomes doit être proche de celle des atomes de la cible. Signalons qu'avant l'introduction du gaz rare dans l'enceinte dont les ions permettront le bombardement de la cible, certains bâtis permettent de réaliser un vide préalable de quelques 10^{-6} mbar et ce, pour minimiser les impuretés pouvant éventuellement contaminées la couche mince à élaborer. L'argon constitue le gaz rare le plus utilisé dans les dépôts par pulvérisation cathodique et ce, à cause de la taille de ses atomes proches de celle des atomes de la plupart des matériaux constituant les cibles de pulvérisation. Sous l'effet de la polarisation de la cible, les ions du gaz rare sont accélérés en sa direction et si leur énergie est supérieure à l'énergie de liaison des atomes de la cible, ils pulvérisent ces derniers hors de la cible et certains d'entre eux seront collectés sur le substrat posé au préalable sur l'électrode en face de la cible pour former dessus la couche mince (Figure I-5).

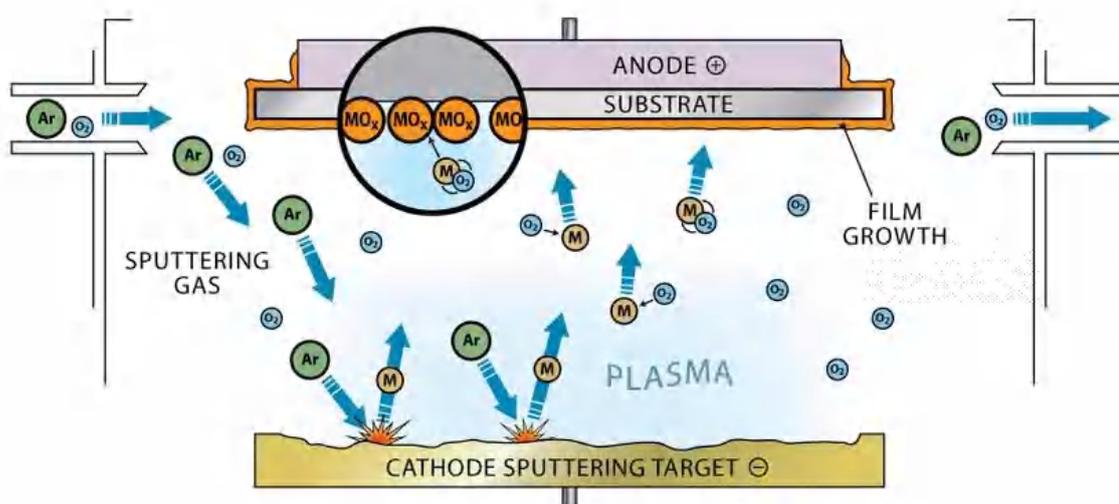


Figure I.5: Principe de pulvérisation cathodique[9]

Dans les processus PVD, le dépôt est généralement directionnel du fait que les atomes arrivent au niveau du substrat sous un angle bien défini, imposé par l'énergie qu'il leur a été

conférée durant le processus de leur production (nature du chauffage du creuset et géométrie de ce dernier dans le cas de la technique d'évaporation thermique sous vide, énergie des ions d'accélération et leur angle d'incidence sur les atomes de la cible dans le cas de la pulvérisation cathodique). Ce caractère directionnel de la trajectoire des atomes incidents sur la surface du substrat induit un effet d'ombrage dans le cas où la surface à couvrir présente une géométrie complexe, ce qui amène à la croissance de films non conformes vis-à-vis de la géométrie du substrat à couvrir (l'épaisseur de la couche mince déposée peut ne pas être homogène, voir ne pas se déposer sur certaines parties du substrat situées en dehors de la direction des atomes incidents) (Figure I.6). Pour minimiser l'effet d'ombrage et déposer par une technique directionnelle une couche mince dont l'épaisseur est plus homogène, on peut faire tourner le substrat durant le processus de dépôt.

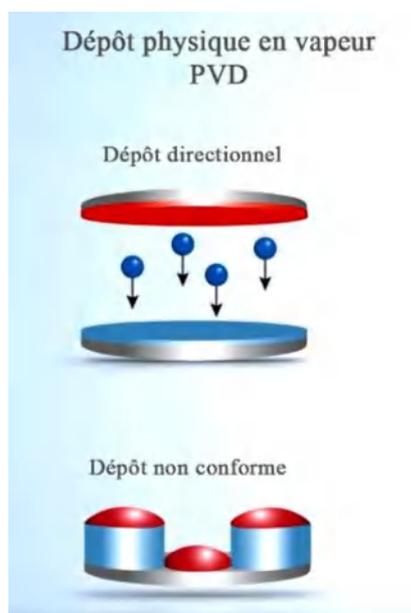


Figure I.6: Effet d'ombrage causé par le caractère d'un dépôt en vapeur physique

I.2.1.3 Mesure in-situ de l'épaisseur des couches minces dans les procédés PVD

Le contrôle de l'épaisseur de la couche mince déposée peut se faire in-situ avec des précisions comparables à celles obtenues en utilisant des procédés ex-situ mécaniques (profilométrie comme les appareils de type Alpha-step, DekTak, ...) ou optiques (ellipsométrie, réflectométrie, ...). Une des méthodes courantes pour la mesure in-situ de l'épaisseur des couches minces durant leur croissance est la technique de la balance à quartz ou QCM (pour Quartz Crystal Microbalance) [10]. Dans cette technique on utilise un capteur constitué d'un cristal de quartz qu'on place le plus proche possible du substrat de telle façon que le matériau

source se dépose dessus à la même vitesse que sur le substrat. Le principe de mesure de l'épaisseur de la couche mince par cette technique repose sur la mesure de la variation de la fréquence de vibration du quartz lors de la formation de la couche mince dessus. En effet, cette vibration change en fonction de la masse de la couche mince qui est en train de se déposer (plus la masse de la couche mince déposée est importante, plus la fréquence de vibration du quartz est réduite) et permet ainsi de calculer son épaisseur en temps réel. Le contrôleur de l'épaisseur de la couche mince par QCM peut éventuellement être asservi à la commande du canon à électrons ou à des écrans mobiles en rotation (ou shutters) placés parallèlement aux creusets. Cet asservissement permet de couper d'une manière contrôlée l'alimentation du chauffage du matériau à évaporer (source fort courant dans le cas de la technique d'évaporation par effet joule et alimentation du filament du canon à électrons dans le cas de la technique d'évaporation par bombardement par faisceaux électroniques). Une autre alternative est la commande précise et rapide de la rotation des écrans pour les placer juste au-dessus des creusets en cours de fonctionnement et ainsi couper le flux des atomes qui en émanent, stoppant ainsi la croissance de la couche mince.

I.2.2 Techniques de dépôts de couches minces sous vide par voie CVD

I.2.2.1 Principe de procédés de dépôt CVD :

Dans le dépôt physique en vapeur, la source est un matériau sous forme solide placé avec le substrat à l'intérieur de la chambre. Grâce à des processus physiques, tels que le chauffage ou la pulvérisation, le matériau solide est converti sous forme de vapeurs qui vont couvrir la surface du substrat. Dans le processus de dépôt chimique en vapeur (CVD), des gaz sont introduits dans le réacteur à partir d'une source externe (la source est déjà en phase vapeur) et des réactions chimiques sont activées entre les constituants de ce gaz ou ces derniers et les atomes de la surface du substrat grâce à l'apport d'une certaine énergie. A l'issue de ces réactions chimiques, une couche mince se forme sur le substrat et les gaz qui n'ont pas réagi dans la chambre sont évacués en dehors de la chambre de dépôt avec les sous-produits gazeux formés à la suite de ces réactions chimiques. Le schéma de la figure I.7 résume les différents processus rentrant dans le procédé CVD.

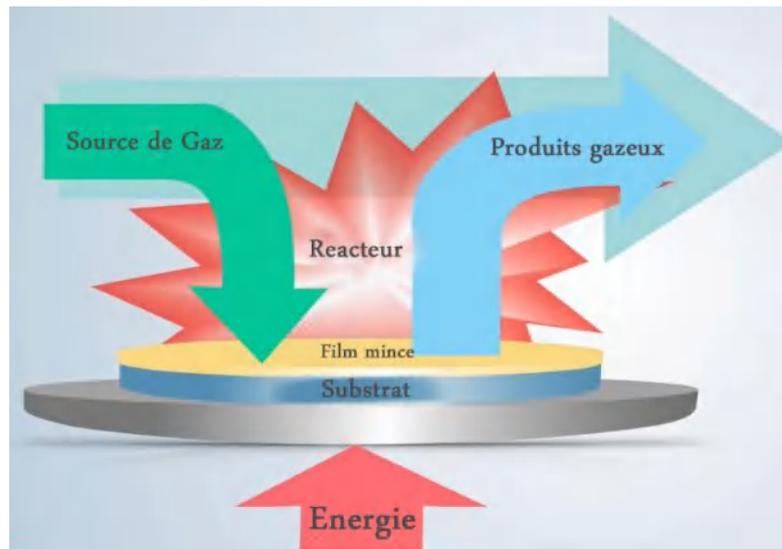


Figure I.7: Schéma d'un processus CVD

Dans un processus CVD, la croissance de la couche mince est multidirectionnelle du fait que les réactions chimiques se produisant entre les constituants du gaz introduits ou entre ces derniers et la surface du substrat, diffusent d'une manière isotrope sur la surface à recouvrir sans direction privilégiée. Cette isotropie dans la croissance de la couche mince permet par conséquent d'avoir une conformité le long de surfaces de géométrie complexe comme l'illustre la figure I.8.

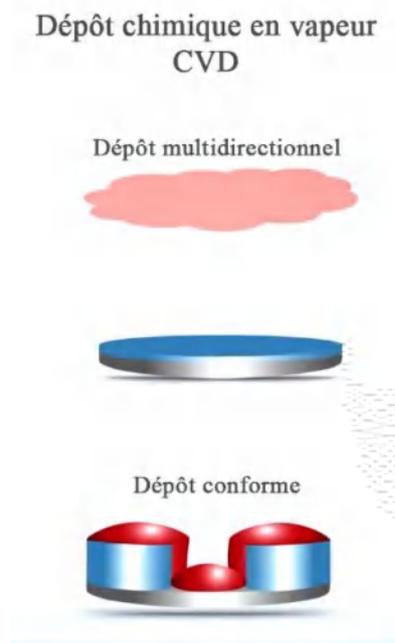


Figure I.8: Isotropie de la croissance du dépôt dans le cas des procédés CVD .

I.2.2.2 Classement des processus de CVD

Les techniques CVD sont largement utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs pour fabriquer des matériaux utilisés dans les panneaux solaires, les diodes électroluminescentes (LED) et les circuits intégrés. Les CVD permettent également de réaliser des revêtements qui durent plus longtemps, tels que la fabrication de métaux résistants à la corrosion.

On peut classer les procédés CVD suivant différents paramètres comme :

- la pression dans l'enclume : procédés atmosphériques ou APCVD (pour Atmospheric Pressure CVD) et procédés basse pression ou LPCVD (pour Low Pressure CVD).
- l'énergie utilisée pour activer les réactions chimiques : procédés thermiques (CVD thermique) et procédés plasmas ou PECVD (pour Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition).

La plupart des processus CVD utilisent la chaleur pour aider la réaction à se propager. Cependant, certains échantillons se dégraderont à des températures élevées comme les polymères ou les matériaux biologiques. Pour cette raison, certains systèmes utilisent d'autres formes de stimulation des réactions chimiques comme l'énergie plasma. C'est le cas des techniques PECVD (pour Plasma Enhanced CVD) ou CVD assistée par plasma et dont le principe est basé sur la conversion des précurseurs en plasma dans le réacteur de dépôt avant la formation de la couche mince. Il existe également des variations quant à la façon dont les sources sont introduites dans le réacteur : d'une manière continue et en même temps s'il y a plusieurs sources, d'une manière discontinue (couper l'introduction des précurseurs périodiquement) ou d'une manière alternée dans le cas de l'existence de plusieurs sources, c'est-à-dire introduction des gaz précurseurs un seul à la fois et l'un après l'autre dans un ordre précis, ce qui permet de déposer des couches minces alternées, souvent de très faible épaisseurs (procédés ALD pour Atomic Layer Deposition).

I.2.2.3 Dépôt CVD assisté par plasma (PECVD)

Les plasmas sont décrits par de nombreuses caractéristiques, telles que la température, le degré d'ionisation et la densité des espèces notamment la densité électronique. La connaissance de ces caractéristiques est d'une grande importance et permet la classification des plasmas. Selon la valeur du degré d'ionisation définit par le rapport de la concentration des électrons sur la somme de la concentration des électrons et des neutres présents dans le plasma,

on classe les plasmas en plasmas chauds (degré d'ionisation supérieur à 10^{-4}) et en plasmas froids (degré d'ionisation inférieur à 10^{-4}), plasmas complètement ionisés et plasmas faiblement ionisés, plasmas non thermiques et plasmas thermiques [11, 12]. Selon les interactions dans le plasma, on classe les plasmas en plasmas collisionnels ou plasma non collisionnels. Selon la densité des électrons dans le plasma, on parle de plasmas haute densité, plasmas moyenne densité et plasmas basse densité. Selon la complexité du plasma, on trouve les plasmas poudreux (ou dusty plasmas), les plasmas colloïdaux et les plasmas liquides. Selon la valeur du degré d'ionisation défini par le rapport de la concentration des électrons sur la somme de la concentration des électrons et des neutres présents dans le plasma, on classe les plasmas en plasmas chauds (degré d'ionisation supérieur à 10^{-4}) et en plasmas froids (degré d'ionisation inférieur à 10^{-4}), plasmas complètement ionisés et plasmas faiblement ionisés, plasmas basse température et plasmas haute température [11, 12].

Les caractéristiques principales des plasmas thermiques et non-thermiques sont listées dans le tableau de la figure I.9 [11].

Non-Thermal (NT) Plasmas		Thermal Plasmas
"Cold" Non-Thermal Plasmas	Translational "Hot NT" Plasmas	
$T_i \approx T_g \approx 300 \dots 400 \text{ K}$	$T_i \ll T_e \leq 10^4 \dots 10^5 \text{ K}$	$T_i \approx T_g \approx T_e$
$T_i \ll T_e < 10^5 \text{ K (10 eV)}$	$T_i = T_g \leq 4 \cdot 10^3 \text{ K}$	$T_x < 5 \cdot 10^3 \dots 10^4 \text{ K}$

Figure I.9: Température des espèces dans les plasmas non thermiques et les plasmas thermiques. T_i , T_g et T_e représente les températures des ions, du gaz et des électrons respectivement [11]

D'autres critères sont utilisés pour la classification des plasmas comme :

- le couplage permettant de transférer dans le réacteur l'énergie électrique aux atomes et molécules du gaz pour créer la décharge plasma. On parle alors de plasmas à couplage capacitif (CCP) (le réacteur comporte essentiellement deux électrodes métalliques séparées par une faible distance), de plasmas à couplage inductif (ICP pour Inductively Coupled Plasma) ou de plasmas couplés par transformateur (TCP pour Transformer Coupled Plasma) dans lesquelles l'énergie est fournie par des courants électriques produits par induction électromagnétique.
- la pression dans le réacteur de dépôt. On trouve les plasmas atmosphériques (plasma DBD, jets de plasma, ...) et les plasmas sous vide.

Sur la figure I.10 nous avons reporté quelques exemples de plasmas parmi les plus cités dans la littérature pour les dépôts de couches minces et/ou les traitements des surfaces des matériaux et certains autres milieux.

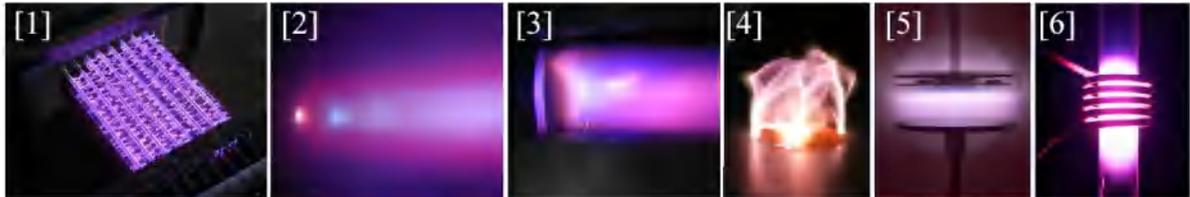


Figure I.10: Quelques exemples de plasmas atmosphériques et sous vide : plasma DBD (1), plasma jet (2), torche à plasma (3), arc électrique (4), plasma à couplage capacitif (5) et plasma à couplage inductif (6) [11, 13, 14]

Contrairement aux techniques thermiques de dépôts chimiques en vapeur qui utilisent des températures élevées pour activer les réactions chimiques amenant à la croissance de la couche mince, les techniques PECVD utilisent un plasma qui activera ces réactions chimiques à travers l'excitation, l'ionisation et/ou la fragmentation des atomes et/ou molécules du gaz précurseur (parfois un mélange de gaz précurseurs) et éventuellement ceux du substrat. Le dépôt de couches minces par PECVD peut par conséquent se produire à des températures beaucoup plus basses que celles nécessaires dans le cas des techniques CVD thermiques, ce qui permet de déposer des matériaux sur des substrats et échantillons ne pouvant pas tolérer les températures élevées comme c'est le cas par exemple des polymères

I.3 Torches à plasma :

Les torches à plasma désignent des dispositifs qui produisent des plasmas dont la température du gaz varie entre 300 et 15000K [15]. Suivant le degré d'ionisation du plasma créé par la torche, de la pression dans laquelle le plasma a été généré, on classe les plasmas en plusieurs types. Nous en décrirons quelques un dans le paragraphe suivant.

I.3.1 Torches à plasma thermique :

Dans le plasma thermique, l'énergie des électrons est très proche de l'énergie des ions et des neutres, elle a donc les caractéristiques d'une haute température (8000-15000 K) et une densité électronique de l'ordre de 10^{23} m^{-3} [16]. Des techniques utilisées actuellement dans le domaine industriel pour la production de plasmas thermiques, les torches à plasma sont parmi celles dont les applications touchent de nombreux secteurs comme la fabrication des matériaux et leur usinage, le découpage et le traitement de surface de volume.

La torche à arc plasma illustrée sur la Figure I.11 utilise un courant continu, un arc (a) ou un arc transféré (b).

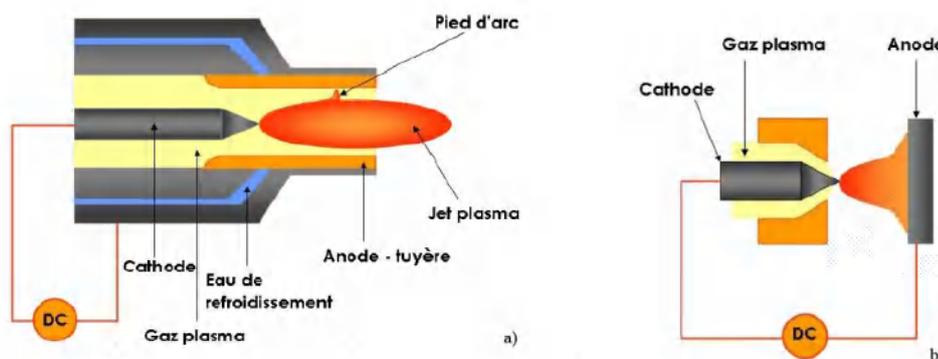


Figure I.11: Schémas des torches à plasma d'arc : a) arc soufflé, b) arc transféré [15]

Dans les torches ICP dont la photo et le schéma sont représentés sur la figure I.12, le plasma est généré grâce à l'utilisation d'un enroulement hélicoïdal alimenté en radiofréquence. Le courant qui circule dans la spirale radio fréquence (RF) induit un champ magnétique variable au cours du temps dans la région du plasma. Le champ électrique circulaire résultant accélère les électrons et entretient ainsi le plasma [15]. Ce plasma est confiné dans un tube en céramique refroidi à l'air ou à l'eau.

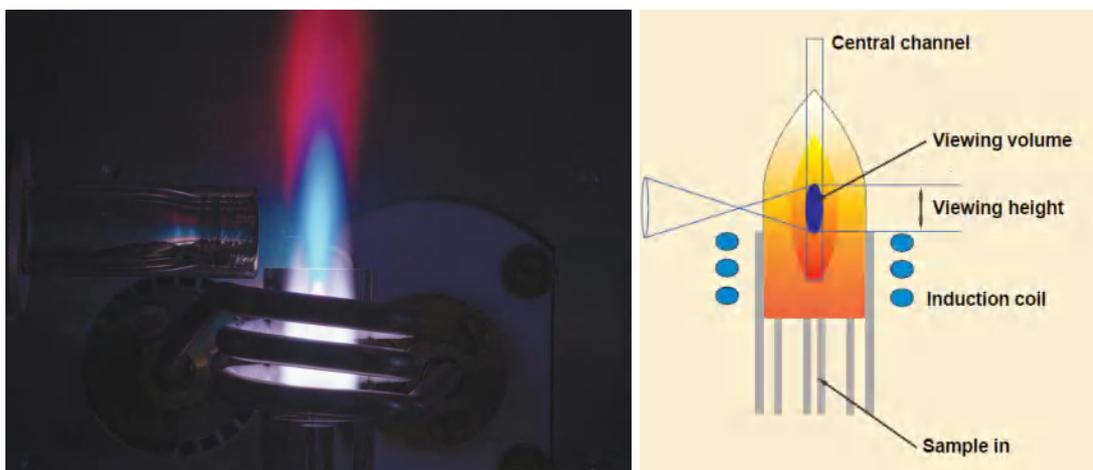


Figure I.12: Photo et Schéma de torches ICP [17]

I.3.2 Torches à plasma hors-équilibre thermodynamique :

Dans un plasma en hors équilibre thermodynamique, les électrons et les ions ont des températures très différentes, les électrons étant les espèces les plus chaudes. La densité électronique dans ce type de plasma est relativement faible par rapport à celle retrouvée dans

les plasmas thermiques et la différence entre la température électronique T_e et la température des particules lourdes ou température du gaz T_g est prononcée. Si pour la caractérisation d'un plasma thermique on peut se contenter de la détermination de la température électronique T_e du fait que cette dernière est proche de celle des ions, dans un plasma en hors équilibre thermodynamique, il faut en plus connaître T_g [15].

Le jet plasma à pression atmosphérique (APPJ) illustré sur la figure I.13, montre un schéma du dispositif à jet de plasma basé sur une configuration de décharge à barrière diélectrique où deux électrodes métalliques sont placées autour d'un tube de quartz et connectées à un générateur de plasma (source haute tension) [18, 19]. L'APPJ permet d'obtenir un plasma stable en évitant la transition vers l'arc.

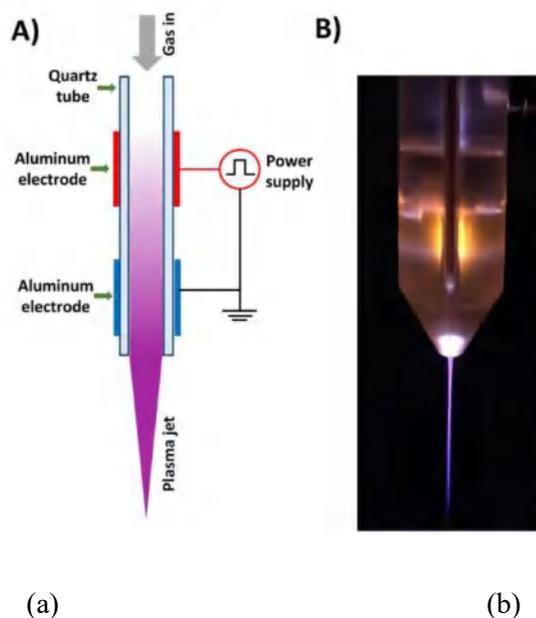


Figure I.13: Jet plasma basse température à pression atmosphérique. (A) Schéma de principe du dispositif plasma. (B) Image d'un jet de plasma [18].

Dans la torche à plasma froid représentée sur la figure I.14, l'électrode de haute tension est une pointe en acier inoxydable. Un tube de quartz (diélectrique) est inséré entre la cathode et l'anode pour assurer la stabilité du plasma et son homogénéité. Le gaz plasmagène circule entre la cathode et le tube diélectrique [15].

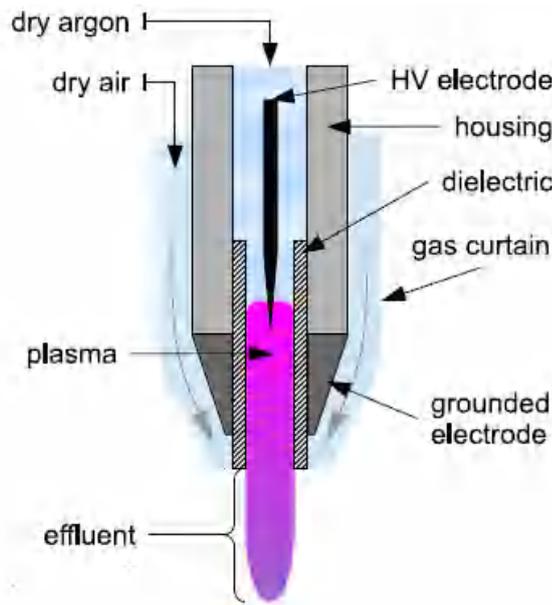
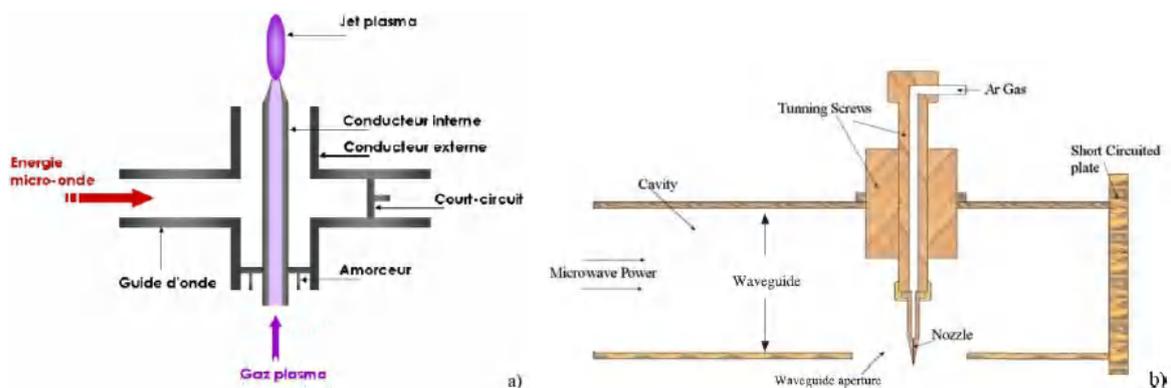


Figure I.14: Schéma de la torche à plasma froid [20]

I.3.3 Torche à plasma micro-onde :

Les torches plasmas microondes sont générées par l'application d'une énergie microonde à des puissances variant de quelques watts à quelques kilowatts et sous différentes pressions allant de quelques 10^{-4} mbar à la pression atmosphérique [15]. Les torches métalliques fonctionnent selon le principe d'une transition guide rectangulaire-ligne coaxiale. Les micro-ondes sont en général générées par un magnétron et sont guidées par un circuit de guides rectangulaires et coaxiaux. Il y a plusieurs configurations des plasmas microondes avec souvent une injection du gaz plasmagène dans le conducteur interne d'un coron coaxial et la création du plasma au niveau d'une buse [21] (Figure I.15). Une autre conception est le jet plasma micro-onde (MPJ) composé d'une tuyère placée dans une cavité résonnante, là où le champ électromagnétique est maximum (Figure I.15 b et d) [15].



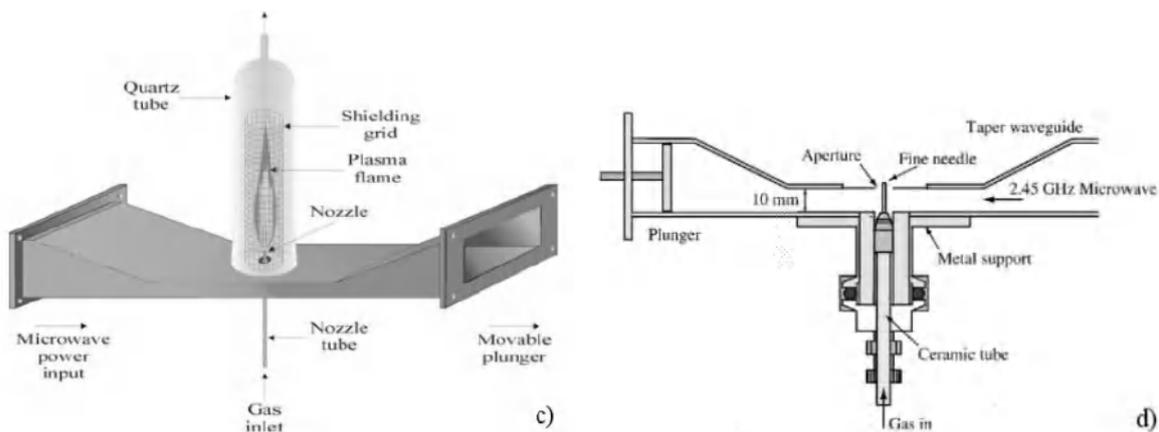


Figure I.15: Schémas de torches métalliques : (a) Torche à Injection Axiale ; (b) Jet Plasma Micro-onde ; (c) Décharge par Torche Micro-onde et (d) Jet Micro plasma [15]

La conception des torches semi-métalliques (figure I.16) est similaire à celle des torches métalliques avec la différence que les torches semi-métalliques n'ont pas de câble coaxial. Dans ces dispositifs, le plasma gazeux circule dans un tube en quartz transparent aux micro-ondes et le plasma est généré dans le tube par des ondes qui se déposent dans une structure cylindrique. Cette onde est une onde de surface, qui est un mode intrinsèque du plasma, avec le plus grand champ à l'interface du tube - plasma. Les micro-ondes se propagent le long de l'interface entre le quartz et le plasma et peuvent donner lieu à des plasmas relativement longs [15].

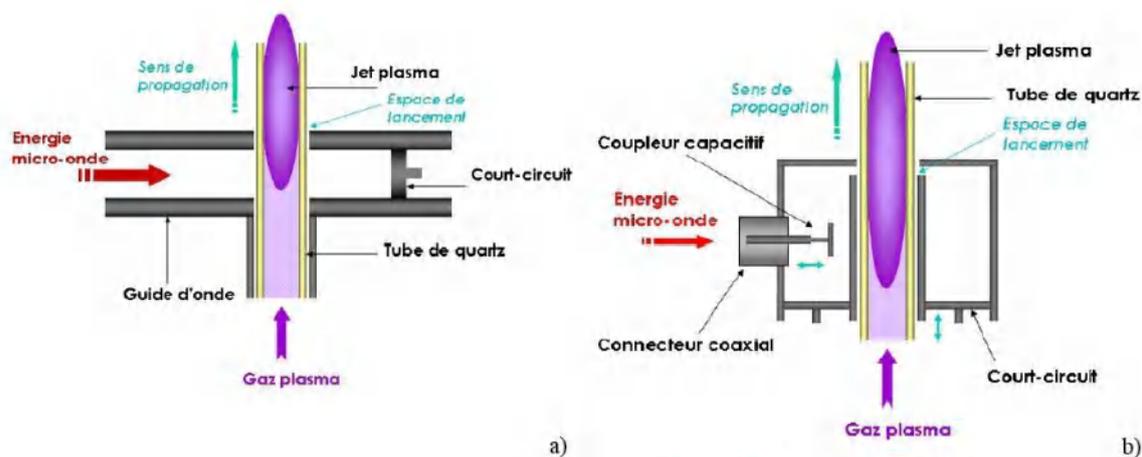


Figure I.16: Schémas des torches plasma micro-onde avec pour applicateur d'onde : (a) guide surfaguide ; (b) guide surfatron [15]

I.4 Rappels sur les poudres de silice et de diamant

Les plasmas poussiéreux ou poudreux (Dusty Plasmas) constituent un domaine fascinant de la physique des plasmas. Leurs propriétés fondamentales ouvrent des nouvelles aspects sur la physique des plasmas [22]. Les plasmas poussiéreux sont constitués de particules

(solides) d'une taille comprise entre le nanomètre et des dizaines de micromètres, immergées dans un environnement plasma (gaz d'électrons, d'ions, de neutres, ...).

Dans le domaine de la microélectronique, les poussières observées dans certains plasmas ont été considérées comme des impuretés qui peuvent amener à des dysfonctionnements des puces microélectroniques fabriquées avec de tels plasmas. La formation des poudres durant les processus de fabrication de ces composants a été donc toujours évitée. Cependant, certains travaux ont constaté que l'incorporation de particules de poussières dans des couches minces confère dans certains cas de nouvelles propriétés aux matériaux élaborés [23]. Dans le cadre de ce travail, nous sommes intéressés à l'étude de la formation des poudres durant le processus de dépôt par plasma froid basse pression à partir de vapeurs d'hexamethyldisiloxane (HMDSO) et à partir du méthane (CH_4)

1.4.1 Poudres à base de SiO_x élaborées à partir de vapeurs de HMDSO

La silice est constituée d'un réseau tridimensionnel d'atomes de silicium dans un environnement tétraédrique liés entre eux par des ponts de type siloxane (Si-O-Si), avec en surface des groupements hydroxyle appelés silanols SiOH [24].

Le dioxyde de silicium thermique (SiO_2) est le matériau traditionnel utilisé dans la technologie ULSI comme isolant diélectrique [25]. Cependant, la grande évolution de la technologie de la microélectronique conduit à l'apparition de nouveaux matériaux isolants élaborés à plus basse température que celle utilisée pour le dioxyde de silicium thermique. L'oxyde de silicium non stœchiométrique (SiO_x) déposé par plasma poudreux est l'un des plus étudiés parmi ces nouveaux matériaux [26, 27]. Cet intérêt pour le matériau SiO_x a ouvert de nouveaux champs d'applications. Récemment, l'utilisation de l'oxyde de silicium amorphe est devenue plus attrayante dans plusieurs domaines de recherche tels que les cellules solaires [28], les capteurs [29, 30] et les composants optiques [31]. De plus, l'oxyde de silicium amorphe peut être facilement synthétisé sous forme de nanoparticules afin de fabriquer des matériaux nanocomposites qui étendent leurs applications à d'autres domaines tels que les dispositifs photoluminescents [32] et électrochimiques [33].

Plusieurs travaux ont été menés afin de déposer des nanoparticules de SiO_x par décharge plasma à basse température [23, 34, 35]. Les propriétés de ces nanoparticules sont très liées aux conditions opératoires du plasma et la compréhension du mécanisme de leur cinétique de croissance permet le contrôle des propriétés des matériaux. L'un des précurseurs récemment explorés pour le dépôt de nanoparticules de SiO_x est l'hexamethyldisiloxane. Ce précurseur

organosilicié permet habituellement le dépôt des couches minces de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$ avec une ossature Si-O-Si. Les propriétés physiques de ces couches minces dépendent du rapport y/x et leur composition est proche de celle de la silice lorsque la valeur de ce dernier est très faible. La silice peut se trouver sous trois formes allotropiques (même composition chimique, mais avec des arrangements atomiques différents) : cristalline, vitreuse et amorphe [24]. Parmi les formes de couches minces à base de silice citons :

- **les films de type silice (SiO_2)** : ce sont des films de dioxyde de silicium avec une dureté très élevée. Généralement formés à température plus élevée [36].
- **les films de type polymère $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$** : ce sont des films d'oxyde de silicium amorphe ($x \ll 2$), plus mous à haute teneur en groupe méthyle ($> 40\%$ carbone) [37].
- **les films de types quartz $\text{SiO}_{1.8}\text{C}_{0.3}$** : ce sont des films transparents avec une haute résistance aux rayures [38].
- **les films de type $\text{SiO}_x\text{:H}$** : ce sont des films d'oxyde de silicium amorphe avec une dureté relativement élevée et sans groupe méthyle. (x proche de 2)
- **les nanoparticules de type SiO_x** : Nanostructure d'oxyde de silicium amorphe sans méthyle et avec une dureté relativement élevée [39-42].
- **les nanoparticules de SiO_2** : Nanostructures de dioxyde de silicium sans carbone avec une dureté très élevée [37].

1.4.2 Poudres élaborées à partir du méthane (CH_4)

Le diamant naturel a toujours suscité un grand intérêt auprès des chercheurs vu sa rareté dans la nature et ses coûts très onéreux mais également au vu de certaines de ses propriétés exceptionnelles requises dans beaucoup d'applications. La forme de diamant la plus requise dans les domaines d'applications est sous forme de films minces [43]. L'élaboration du diamant synthétique par la reproduction des conditions de sa croissance dans la nature ou par des procédés à haute pression et haute température (HPHT) ne permet pas sa synthèse à l'état de film. Actuellement, l'utilisation des techniques CVD assistées par plasma reste l'une des méthodes parmi les plus efficaces pour déposer des couches minces proches du diamant. Signalons que les propriétés physiques des couches minces carbonées sont contrôlées en grande partie par le rapport de la liaison sp^2 à sp^3 . La valeur de ce rapport permet de classer les différentes formes de carbone sp^2 avec divers degrés d'ordre graphitique, allant de la graphie microcristalline au carbone vitreux. Le diagramme ternaire carbone sp^2 (carbone graphitique) / carbone sp^3 (diamant)/hydrocarbure de la figure I-17 énumère de manière pratique les

compositions des films de carbone et quelques-unes des techniques utilisées pour leur élaboration [44].

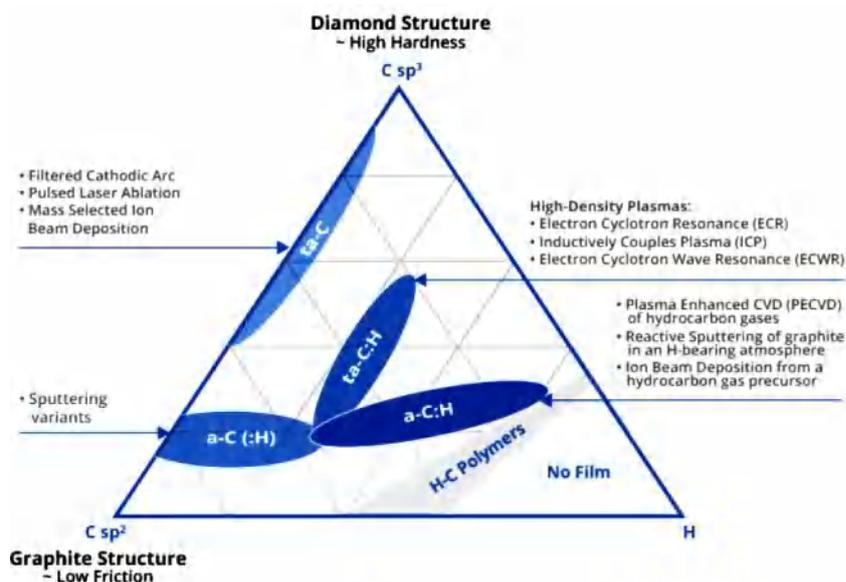


Figure I.17: Diagramme de phase ternaire des carbones amorphes. Les trois coins correspondent au diamant, au graphite et à l'hydrocarbure [45]

Les différentes formes du carbone en couches minces sont :

- **les films a-C** : ce sont des films de carbone plus mous sans hydrogène. Ils sont généralement formés à basse énergie ou à température plus élevée.
- **les films a-C:H** : ce sont des films de carbone plus mous avec de l'hydrogène.
- **les films ta-C** : ce sont des films de carbone amorphe tétraédriques à haute teneur en liaison sp^3 et sans hydrogène.
- **les films ta-C:H** : ce sont des films de carbone amorphe tétraédriques à haute teneur en liaison sp^3 et avec d'hydrogène.
- **les films de diamant nanocristallin** : ce sont des films de carbone avec une structure cristalline de nanodiamant.
- **les films de graphite nanocristallin** : ce sont des films de carbone sous la forme de cristaux de nano-graphite, généralement préparés par recuit à température plus élevée après un lavage mécanique prolongé, un dépôt à haute température ou une post-irradiation à haute énergie.
- **les films polymères a-C:H** : ce sont des films de carbone plus mous à haute teneur en hydrogène.

- **les films de carbone de type graphite à haute dureté** : ce sont des films possédant une structure de type graphite et une dureté, une ténacité et une résistance à l'usure relativement élevées [44, 46-48].
- **les nanodiamant (ND)** : ce sont des particules de carbone d'une taille inférieure à 100 nm, formées par hybridation sp^3 d'atomes de carbone [49, 50].

Le carbone de type diamant (DLC : Diamond-like Carbon) est un carbone amorphe (a-C:H) avec un fort taux d'hybridation en carbone sp^3 [51] qui lui confère des propriétés remarquables proches de celles du diamant comme une bonne transparence, une grande dureté et une inertie chimique intéressante, tout en restant beaucoup moins chère que le diamant [47]. Le diamant est transparent du fait que la lumière le traverse sans être absorbée à cause d'une absence d'électrons libres, contrairement au graphite absorbe l'énergie de la lumière entrante. La dureté du diamant est due au fait que tous les atomes de carbone sont maintenus ensemble par de fortes liaisons covalentes (Tétraédrique [3D]) dont les orbitales sont dans un état d'hybridation sp^3 [43].

I.5 Référence :

- [1] J. JANG, Y. KANG, D. CHA, J. BAE, AND S. LEE, "THIN-FILM OPTICAL DEVICES BASED ON TRANSPARENT CONDUCTING OXIDES: PHYSICAL MECHANISMS AND APPLICATIONS," *CRYSTALS*, VOL. 9, NO. 4, P. 192, 2019.
- [2] E. KEMANEKI, F. MITSCHKER, J. BENEDIKT, D. EREMIN, P. AWAKOWICZ, AND R. P. BRINKMANN, "A NUMERICAL ANALYSIS OF A MICROWAVE INDUCED COAXIAL SURFACE WAVE DISCHARGE FED WITH A MIXTURE OF OXYGEN AND HEXAMETHYLDISILOXANE FOR THE PURPOSE OF DEPOSITION," *PLASMA SOURCES SCIENCE AND TECHNOLOGY*, VOL. 28, NO. 11, P. 115003, 2019.
- [3] D. Q. TAN, G. SONG, D. GANDLA, AND F. ZHANG, "COMMONALITIES OF ATOMIC LAYER DEPOSITION OF OXIDE COATINGS ON ACTIVATED CARBONS FOR 3.5 V ELECTRIC DOUBLE LAYER SUPERCAPACITORS," (IN ENGLISH), *FRONTIERS IN ENERGY RESEARCH, ORIGINAL RESEARCH* VOL. 8, NO. 294, 2020-NOVEMBER-06 2020, DOI: 10.3389/FENRG.2020.596062.
- [4] T. SANTRA, T. BHATTACHARYYA, P. MISHRA, F. TSENG, AND T. BARIK, "BIOMEDICAL APPLICATIONS OF DIAMOND-LIKE NANOCOMPOSITE THIN FILMS," *SCIENCE OF ADVANCED MATERIALS*, VOL. 4, NO. 1, PP. 110-113, 2012.
- [5] B. ROGIER, "COUCHES MINCES DE ZIRCONIUM SUR POLYMERES: PROPRIETES ADHESIVES ET INTERFACIALES," THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE MULHOUSE, 1998.
- [6] A. JILANI, M. S. ABDEL-WAHAB, AND A. H. HAMMAD, "ADVANCE DEPOSITION TECHNIQUES FOR THIN FILM AND COATING," *MODERN TECHNOLOGIES FOR CREATING THE THIN-FILM SYSTEMS AND COATINGS*, VOL. 2, PP. 137-149, 2017.
- [7] J. C. NAN M. JOKERST, JACOB JONES. "NANOTECHNOLOGY: A MAKER'S COURSE." [HTTPS://WWW.COURSERA.ORG/LEARN/NANOTECHNOLOGY](https://www.coursera.org/learn/nanotechnology) (ACCESSED 03/06/2021).
- [8] F. CORPORATION. "HIGH CAPACITY MULTI-HEARTH E-BEAM SOURCE EV M-10." [HTTPS://WWW.FERROTEC-GLOBAL.COM/DOWNLOAD/27EVM-10_BROCHURE.PDF](https://www.ferrotec-global.com/download/27EVM-10_BROCHURE.PDF) (ACCESSED 1/06/2021).
- [9] K. MASUKO ET AL., "ACHIEVEMENT OF MORE THAN 25% CONVERSION EFFICIENCY WITH CRYSTALLINE SILICON HETEROJUNCTION SOLAR CELL," *IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS*, VOL. 4, NO. 6, PP. 1433-1435, 2014.
- [10] A. WAJID, "ON THE ACCURACY OF THE QUARTZ-CRYSTAL MICROBALANCE (QCM) IN THIN-FILM DEPOSITIONS," *SENSORS AND ACTUATORS A: PHYSICAL*, VOL. 63, NO. 1, PP. 41-46, 1997.
- [11] K. GAZELI, "ÉTUDE EXPERIMENTALE DE MICRO-PLASMAS FROIDS A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE GENERES PAR DES HAUTES TENSIONS DE FORMES DIFFERENTES," THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE DE PAU, PAYS DE L'ADOUR, 2015.
- [12] N. R. KAISER, "PULSED PLASMA DEPOSITION OF SURFACE FUNCTIONAL THIN FILMS," MASTER OF SCIENCE, UNIVERSITY OF AKRON, 2017.
- [13] C. PATTYN, E. KOVACEVIC, T. STRUNSKUS, T. LECAS, AND J. BERNDT, "FORMATION AND BEHAVIOR OF NEGATIVE IONS IN LOW PRESSURE ANILINE-CONTAINING RF PLASMAS," *SCIENTIFIC REPORTS*, VOL. 9, NO. 1, PP. 1-9, 2019.
- [14] Y. GAO AND J. GAO, "CHARACTERISTICS OF A PLASMA TORCH DESIGNED FOR VERY LOW PRESSURE PLASMA SPRAYING," *JOURNAL OF THERMAL SPRAY TECHNOLOGY*, VOL. 21, NO. 3, PP. 740-744, 2012.
- [15] K. GADONNA, "TORCHE A PLASMA MICRO-ONDE A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE: TRANSFERT THERMIQUE," THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE PARIS SUD-PARIS XI, 2012.
- [16] M. I. BOULOS, P. FAUCHAIS, AND E. PFENDER, *THERMAL PLASMAS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS*, 1

- ED. CANADA: PLENUM PRESS, 1994.
- [17] "COMPARING ICP-OES ANALYZERS PLASMA INTERFACES: AXIAL, RADIAL, DUAL, MULTIVIEW, AND NEW DUAL SIDE-ON." WWW.SPECTRO.COM (ACCESSED 11/10/2021).
- [18] J. CHAUVIN, F. JUDÉE, M. YOUSFI, P. VICENDO, AND N. MERBAHI, "ANALYSIS OF REACTIVE OXYGEN AND NITROGEN SPECIES GENERATED IN THREE LIQUID MEDIA BY LOW TEMPERATURE HELIUM PLASMA JET," SCIENTIFIC REPORTS, VOL. 7, NO. 1, PP. 1-15, 2017.
- [19] M.T.BENABBAS, S.SAHLI, A. BENHAMOUDA, AND S. REBIAI, "EFFECTS OF THE ELECTRICAL EXCITATION SIGNAL PARAMETERS ON THE GEOMETRY OF AN ARGON-BASED NON-THERMAL ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA JET," NANOSCALE RESEARCH LETTERS, VOL. 9, NO. 1, PP. 1-5, 2014.
- [20] S. ISENI, A. SCHMIDT-BLEKER, J. WINTER, K.-D. WELTMANN, AND S. REUTER, "LAMINAR VERSUS TURBULENT FLOW OF AN ARGON RF APPJ INVESTIGATED BY OH PLIF AND ITS INFLUENCE ON THE DISCHARGE PROPAGATION," GAS DISCHARGE PROCEEDING BOOK, PP. 2428-2429, 2014.
- [21] M. MOISAN, G. SAUVE, Z. ZAKRZEWSKI, AND J. HUBERT, "AN ATMOSPHERIC PRESSURE WAVEGUIDE-FED MICROWAVE PLASMA TORCH: THE TIA DESIGN," PLASMA SOURCES SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOL. 3, NO. 4, P. 584, 1994.
- [22] A. MELZER, PHYSICS OF DUSTY PLASMAS, 1 ED. GERMANY: SPRINGER, 2019.
- [23] I. NOUCER, S. SAHLI, M. KIHIL, Z. ZIARI, A. BELLEL, AND P. RAYNAUD, "SUPERHYDROPHOBIC SURFACE PRODUCED ON POLYIMIDE AND SILICON BY PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION FROM HEXAMETHYLDISILOXANE PRECURSOR," INTERNATIONAL JOURNAL OF NANOTECHNOLOGY, VOL. 12, NO. 8-9, PP. 597-607, 2015.
- [24] K. CHETTAH, "ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES DES COUCHES MINCES ET DES POUDRES DU SiO₂ DOPEES AU COBALT," MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE DE CONSTANTINE, 2014.
- [25] J. SHIN ET AL., "BIORESORBABLE PRESSURE SENSORS PROTECTED WITH THERMALLY GROWN SILICON DIOXIDE FOR THE MONITORING OF CHRONIC DISEASES AND HEALING PROCESSES," NATURE BIOMEDICAL ENGINEERING, VOL. 3, NO. 1, PP. 37-46, 2019.
- [26] S. HENS, H. BENDER, R. DONATON, K. MAEX, S. VANHAELEMEERSCH, AND J. VAN LANDUYT, "EFTEM STUDY OF PLASMA ETCHED LOW-K Si-OC DIELECTRICS," MICROSCOPY OF SEMICONDUCTING MATERIALS 2001, NO. 169, PP. 415-418, 2001.
- [27] S. SAHLI, S. REBIAI, P. RAYNAUD, Y. SEGUI, A. ZENASNI, AND S. MOUISSAT, "DEPOSITION OF SiO₂-LIKE FILMS BY HMDSN/O₂ PLASMAS AT LOW PRESSURE IN A MMP-DECR REACTOR," PLASMAS AND POLYMERS, VOL. 7, NO. 4, PP. 327-340, 2002.
- [28] J. BIAN, L. ZHANG, F. MENG, AND Z. LIU, "ANALYSIS OF SiO_x LAYERS FOR SILICON HETEROJUNCTION SOLAR CELLS," JOURNAL OF ELECTRON SPECTROSCOPY AND RELATED PHENOMENA, VOL. 218, PP. 46-50, 2017.
- [29] E. HERTH, R. ZEGGARI, J.-Y. RAUCH, F. REMY-MARTIN, AND W. BOIREAU, "INVESTIGATION OF AMORPHOUS SiO_x LAYER ON GOLD SURFACE FOR SURFACE PLASMON RESONANCE MEASUREMENTS," MICROELECTRONIC ENGINEERING, VOL. 163, PP. 43-48, 2016.
- [30] M. BOUTAMINE, O. LEZZAR, A. BELLEL, K. AGUIR, S. SAHLI, AND P. RAYNAUD, "DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS USING QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCES COATED WITH HEXAMETHYLDISILOXANE," ANALYTICAL LETTERS, VOL. 51, NO. 3, PP. 387-400, 2018.
- [31] Y.-S. WEI, W.-Y. LIU, H.-M. WU, K.-S. CHEN, AND V. CECH, "CHARACTERISTICS OF SiO_x-CONTAINING HARD FILM PREPARED BY LOW TEMPERATURE PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION USING HEXAMETHYLDISILAZANE OR VINYLTRIMETHYLSILANE AND POST OXYGEN PLASMA TREATMENT," MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, VOL. 189, PP. 183-190, 2017.

- [32] L. XU ET AL., "PHOTOLUMINESCENT BEHAVIOR OF ZNO NANOPARTICLES IN A SANDWICH-LIKE STRUCTURE SiO_x/ZNO/SiO_x," OPTIK, VOL. 137, PP. 142-147, 2017.
- [33] Y. CHEN ET AL., "RATIONAL DESIGN OF COAXIAL MWCNTs@ Si/SiO_x@ C NANOCOMPOSITES AS EXTENDING-LIFE ANODE MATERIALS FOR LITHIUM-ION BATTERIES," CERAMICS INTERNATIONAL, VOL. 44, NO. 14, PP. 16660-16667, 2018.
- [34] N. M. SANTOS ET AL., "EFFECT OF THE PLASMA EXCITATION POWER ON THE PROPERTIES OF SiO_xCyHz FILMS DEPOSITED ON AISI 304 STEEL," SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, VOL. 311, PP. 127-137, 2017.
- [35] C. ROTH, G. OBERBOSSEL, E. BUITRAGO, R. HEUBERGER, AND P. RUDOLF VON ROHR, "NANOPARTICLE SYNTHESIS AND GROWTH IN A CONTINUOUS PLASMA REACTOR FROM ORGANOSILICON PRECURSORS," PLASMA PROCESSES AND POLYMERS, VOL. 9, NO. 2, PP. 119-134, 2012.
- [36] B. E. JANG AND S. J. HONG, "SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF FILM STRESS MECHANISM IN PECVD SILICON NITRIDE," TRANSACTIONS ON ELECTRICAL AND ELECTRONIC MATERIALS, VOL. 19, NO. 1, PP. 1-6, 2018.
- [37] F. C.-N. HONG AND C.-J. YAN, "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILICON OXIDE NANOPARTICLES USING AN ATMOSPHERIC DC PLASMA TORCH," ADVANCED POWDER TECHNOLOGY, VOL. 29, NO. 2, PP. 220-229, 2018.
- [38] D. HEGEMANN, U. VOHRER, C. OEHR, AND R. RIEDEL, "DEPOSITION OF SiO_x FILMS FROM O₂/HMDSO PLASMAS," SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, VOL. 116, PP. 1033-1036, 1999.
- [39] C. ROTH, L. KELLER, AND P. R. VON ROHR, "ADJUSTING DISSOLUTION TIME AND FLOWABILITY OF SALICYLIC ACID POWDER IN A TWO STAGE PLASMA PROCESS," SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, VOL. 206, NO. 19-20, PP. 3832-3838, 2012.
- [40] A. SONNENFELD, A. SPILLMANN, C. ARPAGAU, AND P. R. VON ROHR, "FAST PLASMA SURFACE PROCESSING OF POWDERS," IN PROCEEDING OF CONGRESS OF INNOVATION FOR SUSTAINABLE PRODUCTION, BRUGES, 22-25 APRIL 2008 2008.
- [41] N. POURALI AND G. FOROUTAN, "SIMULATION STUDY OF NANOPARTICLE COATING IN A LOW PRESSURE PLASMA REACTOR," PHYSICS OF PLASMAS, VOL. 22, NO. 2, P. 023503, 2015.
- [42] A. SONNENFELD, A. SPILLMANN, C. ARPAGAU, AND P. RUDOLF VON ROHR, "APPLICATION OF PLASMA SURFACE TREATMENT TO SOLID-STATE MICROSCOPIC PARTICULATES," PLASMA PROCESSES AND POLYMERS, VOL. 6, NO. 3, PP. 170-179, 2009.
- [43] D. DEKKAR, "FILMS DE DIAMANT NANOCRISTALLIN SYNTHETISES A TRES BASSE TEMPERATURE PAR PLASMA MICRO-ONDE DISTRIBUE : DU PROCEDE DE CROISSANCE AUX APPLICATIONS," UNIVERSITE PARIS-NORD - PARIS XIII, 2020PA131006, 2020. [ONLINE]. AVAILABLE: [HTTPS://TEL.ARCHIVES-OUVERTES.FR/TEL-03342582](https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03342582)
- [44] A. C. FERRARI, "NON-DESTRUCTIVE CHARACTERISATION OF CARBON FILMS," TRIBOLOGY OF DIAMOND-LIKE CARBON FILMS, PP. 25-82, 2008.
- [45] C. CASIRAGHI, J. ROBERTSON, AND A. C. FERRARI, "DIAMOND-LIKE CARBON FOR DATA AND BEER STORAGE," MATERIALS TODAY, VOL. 10, NO. 1-2, PP. 44-53, 2007.
- [46] P. K. CHU AND L. LI, "CHARACTERIZATION OF AMORPHOUS AND NANOCRYSTALLINE CARBON FILMS," MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, VOL. 96, NO. 2-3, PP. 253-277, 2006.
- [47] N. BERNIER, "ETUDE COUPLEE MET-EELS DU CARBONE DEUTERE: APPLICATION A LA RETENTION DU COMBUSTIBLE DANS LES TOKAMAKS," THESE DE DOCTORAT, AIX-MARSEILLE 3, 2007.
- [48] N. S. BENCHIKH, "COUCHES MINCES NANOSTRUCUREES DE CARBONE AMORPHE DOPEES OU ALLIEES:

ÉLABORATION PAR ABLATION LASER FEMTOSECONDE ET CARACTERISATIONS," THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE JEAN MONNET, SAINT ETIENNE, 2005.

- [49] A. THOMAS, M. PARVATHY, AND K. JINESH, "SYNTHESIS OF NANODIAMONDS USING LIQUID-PHASE LASER ABLATION OF GRAPHENE AND ITS APPLICATION IN RESISTIVE RANDOM ACCESS MEMORY," CARBON TRENDS, VOL. 3, P. 100023, 2021.
- [50] T. REMIŠ ET AL., "STUDY ON STRUCTURE, THERMAL BEHAVIOR AND VISCOELASTIC PROPERTIES OF NANODIAMOND-REINFORCED POLY (VINYL ALCOHOL) NANOCOMPOSITES," POLYMERS, VOL. 13, NO. 9, P. 1426, 2021.
- [51] J. ROBERTSON, "DIAMOND-LIKE AMORPHOUS CARBON," MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: R: REPORTS, VOL. 37, NO. 4-6, PP. 129-281, 2002.

Chapitre II

***Précurseurs et dispositifs utilisés
pour la caractérisation du plasma et
des dépôts.***

II.1 Introduction

Ce chapitre divisé en trois parties présente les moyens expérimentaux utilisés pour mener cette étude. Nous décrivons dans un premier lieu les précurseurs utilisés pour le dépôt par plasma basse pression, dans un second temps nous nous intéresserons aux dispositifs expérimentaux auxquels nous avons fait appel pour la caractérisation de la phase gaz du plasma et nous présenterons en dernier lieu les moyens expérimentaux qui nous ont permis de réaliser les caractérisations physicochimiques des dépôts élaborés.

II.2 Précurseurs utilisés

II.2.1 Molécules de l'Hexamethyldisiloxane (HMDSO)

L'un des produits chimiques les plus couramment utilisés dans le processus de traitement par plasma est l'hexamethyldisiloxane (HMDSO) (Figure II.1) [1-3]. Cette molécule est utilisée dans les revêtements barrières et pour aider à protéger le revêtement après le traitement [4]. Les couches minces déposées à partir de ce précurseur organosilicié peuvent conférer à la surface traitée, un caractère hydrophile [5, 6] ou au contraire un caractère hydrophobe [7]. En ajustant le rapport de la pression partielle de HMDSO à celle de l'oxygène dans le mélange HMDSO/O₂ introduit dans la chambre de dépôt par plasma, une couche mince de dureté et de mouillabilité contrôlables peut être déposée, passant lorsque le taux d'oxygène augmente dans le mélange précurseur, de faiblement dure à dure et de faiblement mouillable à fortement mouillable [8].

L'hexamethyldisiloxane est un précurseur liquide ayant une pression de vapeur assez élevée et sa manipulation ne demande pas de précautions particulières, si ce n'est d'éviter de l'inhaler ou de l'exposer directement à une flamme. Il s'évapore sous faible pression et à température ambiante, sans nécessité de la chauffer ni d'utiliser un gaz vecteur pour transporter ses molécules jusqu'au réacteur de dépôt. Il est préparé par hydrolyse du chlorure de triméthylsilyle (figure II.1), également connu sous le nom de chlorotriméthylsilane. Ce dernier est un composé organosiliciés, de formule (CH₃)₃SiCl (souvent abrégée par Me₃SiCl ou TMSCl) qui se présente également sous forme d'un liquide non coloré, volatil et stable en

l'absence d'eau..

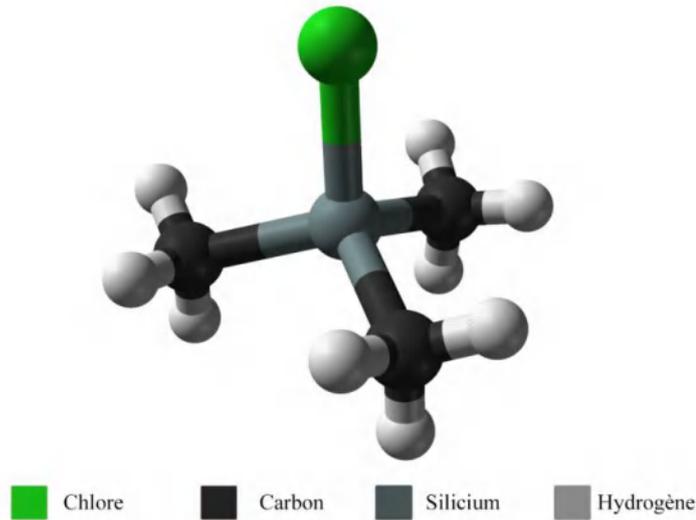


Figure II.1: Structure de chlorure de triméthylsilyle (TMSCl) [9]

La préparation de l'hexaméthyl-disiloxane se fait par hydrolyse à travers l'addition du chlorure de triméthylsilyle à de l'eau purifiée suivant l'équation chimique suivante :



La figure II.2, résume les processus essentiels et les étapes menées pour la production de l'hexaméthyl-disiloxane.

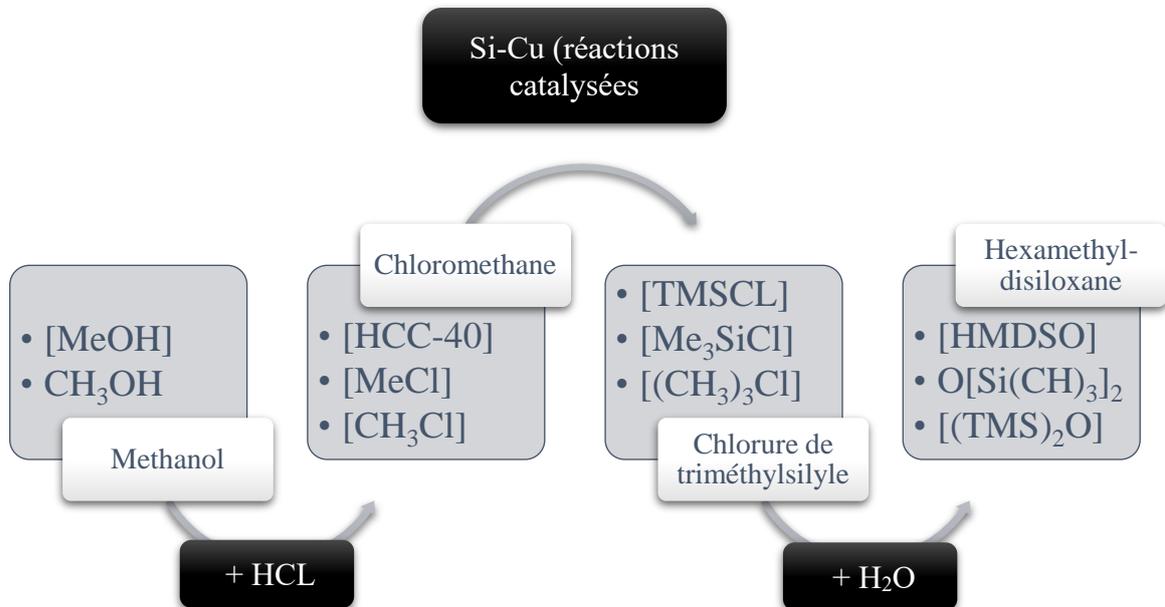


Figure II.2: Processus de production de l'HMDSO

La molécule de l'hexamethyldisiloxane a un poids moléculaire de 162,38 g et un indice de réfraction de 1,38 [10]. Sa formule chimique développée est reportée sur la figure II.3. Elle comporte une ossature formée de la liaison Si-O-Si, chaque silicium étant ponté à trois méthyles.

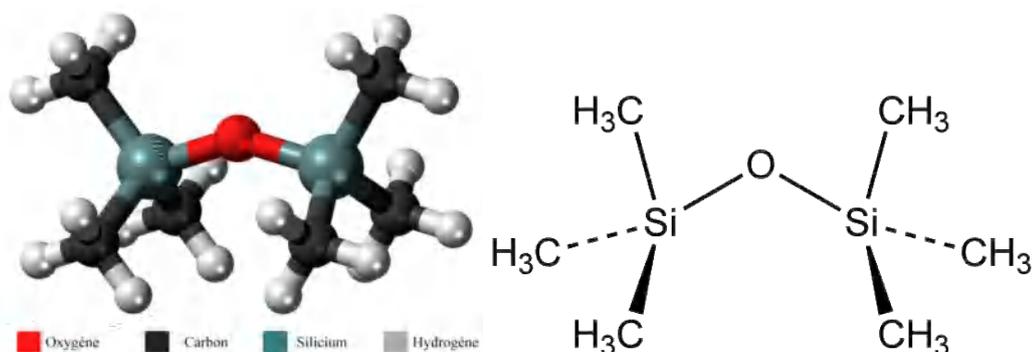


Figure II.3: Structure de l'Hexamethyldisiloxane (HMDSO) [11].

L'énergie de la liaison C-H est de 3,5 eV, celle de la liaison Si-C de 4,6 eV alors que celle de la liaison Si-O est de 8,3 eV [3]. La dissociation de la molécule dans un plasma nécessite par conséquent des énergies supérieures aux énergies de ces liaisons. Notons que l'hexamethyldisiloxane est conditionné commercialement dans des bouteilles de 100 ml à plusieurs litres avec des puretés variant de 98% (produit destiné à la synthèse) à plus de 99% (produits destinés à la chromatographie et la microélectronique).

II.2.2 Molécules de méthane (CH₄)

Selon l'Agence internationale de l'énergie (IEA), en 2020 l'Algérie est le septième (7^{ème}) producteur mondial de méthane. Le méthane est une molécule tétraédrique avec quatre liaisons C-H équivalentes (Figure II.4).

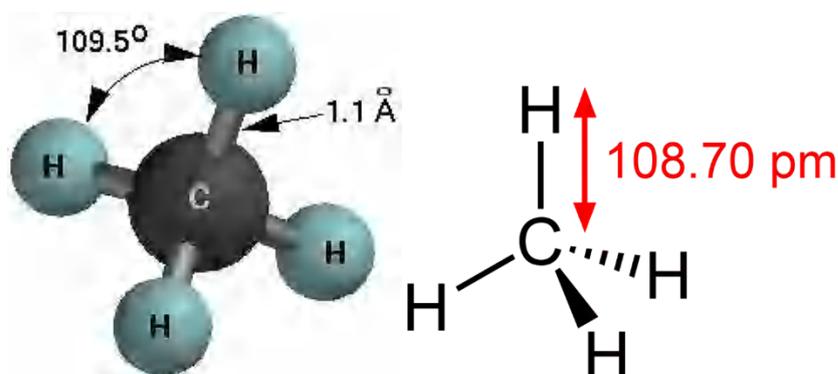


Figure II.4: Formule développée de la molécule du méthane [12]

Sa structure électronique est décrite par quatre orbitales moléculaires liées (MO)

produites par le chevauchement des orbitales de valence sur C et H. L'orbitale moléculaire d'énergie inférieure est le résultat du chevauchement de l'orbitale 2s sur le carbone avec la combinaison en phase d'orbitales 1s sur quatre atomes d'hydrogène. Au-dessus de ce niveau d'énergie se trouve le groupe MO triplement dégénéré, qui implique le chevauchement de diverses combinaisons linéaires d'orbitales 2p sur le carbone et d'orbitales 1s sur l'hydrogène.

La technologie plasma suscite un intérêt croissant pour la conversion non oxydante du CH₄, surmontant la plupart des inconvénients des procédés thermiques. En raison de leur faible masse, les électrons du plasma gagnent la majeure partie de l'énergie électrique transmise au plasma, ce qui leur permet d'activer les molécules par leur excitation, d'en ioniser et dissocier certaines ainsi que de créer des espèces réactives pouvant réagir davantage pour former de nouvelles molécules. Cela permet aux conversions chimiques de se produire à des basses températures [13, 14]. Ainsi, des films minces de carbone ont été élaborés sous la forme de DLC par PECVD à partir de CH₄ [15, 16], de graphite ou de carbone amorphe en fonction du rapport des orbitales hybridées sp³, sp² et sp [17]. Le méthane et l'azote étaient les gaz précurseurs utilisés dans le processus de dépôt des nanostructures de nitrure de carbone hydrogéné (CN_x:H) pour diverses applications, telles que les photo catalyseurs à lumière visible et les transistors à effet de champ [18]

II.3 Dispositifs utilisés pour la caractérisation de l'émission optique du plasma

Parmi les techniques de caractérisation de la luminescence d'une décharge plasma, la spectroscopie d'émission optique (SEO) reste la plus utilisée. Comme chaque espèce radiative est caractérisée par une longueur d'onde accompagnant sa désexcitation (ou sa recombinaison), le spectre d'émission optique mesuré permet d'identifier la composition chimique du plasma. Cette technique permet d'une part de déterminer la nature des espèces radiatives présentes dans un plasma à travers la mesure de la longueur d'onde accompagnant sa désexcitation et d'autre part, d'accéder indirectement à la température du gaz, à la température électroniques et à la densité des électrons. Bien que l'interprétation des résultats des mesures faites par SEO reste délicate et doit être menée avec prudence [19], elle contribue cependant à la compréhension de certains processus et phénomènes se produisant dans le plasma et peut amener à l'explication de la formation de phases solides dans la phase gaz (poudres, nanoparticules) et/ou sur un substrat (couches minces).

II.3.1 Banc d'émission optique utilisé pour le diagnostic de l'émission optique d'un plasma créé dans des vapeurs de HMDSO

Pour mener notre étude, nous avons faits appel à plusieurs dispositifs de diagnostic de l'émission optique de plasmas. Pour les travaux que nous avons menés au sein du LMI sur les plasmas basses fréquences créés dans des vapeurs de HMDSO, nous avons utilisé un spectromètre de marque OceanOptics, de type HR2000 + ES dont la photo est représenté sur la figure II.5.

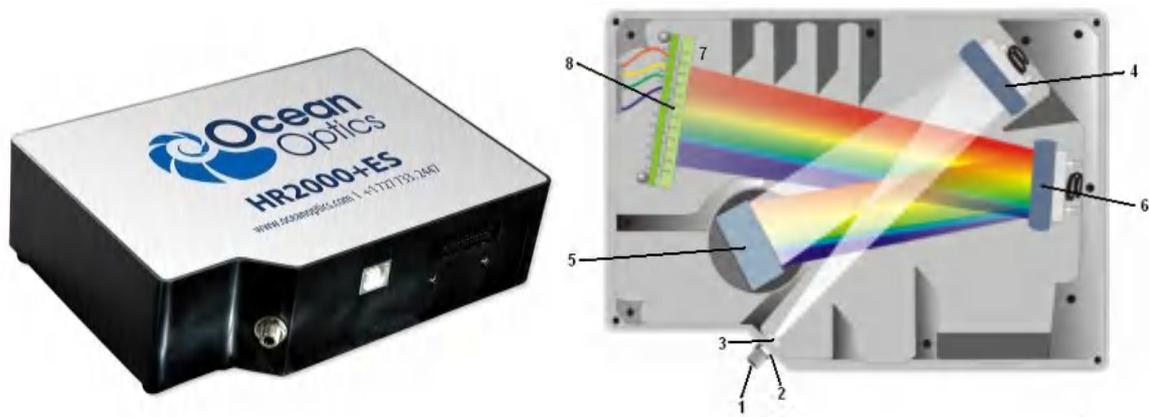


Figure II.5: Photo du Spectromètre HR2000+ES (a) et son schéma interne (b) (1) Connecteur SMA (2) Ouverture (3) Filtre (4) Miroir de collimation (5) Grille (6) Miroir de mise au point (7) Lentille de collection de détecteurs L2 (8) Détecteur CCD (UV ou VIS) [20]

C'est un appareil léger (poids : 570 g), de faible encombrement ((148.6 x 104.8 x 45.1 mm³) et ayant une très courte distance focale (100 mm). Comme tous les composants à l'intérieur de son banc optique sont fixés au moment de sa fabrication, sa manipulation est relativement aisée, ne nécessitant pas d'opérations d'alignement rencontrées généralement dans les appareils munis de composants optiques mobiles (lentilles, miroirs, réseaux de diffraction, ... etc.). Le détecteur utilisé dans cet appareil possède une haute sensibilité avec un réseau de CCD linéaire en silicium de 2048 pixels de taille de 14 μm x 200 μm , avec une profondeur de 62 500 électrons, chaque pixel de la matrice CCD recueille la lumière incidente à une certaine longueur d'onde. Le spectromètre HR2000+ES permet de relever des réponses spectrales dans un domaine de longueur d'onde s'étalant de 190 à 1100 nm avec une résolution atteignant 1,3 nm et un temps d'intégration variant de 1 ms à 60 s [20]. Grâce à son port USB, les mesures effectuées sont transférées vers un PC avec un taux de transfert de données relativement rapide permettant une analyse complète toute les 13 ms.

L'émission du plasma est collectée grâce à une fibre optique de longueur 2m de modèle QP400-2-SR-BX (OceanOptics Inc.) placée à l'extérieur de l'enceinte. Les extrémités de cette fibre se terminent chacune par un connecteur de type SMA 905 dont l'une est reliée au spectromètre tandis que l'autre est couplée avec une collimation optique en silice fondue de type 74 UV-VIS (OceanOptics Inc.) de diamètre 5 mm et de longueur focale de 10 mm possédant une forme courbée qui permet de collecter et de convertir les faisceaux lumineux divergents pénétrant dans le spectromètre en des faisceaux parallèles. Le schéma du dispositif expérimental utilisé dans cette partie de notre travail est représenté sur la figure II.6.

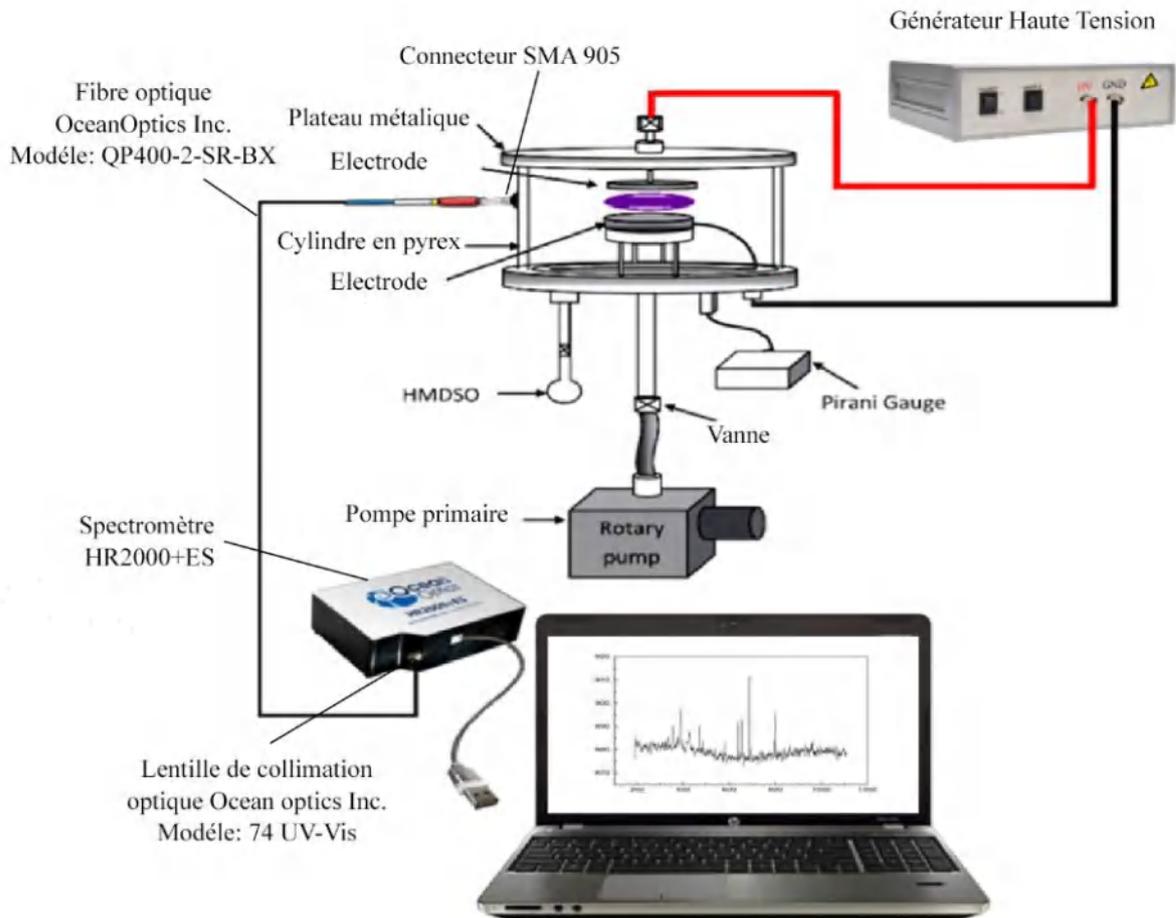


Figure II.6: Dispositif expérimental pour le diagnostic du plasma d'HMDSO par spectroscopie d'émission optique

Le logiciel OceanView associé avec le spectromètre permet d'établir diverses approches d'acquisition des spectres et de leur présentation comme ceci est montré sur la figure II.7.

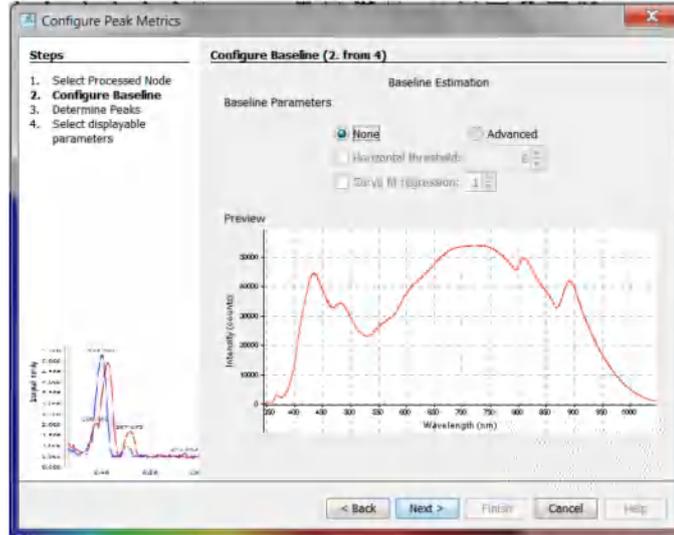


Figure II.7: Exemple d'opérations que permet de réaliser le logiciel OceanView [20]

II.3.2 Bancs d'émission optique utilisés pour le diagnostic de l'émission optique d'un plasma créé dans du méthane

Le diagnostic de l'émission optique du plasma créé dans un mélange de CH₄ et d'hydrogène a été réalisé en utilisant deux spectromètres d'émission optique.

II.3.2.1 Spectromètre Jobin Yvon THR 1000

Le THR 1000 dont le schéma et la photo sont représenté sur la figure II.8 et II.9 est un monochromateur en configuration de Czerny-Turner avec une distance focale de 1 mètre, il peut être monté en option comme spectrographe. La faible déviation inhérente confère à l'instrument des performances élevées en termes de résolution finale. Des possibilités de contrôle et de traitement informatique permettent de piloter toute une partie de l'instrument et de ses accessoires, via une électronique de module puissante. Une large gamme d'accessoires permet d'obtenir de multitudes de configurations, répondant à la majorité des besoins des utilisateurs. Le châssis de l'instrument est un parallélépipède moulé, contenant tous les éléments composant le monochromateur. Le boîtier en plastique fait partie de l'instrument et le protège de la poussière. Le compteur de longueur d'onde peut être placé de part et d'autre de l'instrument. Des trappes permettent d'accéder facilement aux collimateurs, à la commutation des fentes (axiale/latérale) si besoin, et au réseau. L'instrument est équipé de pieds de nivellement, pour le réglage de la hauteur. Le contrôle manuel du moteur d'entraînement de longueur d'onde est intégré à l'instrument. L'accès à de puissantes fonctions de numérisation interne est facilement obtenu par un ordinateur externe, via une interface spécifique. Les spécifications du spectromètre sont rapportées dans le tableau II.1.

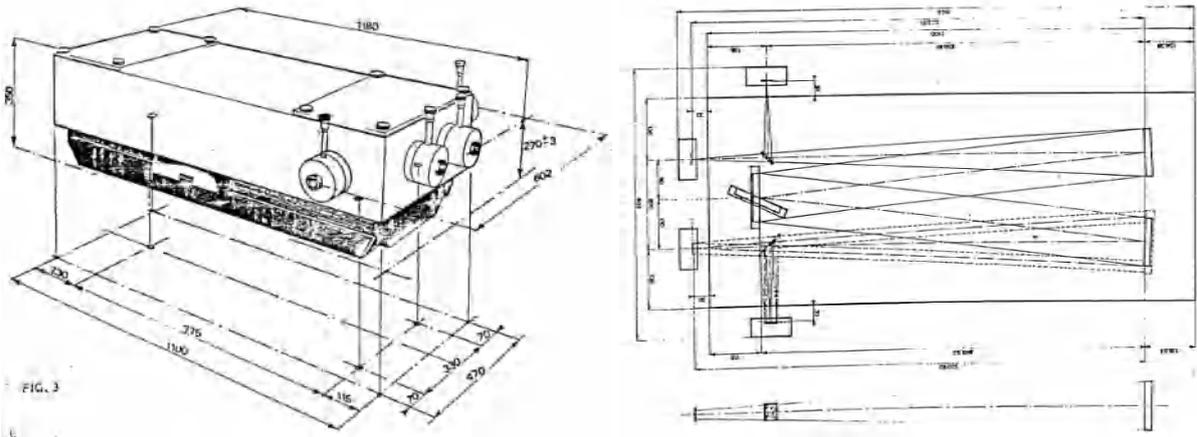


Figure II.8: un spectromètre Jobin Yvon (Horiba) de type THR1000 et son schéma interne.[21]

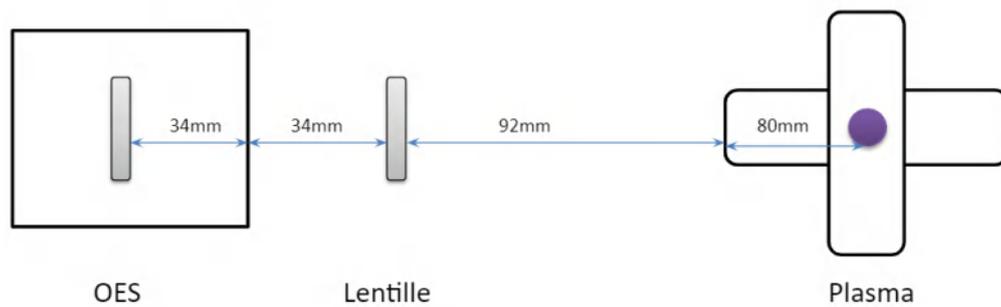


Figure II.9 : Dispositif expérimental pour le diagnostic du plasma de méthane par spectroscopie d'émission optique utilisant THR1000

Tableau II.1: Les spécifications du spectromètre Jobin Yvon THR1000 [21]

Spécifications	Details
Configuration	Czerny-Turner asymétrique (schéma interne du THR1000)
Distance focale	1000 mm
Ouverture	f/8.4 ou f/7.5 selon version
Étalement géométrique par unité de bande passante	0.0015 Sr/Å
Grille	Plat, interchangeable Version M et S : Standard 110x110 mm, utile : 102x102 mm Optionnel 120x140 mm, utile : 110x136 mm Version MSL : Standard 120x140 mm, utile : 110x136 mm
Spectral range	<u>Mécanique</u> : ordre zéro à 1500 nm avec un réseau de 1200 gr/mm <u>Utile</u> : 165 nm à 50 u avec des réseaux interchangeables.
Fente	Droit en version standard, courbe en option. Ouverture symétrique réglable de 0 à 3 mm. Hauteur réglable par paliers 1, 2, 3, 5, 10 et 20 mm
Dispersion	Environ 8 Å/mm à 500 nm avec un réseau de 1200 gr/mm
Précision	± 0.5 Å de 0 à 15000 Å avec un réseau 1200 gr/mm
Balayage	<u>Moteur pas à pas</u> : 0,02 Å par pas avec un caillebotis 1200 gr/mm en pas complet (0,01 Å en demi pas) <u>Vitesse maximale</u> : 4000 Å/min avec 0,01 Å demi-pas de fonctionnement et rampe d'accélération
Répétabilité	± 0,2 Å avec un réseau de 1200 gr/mm avec l'instrument en équilibre thermique dans une pièce thermorégulée à 1°C
Spectrographe	Longueur du spectre : 25 mm, soit environ 200 à 500 nm avec un réseau de 1200 gr/mm
Taille globale	1225x602x405 mm

II.3.2.2 Spectromètre SOPRA

Pour le calcul de la densité électronique, nous avons utilisé un spectromètre haute résolution de marque SOPRA (Figure II.10) couplé avec une caméra intensifiée de marque Princeton Instruments de type PIMAX3-1024i-RB-SG-P46 (Figure II.11) ayant une matrice CCD de 1024×1024 pixels de côté 16 µm.



Figure II.10: spectromètre haute résolution de marque SOPRA

Signalons que pour ne pas apporter des perturbations liées à la lumière parasite (et éventuellement au déplacement), ces spectromètres sont placés dans une chambre noire. Pour faire l'analyse du plasma, on déplace le réacteur de dépôt et on le place de telle façon que les spectrophotomètres et les mesures avec soient faite avec le minimum de lumière parasite.



Figure II.11: Photo de la caméra CCD PIMAX3 [22]

Le spectromètre SOPRA possède une distance focale de 2 mètres et est muni d'un réseau gravé à 1200 traits/mm. Il permet de travailler dans des ordres de diffraction de 2 à 5 pour, entre autres, déterminer la densité électronique à travers la mesure de l'élargissement Stark des raies d'hydrogène atomique en travaillant dans le 3^{ème} ordre de diffraction avec une fonction d'appareil de l'ordre de 4 pm.

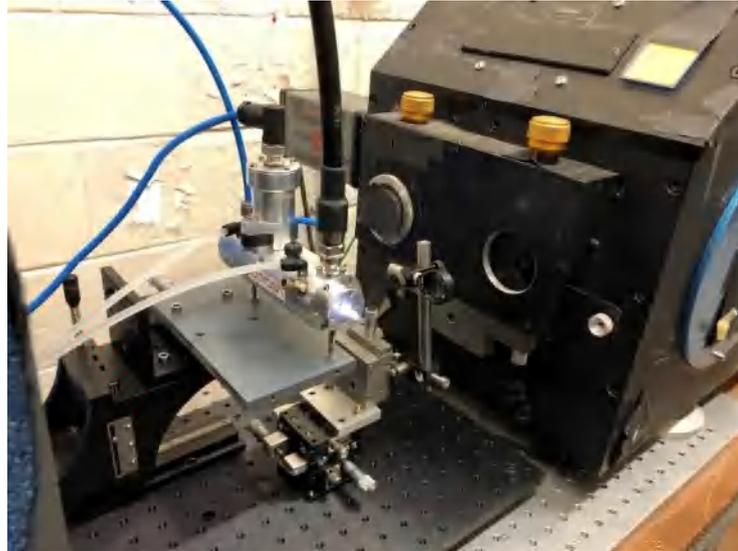


Figure II.12: Dispositif expérimental pour le diagnostic du plasma de méthane par spectroscopie d'émission optique utilisant SOPRA

II.4 Techniques d'analyses de surface

II.4.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est un microscope qui produit des images suite à l'interaction d'un faisceau d'électrons fortement accélérés avec la surface à observer. Il est constitué de plusieurs éléments indispensables pour la création des électrons de la sonde (faisceau des électrons primaires), pour focaliser ces derniers sur le point à analyser et balayer avec la surface à imager et pour collecter les particules issues de l'interaction des électrons primaires avec l'échantillon. Ainsi, les parties essentielles d'un MEB sont (Figure II-13) :

- le canon à électrons permettant la production des électrons primaires et de leur accélération dans la colonne grâce à l'application d'un fort champ électrique.
- les lentilles électromagnétiques utilisées pour focaliser les électrons primaires sous la forme d'un faisceau le plus fin possible.
- le déflecteur du faisceau primaire qui permet de positionner ce dernier à l'endroit désiré et de balayer avec la surface à imager.
- le détecteur des électrons rétrodiffusés après leur interaction avec le matériau sous analyse et le détecteur des électrons secondaires créés près de la surface du matériau sous analyse.
- le porte échantillon.

- le système de vide qui permet de réaliser un vide secondaire ($< 10^{-5}$ mbar) dans la colonne.

Lorsque le faisceau d'électrons primaires entre en interaction avec l'échantillon, certains de ses électrons sont absorbés, d'autres sont rétrodiffusés et certains électrons de l'échantillon situés à une profondeur très proche de sa surface peuvent être éjectés en dehors de l'échantillon (électrons secondaires). La plupart des images MEB sont produites par la collection des électrons secondaires. Ces images montrent les caractéristiques de la surface d'un échantillon et le contraste dans une image de rétrodiffusion est dû à des différences dans le nombre atomique moyen.

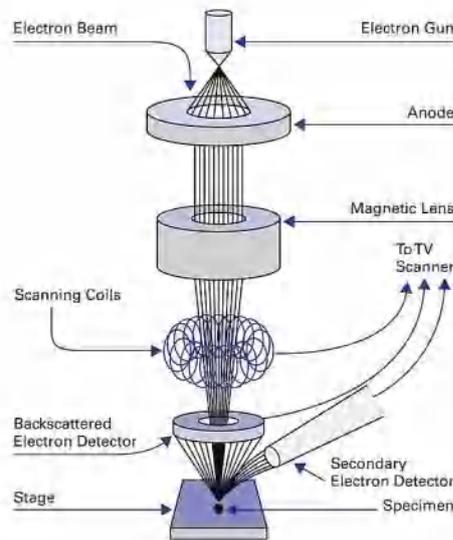


Figure II.13: schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage[23]

Pour l'observation microscopique des échantillons que nous avons élaborés au LMI par plasma basse fréquence à partir de vapeurs de HMDSO, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM 6700F (figure II. 14) du centre de Micro Caractérisation Raimond Castaing de Toulouse. Ce travail a été fait dans le cadre d'une coopération entre le LMI et le laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE) de Toulouse (équipe dirigée par Dr. P. RAYNAUD, directeur de recherche au CNRS). L'équipement utilisé pour ces analyses est un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) équipé d'un système à dispersion d'énergie (EDX) pour l'analyse élémentaire. Il permet de générer des tensions d'accélération du faisceau électronique primaire dans la gamme 0.5 à 30 kV et la résolution des images qu'il fournit en électrons secondaires

peut atteindre 1 nm à 15 kV et 2.2 nm à 1 kV.



Figure II.14 : Photo du microscope électronique à balayage JEOL JSM 6700F utilisé pour l'observation des poudres élaborées à partir de vapeurs de HMDSO.

Pour l'observation microscopique des nanoparticules produites à partir d'un plasma créé dans le mélange CH_4/H_2 , nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type le MEB FEG SUPRA 40VP de marque ZEISS (Figure II.15). Cet équipement du Laboratoire LSPM est équipé d'un système EBSD (Electron Backscatter Diffraction) de marque HJELEN UF300 de vitesse maximale d'indexation EBSD de 305 points/s et d'un four de chauffage à haute température (GATAN, 1250°C).

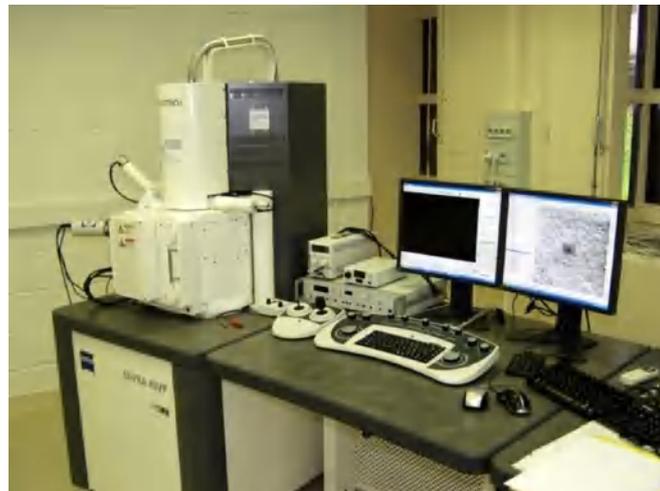


Figure II.15: Photo du microscope électroniques à balayage MEB FEG SUPRA 40VP de marque ZEISS utilisé pour l'observation des poudres élaborées à partir du mélange CH_4/H_2 .

II.4.2 La microscopie électronique à transmission (TEM)

Le microscope électronique à transmission ou TEM est un microscope qui donne des images de résolution à l'échelle nanométrique. Son principe est basé sur l'analyse des électrons

fortement accélérés ayant traversé l'échantillon pour générer une image. Pour que cela se produise, les échantillons doivent être très minces. L'épaisseur nécessaire est fonction du matériau lui-même et du type d'analyse en cours. En moyenne, les échantillons doivent avoir moins de 150 nanomètres d'épaisseur.

Le TEM comporte les mêmes composants que le MEB avec en plus (Figure II.16) :

- un ensemble de lentilles et d'ouvertures pour focaliser les électrons transmis.
- d'un écran phosphorescent sur lequel seront collectés les électrons transmis et qui produit des photons sous l'effet de l'énergie de ces électrons et permet ainsi d'imager l'échantillon traversé.

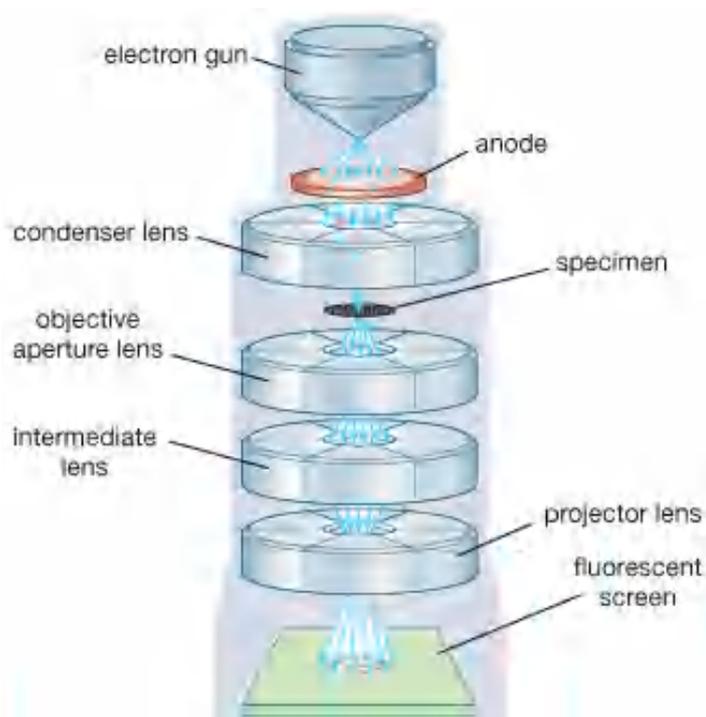


Figure II.16: schéma synoptique d'un microscope électronique à transmission [23]

Par ailleurs, l'échantillon destiné à l'observation par microscopie TEM est placé après les lentilles condenseurs des électrons primaires, au niveau de la première moitié de la longueur de la colonne du microscope alors que dans le cas de la microscopie MEB, on place l'échantillon au niveau de l'extrémité final de la colonne.

Pour analyser les nanoparticules produites à partir d'un plasma de mélange méthane et hydrogène, nous avons utilisé un microscope électronique à transmission de type JEM 2011 de marque JEOL (Figure II.17) du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux de Sorbonne Université. En configuration ultra haute résolution (UHR), ce type de microscope

permet d'atteindre des tensions d'accélération atteignant 200 kV avec un pas de 50 volts et une résolution de 0.19 nm. Il est équipé d'un système de balayage du faisceau d'électrons primaires, ce qui étend ses possibilités à celles d'un microscope STEM (Scanning Transmission Electron Microscope). Deux caméras numériques permettent l'acquisition d'images (résolution 1000x1000), l'une (GATAN dual Vision) est placée en port grand angle pour les observations à faible grandissement (microstructures de dislocation) et l'indexation des clichés de diffraction, l'autre (Multi Scan) à la sortie du filtre GIF (Gatan Imaging Filter) pour l'imagerie filtrée et la haute résolution. Les cannes porte-objet de ce microscope disposent de plusieurs options (chauffage, traction, rotation, ...).



Figure II.17: La microscopie électronique à transmission (TEM) (JEOL 200 KV JEM 2011) a été utilisée pour observer la morphologie des nanoparticules de carbone

II.4.3 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie EDX est une technique analytique non destructive. Elle fournit des informations sur la composition élémentaire et chimique d'un échantillon. Basée sur l'utilisation d'un détecteur de rayonnement X à base d'une diode PIN au silicium dopé lithium, l'EDX est couplée généralement au MEB et constitue un de ses principaux accessoires qui complète les observations qu'il permet d'offrir. Quand le faisceau des électrons primaires frappe les atomes qui composent l'échantillon, il provoque l'émission de rayons X. Ces derniers sont détectés par

la diode PIN qui les comptent pendant une durée déterminée et les discrimine suivant leur énergie, permettant ainsi de déterminer les éléments chimiques qui les ont émis. L'analyse par EDX permet de remonter à la composition qualitative et/ou quantitative de la composition du matériau solide analysé. Signalons que le volume analysé dans un échantillon est de quelques micromètres néanmoins et cette technique ne permet pas de détecter des éléments chimiques de masse atomique inférieure à celle du Bore. Par ailleurs dans le cas de l'analyse de couches minces, il faut s'assurer que la nature du substrat soit différente en composition de celle du matériau de la couche mince et ce, pour éviter que des éléments présents cette dernière ne soit confondue avec ceux du substrat.

Le spectromètre EDX associé au microscope MEB de type JEOL JSM 6700F que nous avons utilisé pour la caractérisation de nos dépôts élaborés par plasma basse pression à partir de vapeurs de HMDSO, est muni d'un large capteur SDD (pour Silicon Drift Detectors) de 80 mm² d'Oxford Instruments. La grande surface de ce détecteur offre une vitesse d'acquisition beaucoup plus rapide et une meilleure sensibilité des analyses. L'analyse qualitative et semi-quantitative est pilotée grâce au logiciel Aztec.

Pour l'analyse des nanoparticules de carbone, nous avons utilisé un spectromètre EDX couplé à un microscope MEB S440 LEO (Figure II.18). Ce spectromètre est équipé avec un détecteur de type SDD avec une fenêtre ultramince permettant la détection des éléments légers.



Figure II.18: La microscopie électronique à balayage (MEB) (LEO S440, 1995) a été utilisée pour observer la morphologie des nanoparticules de carbone

II.4.4 Microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM) est l'une des techniques qui fournit une véritable mesure de la hauteur sur l'échelle nanométrique. Si nous pouvons obtenir une mesure quantitative de la hauteur, nous pouvons effectuer des mesures telles que l'analyse de rugosité.

L'imagerie par microscopie à force atomique est basée sur le suivi pendant le balayage de la surface à caractériser, de la déformation d'un cantilever sur lequel est placée une pointe très fine de taille micrométrique. Comme la surface externe supérieure du cantilever est fortement réfléchissante, un faisceau laser incident dessus y est réfléchi selon un angle dépendant de l'angle de sa déflexion induite par la forme de la topographie de la surface que balaie la pointe. Le faisceau laser réfléchi tombe sur un quadrant de photodiodes et permet de reproduire la déformation du cantilever et par conséquent le profil de la surface en cours d'analyse et sa topologie jusqu'à des résolutions nanométriques (Figure II.19). L'AFM a deux modes de fonctionnement : le mode contact et le mode sans contact. Dans le mode contact, la pointe frôle la surface et produit sa topographie durant son balayage. La pointe s'use rapidement dans ce mode. Dans le mode sans contact (appelé « tapping mode »), la pointe oscille lors de son déplacement au-dessus de la surface à caractériser autour d'une position d'équilibre très proche sans forcément la toucher, ce qui l'use moins.

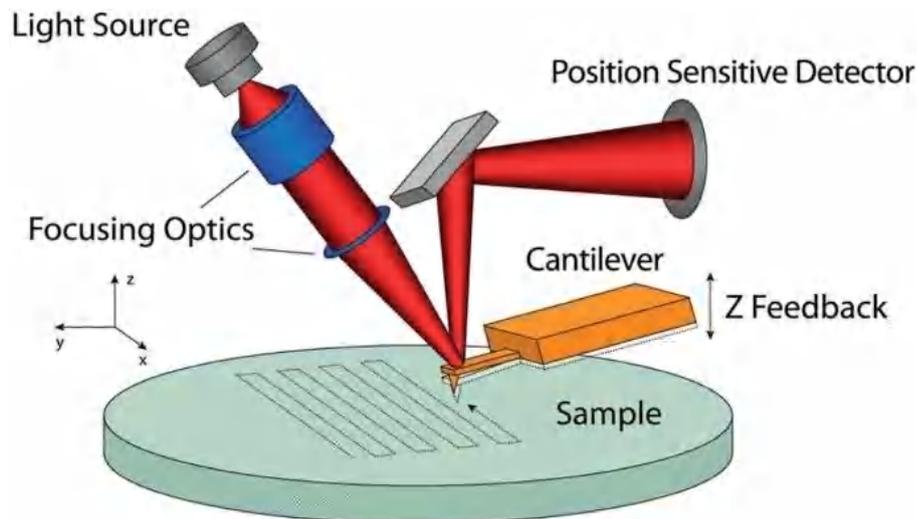


Figure II.19: Schéma synoptique de AFM.[24]

Pour l'étude de la topographie de nos échantillons, nous avons utilisé un microscope à force atomique (AFM) de marque Bruker Multimode 8 dans le mode PF-QNM (pour Peak-Force Quantitative NanoMechanical). L'exploitation et le traitement des images acquises a été

faite grâce, au logiciel Nanoscope Analysis.

II.4.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier détermine la nature des liaisons présentes dans un échantillon et ainsi de découvrir les groupements moléculaires. Lors de l'exposition de l'échantillon à un faisceau infrarouge, une énergie sera absorbée par les liaisons chimiques entre les atomes du matériau de l'échantillon, induisant des vibrations moléculaires. La fréquence de vibration à laquelle se produit l'absorption est une caractéristique intrinsèque de la liaison chimique [25, 26].

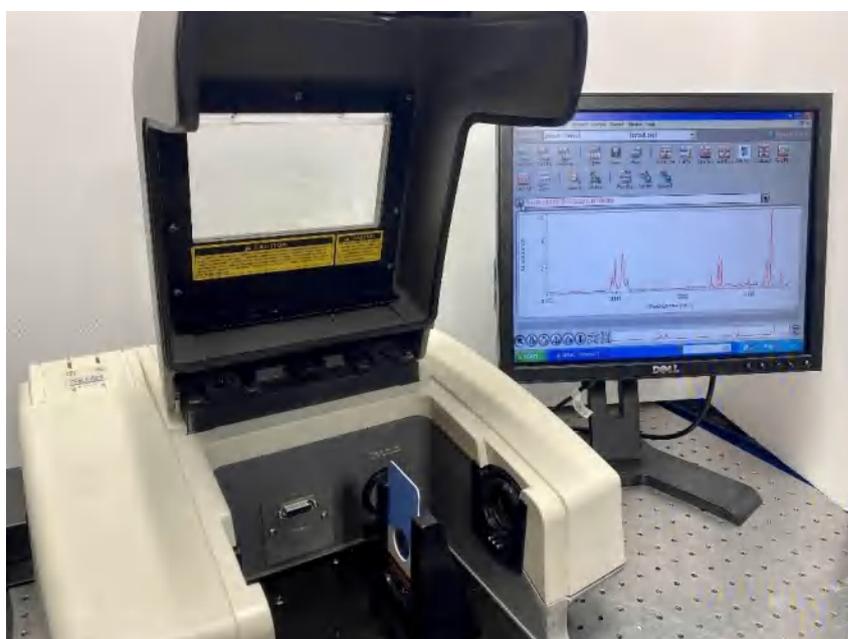


Figure II.20: Spectromètre FTIR (Nicolet Avatar 360) utilisée pour l'analyse des nanoparticules déposées par plasma à partir de HMDSO

Pour nos expériences, nous avons utilisé un spectrophotomètre de type Nicolet Avatar 360 travaillant dans un domaine de nombre d'ondes $4000 - 360 \text{ cm}^{-1}$ avec une résolution que nous avons choisie égale à 4 cm^{-1} (Figure II.20).

La figure II.21 Montre un exemple des bandes principaux qui peuvent être trouvées dans une couche mince déposée à partir d'une décharge plasma dans des vapeurs de HMDSO [27].

Wavenumber (cm ⁻¹)	Mode
3645	OH v in free SiOH ¹⁹
2960	C-H asymmetric v in CH ₃ ²⁰
2900	C-H symmetric v in CH ₃ ¹⁰
2200	Si-H v ²¹
1710	C=O ²¹
1408	CH ₃ asymmetric δ in Si(CH ₃) _x ^{22,24}
1257	CH ₃ symmetric δ in Si-(CH ₃) _x ²³⁻²⁵
1080-1020	Si-O asymmetric v in Si-O-Si ²⁴
1027	Si-O asymmetric v in Si-O-Si and Si-O-C ²⁵
839	-CH ₃ ρ in Si-(CH ₃) ₃ ¹¹
790-800	-CH ₃ v in Si-(CH ₃) ₂ and Si-O in v Si-O-Si ²³

Figure II.21: Bandes d'absorption détectées dans les spectres infrarouges de films déposés par plasma à partir de vapeurs de HMDSO [28].

II.4.6 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman repose sur l'interaction de la lumière avec la matière pour déterminer la composition ou les caractéristiques des échantillons. Elle permet d'obtenir des informations sur les vibrations moléculaires, les modes de fréquence et sur les vibrations caractéristiques des réseaux cristallins et des structures moléculaires. Lorsque la lumière interagit avec les molécules de l'échantillon, la majorité des photons sont dispersés mais l'énergie cinétique des photons excitateurs est conservée. Ce phénomène est appelé la diffusion élastique (diffusion Rayleigh). Un petit nombre de photons va se diffuser à une fréquence différente des photons excitateurs. Ce processus est appelé diffusion inélastique, ou effet Raman. Ce dernier permet de déterminer la signature vibratoire d'une molécule, ce qui donne des indications sur sa structure et sur son mode d'interaction avec les molécules qui l'entourent [26].

Les spectres Raman de nos échantillons ont été mesurés à température ambiante en configuration de rétrodiffusion à l'aide d'un spectromètre HR800 de marque Horiba Jobin Yvon (Figure II.22) équipé d'un détecteur CCD refroidi par effet Peltier avec des résolutions spectrale et spatiale de 0,25 cm⁻¹ et 5 μm, respectivement. Les mesures Raman ont été effectuées en focalisant le faisceau sonde à 473 nm avec un objectif 50x sur les particules de carbone.



Figure II.22: Spectromètre Raman HR 800 utilisé pour analyser les nanoparticules déposées par microtorche plasma créé dans le mélange CH_4/H_2

II.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit l'ensemble des dispositifs que nous avons utilisé pour l'analyse de la phase gaz du plasma créé dans des vapeurs de HMDSO et dans du méthane ainsi que les dispositifs que nous avons utilisés pour la caractérisation des couches minces élaborées et des poudres formées. Ces dispositifs nous ont permis de caractériser la surface des échantillons élaborés et d'effectuer des investigations sur la croissance des poudres.

II.6 Référence :

- [1] Ž. GOSAR ET AL., "DISTRIBUTION OF THE DEPOSITION RATES IN AN INDUSTRIAL-SIZE PECVD REACTOR USING HMDSO PRECURSOR," COATINGS, VOL. 11, NO. 10, P. 1218, 2021.
- [2] M. JARITZ, P. ALIZADEH, S. WILSKI, L. KLEINES, AND R. DAHLMANN, "COMPARISON OF HMDSO AND HMDSN AS PRECURSORS FOR HIGH-BARRIER PLASMA-POLYMERIZED MULTILAYER COATING SYSTEMS ON POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILMS," PLASMA PROCESSES AND POLYMERS, P. E2100018, 2021.
- [3] D. HEGEMANN, "4.09 - PLASMA POLYMER DEPOSITION AND COATINGS ON POLYMERS," IN COMPREHENSIVE MATERIALS PROCESSING, S. HASHMI, G. F. BATALHA, C. J. VAN TYNE, AND B. YILBAS EDS. OXFORD: ELSEVIER, 2014, PP. 201-228.
- [4] C. VAUTRIN-UL, F. ROUX, C. BOISSE-LAPORTE, J. L. PASTOL, AND A. CHAUSSE, "HEXAMETHYLDISILOXANE (HMDSO)-PLASMA-POLYMERISED COATINGS AS PRIMER FOR IRON CORROSION PROTECTION: INFLUENCE OF RF BIAS," JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, VOL. 12, NO. 8, PP. 2318-2324, 2002.
- [5] N. GUERMAT, A. BELLEL, S. SAHLI, Y. SEGUI, AND P. RAYNAUD, "PLASMA POLYMERIZATION OF HEXAMETHYLDISILOXANE AND TETRAETHOXY-SILANE THIN FILMS FOR HUMIDITY SENSING APPLICATION," IN DEFECT AND DIFFUSION FORUM, 2014, VOL. 354: TRANS TECH PUBL, PP. 41-47.
- [6] Y.-C. LIN AND M.-J. WANG, "FABRICATION OF HYDROPHOBIC/HYDROPHILIC HMDSO FILMS BY ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA JET DEPOSITION," JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, VOL. 58, NO. SA, P. SAAC01, 2018.
- [7] M. M. MECWAN, X. DONG, G. H. SHI, AND B. D. RATNER, "PLASMA POLYMERIZED HMDSO COATINGS FOR SYRINGES TO MINIMIZE PROTEIN ADSORPTION," JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES, VOL. 110, NO. 4, PP. 1710-1717, 2021.
- [8] I. NOUICER, S. SAHLI, M. KIHIL, Z. ZIARI, A. BELLEL, AND P. RAYNAUD, "SUPERHYDROPHOBIC SURFACE PRODUCED ON POLYIMIDE AND SILICON BY PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION FROM HEXAMETHYLDISILOXANE PRECURSOR," INTERNATIONAL JOURNAL OF NANOTECHNOLOGY, VOL. 12, NO. 8-9, PP. 597-607, 2015.
- [9] W. HAYNES, "CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS," BOCA RATON. CRC PRESS, 2015.
- [10] K. MAKASHEVA, R. BÉRARD, H. SABBAB, K. DEMYK, AND C. JOBLIN, "COSMIC DUST ANALOGUES IN PLASMAS," IN INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENERGETIC PROCESSING OF LARGE MOLECULES AND INTERSTELLAR DUST (EPoLM-4), 2019.
- [11] V. D. KODIBAGKAR, X. WANG, AND R. P. MASON, "PHYSICAL PRINCIPLES OF QUANTITATIVE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE OXIMETRY," FRONT BIOSCI, VOL. 13, NO. 13, PP. 1371-1384, 2008.
- [12] R. L. JUNE, A. T. BELL, AND D. N. THEODOROU, "MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF METHANE AND XENON IN SILICALITE," JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY, VOL. 94, NO. 21, PP. 8232-8240, 1990.
- [13] S. HEIJKERS, M. AGHAEI, AND A. BOGAERTS, "PLASMA-BASED CH₄ CONVERSION INTO HIGHER HYDROCARBONS AND H₂: MODELING TO REVEAL THE REACTION MECHANISMS OF DIFFERENT PLASMA SOURCES," THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, VOL. 124, NO. 13, PP. 7016-7030, 2020/04/02 2020, DOI: 10.1021/ACS.JPCC.0C00082.
- [14] R. SNOECKX, A. RABINOVICH, D. DOBRYNIN, A. BOGAERTS, AND A. FRIDMAN, "PLASMA-BASED LIQUEFACTION OF METHANE: THE ROAD FROM HYDROGEN PRODUCTION TO DIRECT METHANE LIQUEFACTION," PLASMA PROCESSES AND POLYMERS, VOL. 14, NO. 6, P. 1600115, 2017.
- [15] Y. H. JOUNG ET AL., "REACTION GAS RATIO EFFECT ON THE GROWTH OF A DIAMOND FILM USING MICROWAVE PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION," (IN ENG), J NANOSCI NANOTECHNOL,

VOL. 16, NO. 5, PP. 5295-7, MAY 2016, DOI: 10.1166/JNN.2016.12212.

- [16] B. S. TRUSCOTT, M. W. KELLY, K. J. POTTER, M. N. R. ASHFOLD, AND Y. A. MANKELEVICH, "MICROWAVE PLASMA-ACTIVATED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF NITROGEN-DOPED DIAMOND. II: CH₄/N₂/H₂ PLASMAS," THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A, VOL. 120, NO. 43, PP. 8537-8549, 2016/11/03 2016, DOI: 10.1021/ACS.JPCA.6B09009.
- [17] B. PRIYANTO, M. SALEH, S. TUNMEE, C. EUARUKSAKUL, AND Y. CAHYONO, "FABRICATION OF AMORPHOUS CARBON THIN FILM FROM CH₄ USING PEVCD," IN MATERIALS SCIENCE FORUM, 2019, VOL. 966: TRANS TECH PUBL, PP. 95-99.
- [18] N. H. KHANIS, R. RITIKOS, S. A. AHMAD KAMAL, AND S. ABDUL RAHMAN, "INVESTIGATIONS ON THE ROLE OF N₂:(N₂ + CH₄) RATIO ON THE GROWTH OF HYDROPHOBIC NANOSTRUCTURED HYDROGENATED CARBON NITRIDE THIN FILMS BY PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION AT LOW TEMPERATURE," (IN ENG), MATERIALS (BASEL), VOL. 10, NO. 2, P. 102, 2017, DOI: 10.3390/MA10020102.
- [19] A. GICQUEL, M. CHENEVIER, K. HASSOUNI, A. TSEREPI, AND 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, VOL. 83, NO. 12, PP. 7504-7521, 1998.
- [20] A. H. COMPANY. HR2000+ SPECTROMETER, INSTALLATION AND OPERATION MANUAL, 2010. [ONLINE]. AVAILABLE: [HTTPS://PH208.EDU.PHYSICS.UOC.GR/PDFS/OCEANVIEWQUICKSTART.PDF](https://ph208.edu.physics.uoc.gr/pdfs/OceanViewQuickStart.pdf) ACCESSED: 10/07/2021.
- [21] HORIBA. THR 1000 MONOCHROMATOR, INSTRUCTION MANUAL, 1985. [ONLINE]. AVAILABLE: [HTTPS://WWW.HORIBA.COM/FILEADMIN/UPLOADS/SCIENTIFIC/DOCUMENTS/OSD/THR1000.PDF](https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/scientific/documents/osd/thr1000.pdf).
- [22] I. A DIVISION OF ROPER SCIENTIFIC. PI-MAX3 SYSTEM MANUAL, 2015.
- [23] C. D. NAN M.JOKERST, JAMES CAHOON, JACOB JONES. NANOTECHNOLOGY: A MAKER'S COURSE [ONLINE] AVAILABLE: [HTTPS://WWW.COURSERA.ORG/LEARN/NANOTECHNOLOGY](https://www.coursera.org/learn/nanotechnology)
- [24] N. A. GEISSE, "AFM AND COMBINED OPTICAL TECHNIQUES," MATERIALS TODAY, VOL. 12, NO. 7-8, PP. 40-45, 2009.
- [25] I. NOUCER, "ETUDE DE L'EFFET DE LA COMPOSITION D'UNE COUCHE MINCE ET DE SES CONDITIONS D'ELABORATION PAR PLASMA FROID A PARTIR DE VAPEURS ORGANOSILICIEES SUR LES PROPRIETES DE SURFACE D'UN FILM POLYMERIQUE," THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE FRERES MENTOURI DE CONSTANTINE, 2017.
- [26] P. LARKIN, INFRARED AND RAMAN SPECTROSCOPY: PRINCIPLES AND SPECTRAL INTERPRETATION. ELSEVIER, 2017.
- [27] L. BENTERROUCHE, "INVESTIGATIONS SUR L'APPLICATION DES PLASMAS FROIDS DANS LA STRERILISATION," THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE FRERES MENTOURI DE CONSTANTINE, 2015.
- [28] D. B. T. MASCAGNI ET AL., "CORROSION RESISTANCE OF 2024 ALUMINUM ALLOY COATED WITH PLASMA DEPOSITED AC: H: SI: O FILMS," MATERIALS RESEARCH, VOL. 17, PP. 1449-1465, 2014.

Chapitre III

***Elaboration de poudres par plasma
basse pression à partir de vapeurs
d'hexamethyldisiloxane.***

III.1. Introduction

Les produits organosiliciés comme l'hexamethyldisiloxane (HMDSO) sont nécessaires pour déposer par plasma froids des films minces sur des substrats afin de fonctionnaliser leur surface. Suivant les paramètres plasma utilisés et la nature des gaz éventuellement introduits avec les vapeurs de HMDSO, ces films minces peuvent avoir un caractère polymérique [1, 2] ou un caractère fortement inorganique [3], avoir une morphologie lisse ou rugueuse, de mouillabilité de type hydrophile ou hydrophobe, voir superhydrophobe [4, 5]. Des travaux menés au laboratoire LMI ont montré que la formation de poudres à la surface des couches minces durant leur processus de dépôt par plasma basse pression et basse fréquence en partant de molécules organosiliciées, confère à cette surface des propriétés de superhydrophobie avec des valeurs d'angle de contact de près de 160 degrés [6]. Dans ce chapitre nous allons étudier la formation de ces poudres et à travers l'utilisation de différentes techniques d'analyses physico-chimiques, nous essayerons de comprendre les mécanismes rentrant dans le processus de leur croissance et l'effet des paramètres de dépositions sur certaines de leurs caractéristiques.

III.2. Banc de dépôt par plasma basse fréquence à partir de vapeurs de HMDSO

Pour le dépôt de poudres par plasma basse pression basse fréquence, nous avons utilisé un bâti de dépôt à couplage capacitif réalisé localement. Ce banc a été utilisé auparavant pour déposer des couches minces organosiliciées [6], Il est constitué d'un réacteur de dépôt à couplage capacitif relié à un système de production de vide et d'un générateur de plasmas basse fréquence.

III.2.1. Réacteur de dépôt

La chambre de dépôt que nous avons utilisée (Figure III.1), est formée d'un manchon en pyrex de diamètre intérieur 290 mm et d'épaisseur de l'ordre de 6 mm. Chaque extrémité de ce manchon de hauteur égale à 450 mm est fermée par un plateau ou platine en inox de diamètre 360 mm et d'épaisseur proche de 20 mm. La platine inférieure dispose de cinq piquages distribués tout le long de son pourtour en plus d'un piquage en son centre. Le piquage situé au

centre de la platine a un diamètre de 100 mm et sert à connecter le réacteur au système de production du vide dans l'enceinte. Un piquage de norme KF40 (diamètre 40 mm) sert de passage électrique pour polariser l'électrode inférieure du réacteur. Deux piquages de norme KF25 (diamètre 25 mm) sont utilisés comme passage électrique multiconnecteurs pour l'un et comme passage de la ligne de gaz pour le deuxième afin de transporter ce dernier jusqu'entre les deux électrodes coplanaires du réacteur. Un piquage de diamètre 16 mm (KF16) est utilisé pour connecter une jauge de vide de type Pirani à travers une vanne d'isolation pour éviter sa contamination par les couches minces déposées. Le dernier piquage également de diamètre 16 mm est relié à une vanne de remise à l'air pour ouvrir la chambre une fois que la pompe est isolée de la chambre de dépôt.

La platine supérieure dispose d'un piquage en son centre utilisé comme passage électrique pour relier l'électrode supérieure et la polariser. Notons que tous les passages électriques sont isolés des platines par des bagues en céramiques ou en Téflon). L'électrode inférieure est posée parallèlement à l'électrode supérieure sur un support en Téflon reposant sur la latine inférieure et permettant de régler la distance inter-électrode. Dans notre travail, cette distance a été fixée à une distance arbitraire de 5 cm.

L'étanchéité au vide du manchon avec les deux platines métalliques est assurée par deux joints en Viton en forme de L recouvrant tout le pourtour de chacune de ses extrémités.



Figure III.1: Photo de l'enceinte à vide en verre borosilicate de géométrie cylindrique avec le joint en L en Viton

Le système de vide utilisé pour ce réacteur est formé d'une pompe primaire rotative à palettes double étages monophasée de vitesse de pompage égale à $15 \text{ m}^3/\text{h}$. Cette pompe de marque Alcatel série Pascal est dispose de quatre orifices : l'un pour l'aspiration à travers un

tube flexible en inox qui la relie au passage de vide de la platine inférieure grâce à une vanne tout ou rien l'isolant éventuellement de l'enceinte de dépôt, un autre pour le refoulement des gaz à travers un tube en polymère renforcé, le troisième permet le remplissage d'huile alors que le dernier sert pour sa vidange. Une fenêtre transparente permet le contrôle visuel du niveau d'huile dans la pompe. Cette dernière est de type minéral A100. La pompe a une pression limite de l'ordre de 10^{-3} mbar. Pour la mesure du vide dans l'enceinte, nous utilisons une jauge à résistances de type Pirani connectée à un lecteur de vide à affichage digital.

III.2.2. Générateur de plasma basse fréquence

Dans les procédés de dépôt par plasma, des générateurs sont utilisés pour transférer de l'énergie vers une chambre où le dépôt a lieu [7, 8]. Les signaux électriques couramment fournis par un générateur de plasma sont le courant continu (continu ou pulsé) et le courant alternatif [9, 10]. Dans les décharges AC, le plasma consomme une partie de la puissance délivrée par le générateur, le reste de cette puissance se réfléchira, et cela peut endommager le générateur [11-14]. Ainsi, une boîte d'adaptation d'impédance est requise pour les générateurs AC de haute puissance. Cependant, dans les applications plasma sous basse pression, les réseaux d'adaptation d'impédance ne sont développés que pour les générateurs RF ou MW [12]. Lors de l'utilisation de moyenne fréquence (~kHz), généralement les générateurs de plasma sont directement couplés à la charge et le besoin d'adaptation d'impédance est négligé. De nombreuses études ont utilisé différentes méthodes pour l'adaptation d'impédance impliquant l'adaptation de circuits [8, 11, 12], la simulation [15], le réglage en ligne [13] et l'analyse théorique [16]. Dans cette section, nous décrivons un système qui génère du plasma à l'aide d'un générateur basse fréquence. Il est basé sur la technique de limitation de courant, pour l'adaptation d'impédance.

Le générateur de plasma se compose de cinq blocs comme montre la Figure III.2, une alimentation en courant continu contrôlable, un générateur de fréquence, un pilote (Driver) de moteur pas à pas, un transformateur et la charge (chambre à plasma).

L'alimentation DC et le générateur de fréquence sont utilisés simultanément. L'alimentation est liée aux broches : DC 24-80V, du driver (2H806) du moteur pas à pas et le générateur de fréquence est lié à la broche (MF). Pour permettre l'amplification, la broche pour la direction (DR) et la broche pour l'impulsion (PU) sont alimentés par 5V. La bobine primaire du transformateur est liée aux broches (A+, A-). La bobine secondaire est reliée aux électrodes. La puissance appliquée est comprise entre 6,5 et 26 W et est contrôlée à l'aide d'alimentation

DC. Ce dernier dispose de deux jauges, une pour contrôler la tension et la seconde pour la limitation du courant.

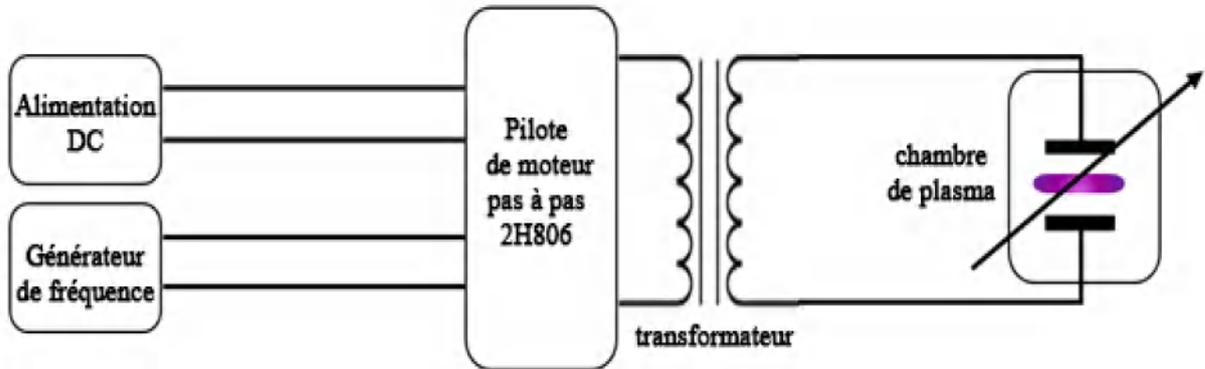


Figure III.2: Schéma fonctionnel du générateur de plasma.

Généralement, les alimentations comportent un transistor qui permet le passage de tout le courant de sortie et qui gère le courant et le retour, contrôle les circuits pour réguler la tension et fournit une protection sécurisée. Dans les alimentations à découpage (SMPS), un transistor fonctionnant comme un commutateur saturé, il applique périodiquement une tension non régulée aux bornes d'une inductance pendant de courts intervalles [17]. Ces impulsions de courant sont plus grandes que le courant de sortie, elles ont un rapport cyclique et le courant moyen passé est égal au courant de charge [18]. La puissance de sortie est limitée par le courant du transistor de commutation. L'alimentation dispose de deux circuits pour couper ou limiter le courant de sortie lorsque la limite de température est dépassée ou lorsque le courant choisi est dépassé [17].

Notre générateur délivre un signal pulsé comme le montre la figure III-3. La fréquence est contrôlée par un générateur de fonction et réglée à 33 kHz ; cette valeur est en corrélation avec la fréquence de résonance du transformateur.

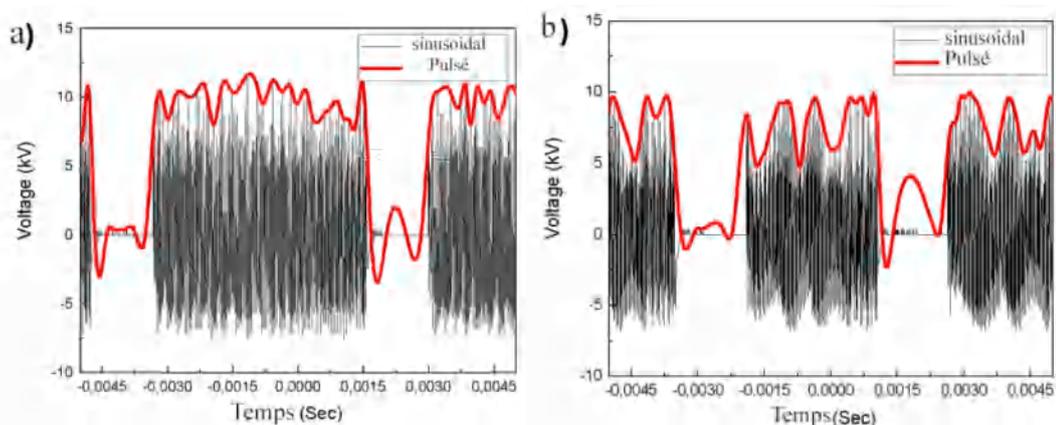


Figure III.3: Le signal appliqué, (A) pression 0,2 mbar, (B) 0,4 mbar. Puissance de décharge 26 watts

La figure III.4 représente une régulation de charge qui appartient au régulateur de

tension LM317, elle indique que lorsque le courant de charge dépasse une valeur limitée, la tension de sortie tombe à zéro. Ce comportement a été remarqué lorsqu'une charge très élevée est liée à l'alimentation. Maintenant, le fonctionnement de circuit dans tel conditions se change. La tension qui apparaisse continue, est réellement une tension pulsée. La moyenne quadratique (RMS) de ce dernier représente la tension afficher. La fréquence d'impulsion dépend maintenant de la limitation de courant. De tel sort, c'est comme la technique PWM, mais l'ajustement de de RMS dépend de charge. Cette technique est plus développée dans un pilote de moteur pas à pas, et nous avons l'utilisée pour générer du plasma.

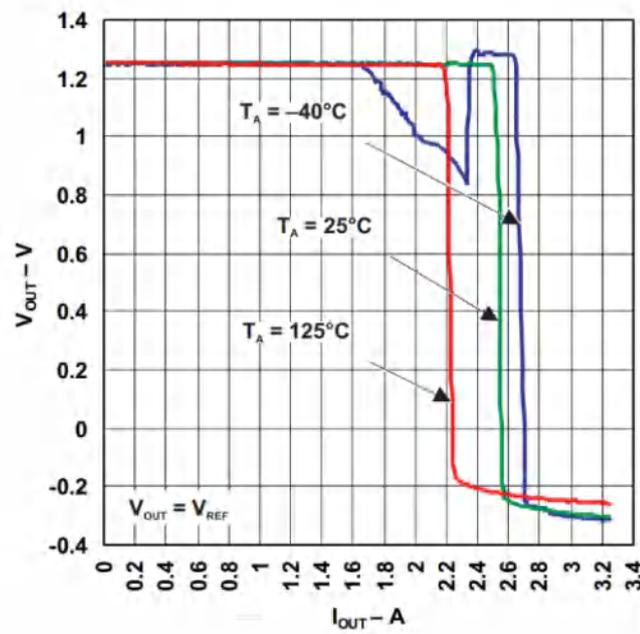


Figure III.4: régulateur de tension lm317 [19]

Le rotor à l'intérieur du moteur pas à pas tourne grâce au champ magnétique créé par le stator, qui consomme une énergie fournie par le driver (circuit de puissance). Plus il reçoit d'énergie, meilleures sont ses performances (la vitesse). Pour un moteur pas à pas, l'énergie se présente sous forme d'impulsions. Chaque impulsion déplace le rotor d'un pas. Ainsi, plus la fréquence d'impulsions est élevée, plus les performances que nous obtenons sont élevées. Cependant, l'existence de limitations liées à la nature des matériaux rentrant dans la fabrication des différentes parties du moteur, à la géométrie et le poids de ses dernières ainsi que de la mécanique qui régit sa rotation fait apparaître une fréquence de résonance dans le fonctionnement du moteur et dont la maîtrise est très importante. Il existe ainsi une plage étroite de fréquence d'impulsions pour laquelle le moteur pas à pas fonctionne en harmonie, en d'autres termes, l'énergie délivrée est conforme aux limitations matérielles et mécaniques du moteur.

Lorsque la charge connectée au rotor est relativement importante, elle a besoin d'une

grande énergie pour se déplacer. Durant cette consommation, le niveau haut du signal T_{on} est suffisamment large. L'effet est inversé lorsque la charge est plus faible. Notre plasma constitue une charge appelée impédance du plasma [8] et présente donc le même comportement observé sur la figure III.4. Cette charge dépend de plusieurs paramètres, principalement la composition du gaz, son débit et la pression dans le réacteur [7, 13, 20].

Ainsi, la formation de poudres durant la croissance d'une couche mince affecte la valeur de cette impédance et par conséquent la fréquence des impulsions du moteur. Son suivi durant le processus de dépôt par plasma nous renseigne par conséquent sur le plasma et peut nous alerter sur le moment de la formation des poudres dans la phase gazeuse [16]. Sur la figure III.5, nous avons enregistré le comportement de la fréquence d'impulsions au cours du temps et à différentes pressions. Nous remarquons que dans certaines conditions, la fréquence des impulsions augmente avec le temps de dépôt [20].

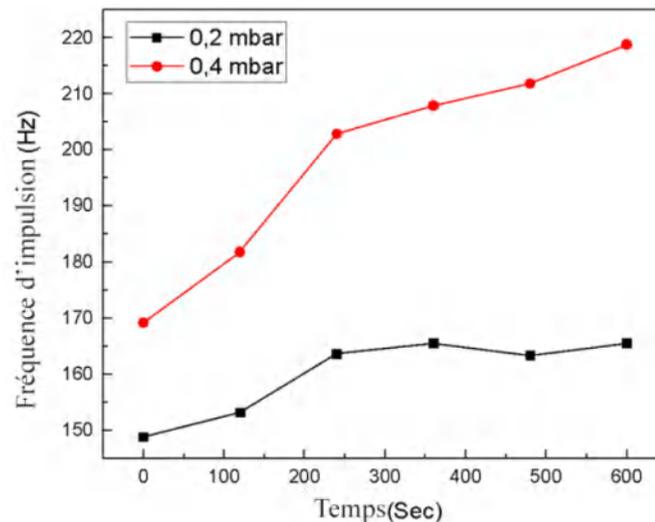


Figure III.5: *Variation de fréquence d'impulsion pendant 10 min de temps de dépôt, puissance appliquée 19 W*

III.2.3. Conditions plasmas utilisées pour l'élaboration de poudres à partir de vapeurs de HMDSO

L'investigation de la formation des poudres à partir de vapeurs d'hexamethyldisiloxane a été faite en utilisant des plasmas créés à des valeurs de pressions du précurseur dans le réacteur (réglée grâce à l'utilisation d'une microvanne de dosage de gaz) dans une plage de 0,1 – 1 mbar et une puissance électrique injectée dans le plasma variant de 6 à 26 watts avec une fréquence 33 kHz. Notons que la puissance de la décharge plasma a été obtenue en calculant le produit des valeurs efficaces de la tension aux bornes des électrodes et du courant traversant la décharge et que dans le domaine exploré, la décharge luminescente est homogène sans présence d'étincelles ou de micro amorçages. La distance inter-électrodes a été gardée constante et égale

à une valeur arbitraire de 5 cm.

Les dépôts ont été élaborés sur des plaquettes de silicium fortement résistif. Ces substrats ont été destinés aux caractérisations des dépôts élaborés par spectroscopie infrarouge (FTIR), par microscopie électronique à balayage (MEB), par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et pour la détermination de la rugosité de leur surface par microscopie à force atomique (AFM).

III.3. Diagnostic par spectroscopie d'émission optique de plasmas créés dans des vapeurs d'hexamethyldisiloxane

Pour minimiser la lumière parasitée provenant de l'environnement où est placé le bâti de plasma, nous avons recouvert l'extérieur de la chambre de décharge plasma avec un écran noir mat de symétrie cylindrique muni d'une petite fente de diamètre égale à celui de la tête de la fibre optique utilisée pour collecter la lumière émise par le plasma et de la transporter jusqu'au spectromètre OceanOptics HR2000+ES.

III.3.1. Le spectre d'émission optique de la décharge HMDSO

Sur la Figure III.6 nous avons reporté le spectre d'émission optique d'un plasma créé dans des vapeurs d'hexamethyldisiloxane à une pression de 0.4 mbar, en utilisant une puissance électrique de 19 watts. Nous remarquons la présence de plusieurs pics d'intensités différentes et dont l'identification (Tableau III.1) a été faite en se référant à plusieurs travaux rapportés dans la littérature [21] [22]. Le pic le plus intense apparaissant à la longueur d'onde 389 nm est attribué à l'émission de l'espèce CH tandis que le pic le moins intense situé à 413 nm est affecté à l'émission de la raie SiH. A la longueur d'onde 424 nm apparait l'émission de l'espèce SiO, alors que les pics situés entre 580 - 650 nm, et entre 454 – 465 nm sont attribués au système H₂. Les longueurs d'onde à 468 nm et à 656 nm sont attribuées respectivement aux raies d'émission, H_β et H_α de l'hydrogène. A 357 nm a été détecté un pic relativement assez intense attribué à l'émission de l'espèce N₂. Comme la molécule d'hexamethyldisiloxane ne comporte pas dans sa composition d'atomes d'azote, la détection de cet élément chimique dans la décharge luminescente est due en fait à sa présence dans le réacteur en tant qu'impureté dans la pression résiduelle existant avant l'introduction du précurseur.

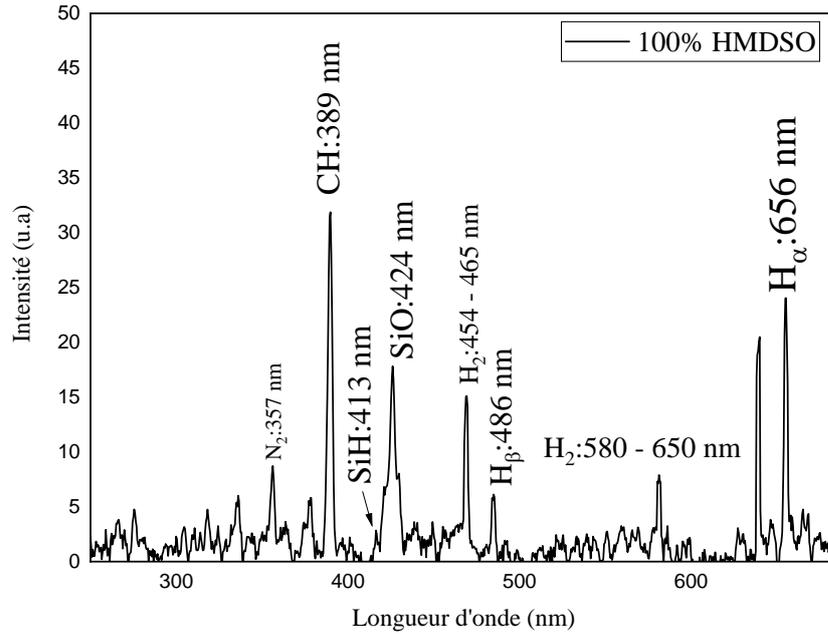


Figure III.6: Spectre d'émission optique d'un plasma créé dans des vapeurs de HMDSO à une pression de 0.4 mbar et une puissance de décharge de 19 watts

Tableau III.1: identifications des pics émises dans un décharge plasma HMDSO pur[22-26].

Particule	Transition	λ [nm]
OH	$X^2\Pi - A^2\Sigma^+$	309
N_2^*	$C^3\Pi - B^3\Pi$	335.58; 355.71 ; 373.94 ; 378.6
CH	$B^2\Sigma - X^2\Pi$	387 à 394
SiH	$X^2\Pi - A^2\Delta$	414
SiO	$X^1\Sigma^+$	424.7 – 426.1
H_β	$H(n = 4) \rightarrow H(n = 2)$	484.87
CO	$(d^3\Delta - a^3\Pi)$	540.98; 566.61; 578.03, 646.6
H_2	Fulcher α : $(d^3\Pi_u^- - a^3\Sigma_g^+)$	581.68; 585.33
CO	$B^1\Sigma - A^1\Pi(v; v')$	665.16; 722.25; 744
H_α	$H(n = 3) \rightarrow H(n = 2)$ $2P_{3/2}^o - 2D_{5/2}$	655.23

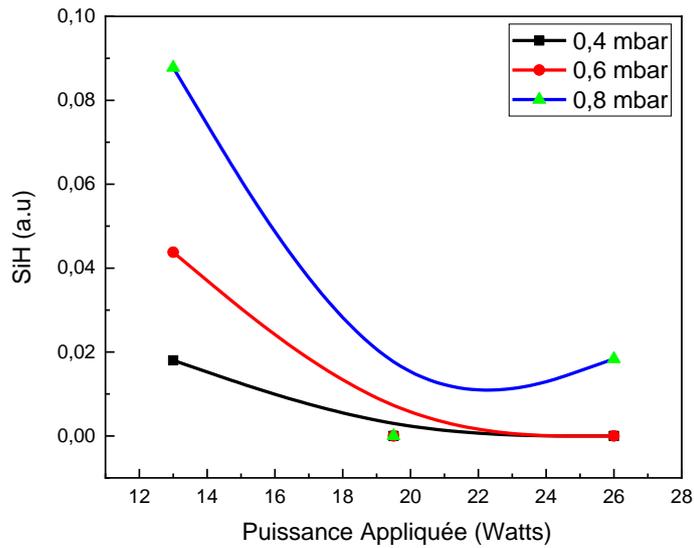
La différence entre l'intensité des pics dans un spectre d'émission optique dépend de plusieurs facteurs comme l'abondance des espèces dans la molécule même du précurseur et la force des liaisons chimiques entre les différents atomes de cette dernière, une faible liaison chimique étant plus facilement fragmentable par l'énergie du plasma qu'une forte liaison. La molécule de HMDSO est composée de deux liaisons Si-O, six liaisons Si-C et dix-huit liaisons C-H. Comme la liaison C-H, en plus d'être la plus abondante, présente la plus faible valeur d'énergie en comparaison avec celle des liaisons Si-C et Si-O (respectivement 3.5, 4.6 et 8.3 eV [22]), il est normal que sa raie d'émission soit la plus intense du spectre SEO. L'abondance par ailleurs des atomes d'hydrogène dans la molécule (18 atomes d'hydrogène pour six atomes

de carbone, deux atomes de silicium et un atome d'oxygène) est à l'origine de l'intensité significative des raies d'émission liées à l'hydrogène, notamment la raie H_{α} située à 656 nm. La raie intense à 424 nm attribuée à l'émission de l'espèce radiative SiO, suggère une fragmentation poussée de la molécule de HMDSO surtout que l'énergie de la liaison Si-O est la plus élevée. Cette dissociation de la molécule activée principalement par les collisions inélastiques avec des électrons libres présents dans l'enceinte et fortement accélérés par le champ électrique appliqué [22], induit la formation de liaisons chimiques inexistantes dans la molécule de HMDSO, comme l'espèce Si-H apparaissant à la longueur d'onde 413 nm (bien que de très faible intensité) et des recombinaisons chimiques comme c'est le cas pour H_2 [27] dont les pics d'émission sont situés à 454 et 580 nm. Signalons que plusieurs auteurs ont évoqué l'absence d'espèces SiH dans les plasmas créés dans les molécules de HMDSO [22, 26, 28]. Ils ont relié cette absence à la forte réaction d'oxydation conduisant à la formation ultérieure de liaisons SiO. Néanmoins, vu l'abondance des atomes d'hydrogène dans la décharge, quelques-uns d'entre eux arrivent à réagir avec le silicium pour former les espèces SiH, quoiqu'en faible quantité. Les radicaux SiH sont en fait présents dans le processus de dissociation mais l'intensité de leur pic (à 413 nm) reste trop faible pour qu'ils soient détectés aisément [22, 29-31]

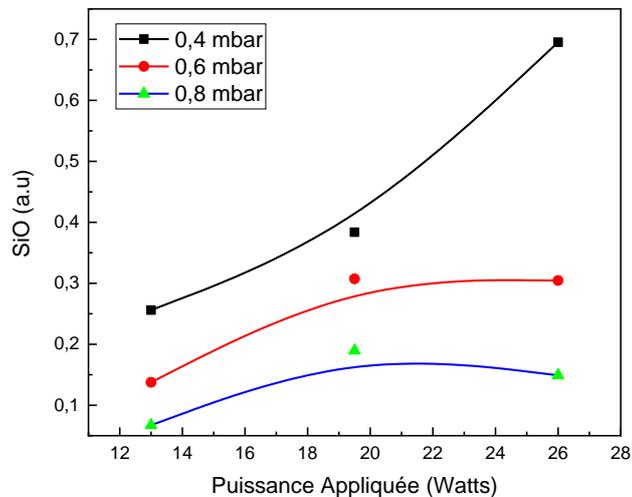
III.3.2. Effet de la puissance injectée au plasma et de la pression sur l'intensité des pics d'émission des espèces SiO et SiH

Nous avons remarqué que pour créer un plasma homogène dans les vapeurs de HMDSO, une puissance de près d'une dizaine de watts est nécessaire. Plus la valeur de cette puissance est élevée, plus le plasma est lumineux synonyme d'une dissociation avancée de la molécule du précurseur. Cependant, une valeur de puissance trop importante (dépassant 30 watts) prendrait risque au générateur d'un côté, et d'autre côté, nous n'avons pas observé la présence de poudre au-delà de 30 watts. A cet effet, nous avons limité la puissance utilisée au domaine 6-26 watts, domaine dans lequel la luminescence du plasma reste homogène et confinée entre les deux électrodes.

Nous avons reporté sur la figure III. 7 la variation des intensités des pics relatifs à l'émission de l'espèce SiH (413 nm) et de l'espèce SiO (424 nm) en fonction de la puissance injectée au plasma basse fréquence.



(a)



(b)

Figure III.7: Variations des intensités des pics d'émission des espèces SiH et SiO avec la puissance appliquée pour différentes pressions du précurseur dans l'enceinte.

Nous remarquons que l'intensité du pic de l'émission de l'espèce SiH diminue rapidement entre une puissance de 13 et 16 watts, montrant une fragmentation de la molécule de HMDSO de plus en plus poussée. Au-delà de 16 watts, l'intensité de ce pic d'émission diminue moins rapidement et tend à se stabiliser à de faibles valeurs correspondant au fait à des pics quasi-indétectables. Cette évolution de l'intensité du pic d'émission de l'espèce SiH en fonction de la

puissance électrique injectée au plasma est contraire à son évolution en fonction de la valeur de pression dans le réacteur. En effet, comme le montre les courbes de la figure III.7, dans la plage de pression 0,4 à 0,8 mbar, plus la pression dans l'enceinte est élevée, plus l'intensité du pic de cette espèce est accentuée. L'intensité la plus importante a été enregistrée pour des plasmas créés à une pression de 0,8 mbar avec une puissance de décharge plasma de 13 watts. Comme l'augmentation de la pression dans l'enceinte est obtenue par une introduction plus importante de molécules du précurseur, la puissance électrique injectée au plasma est partagée entre plus de molécules, chacune recevra donc moins d'énergie. Une augmentation de la pression dans l'enceinte et une faible valeur de puissance injectée au plasma constituent par conséquent des conditions pour lesquelles la fragmentation des molécules de HMDSO est relativement faible. Pour ces conditions, l'intensité du pic de l'espèce SiH est la plus élevée.

La variation de l'intensité du pic de l'espèce SiO en fonction de la puissance de la décharge ou de la pression totale dans la chambre plasma présente une évolution contraire à celle que nous avons observée pour l'intensité du pic de l'émission de l'espèce SiH. L'intensité du pic de l'émission de l'espèce SiO croît sensiblement avec l'augmentation de la puissance de la décharge plasma et diminue lorsque la pression du précurseur dans l'enceinte croît (Figure III.7b). Une augmentation de la puissance électrique injectée au plasma accompagnée d'une plus faible pression dans l'enceinte, amènent à une dissociation plus accentuée de la molécule de HMDSO et de son squelette formé par la liaison Si-O-Si. Un plus grand nombre d'atomes de silicium et d'atomes d'oxygène sont alors créés et réagissent préférentiellement entre eux du fait que le silicium est plus réactif vis-à-vis de l'oxygène qu'avec l'hydrogène, amenant à la formation de nouvelles espèces Si-O qui s'ajoutent à celles existantes provenant de la dissociation de l'ossature Si-O-Si de la molécule HMDSO.

III.3.3. Effet du temps de dépôt sur l'évolution de l'intensité des pics d'émission des espèces

Les courbes de la figure III.8 représentent les spectres d'émission optique de décharges plasmas HMDSO créées à une pression de 0,2 mbar (a) et 0,8 mbar (b) et une puissance électrique injectée de 26 watts. Nous avons enregistré les spectres de cette figure pendant différents temps de dépôt. Il apparaît que les intensités des pics d'émission caractérisant le plasma généré à une pression de 0,2 mbar (figure III.8 a) sont plus prononcées que celles relevées dans un plasma généré à 0,8 mbar (figure III.8 b). Comme nous l'avons déjà présenté plus haut, plus le vide dans l'enceinte est élevé, plus la fragmentation de la molécule du

précurseur est accentuée à cause d'une réduction de la concentration des molécules et ainsi de moins de chocs entre les espèces, minimisant par conséquent leur perte d'énergie suite aux chocs et les rendant plus efficace dans les processus d'ionisation et/ou de fragmentation des molécules de HMDSO. L'augmentation de la pression à 0,8 mbar conduit à une dissociation plus faible des molécules de HMDSO. Nous avons remarqué par ailleurs l'apparition pour cette valeur de pression d'un nuage de poudres dans la décharge plasma indiquant la formation de nanoparticules.

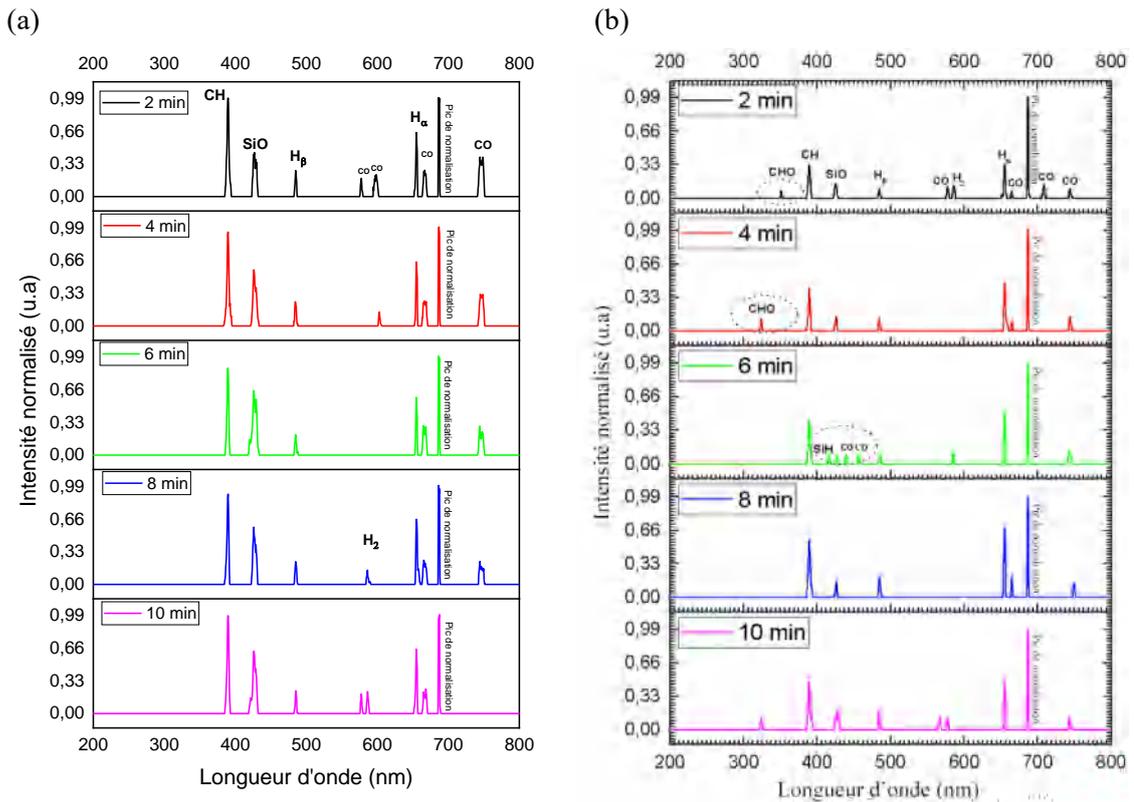


Figure III.8: *Spectres d'émission optique de décharge plasma HMDSO obtenus à une pression de (a) 0,2 mbar et (b) 0,8 mbar, respectivement et montrant les pics les plus intenses*

La figure III.9 montre que pour une décharge plasma générée à une pression de 0,2 mbar avec une puissance de 26 W, conditions plasmas pour lesquelles nous n'avons pas observé de formation de poudres dans le plasma, l'intensité du pic d'émission de SiO (situé à 424 nm) augmente lorsque le temps de dépôt augmente, pour presque se stabiliser au-delà d'environ 350 secondes.

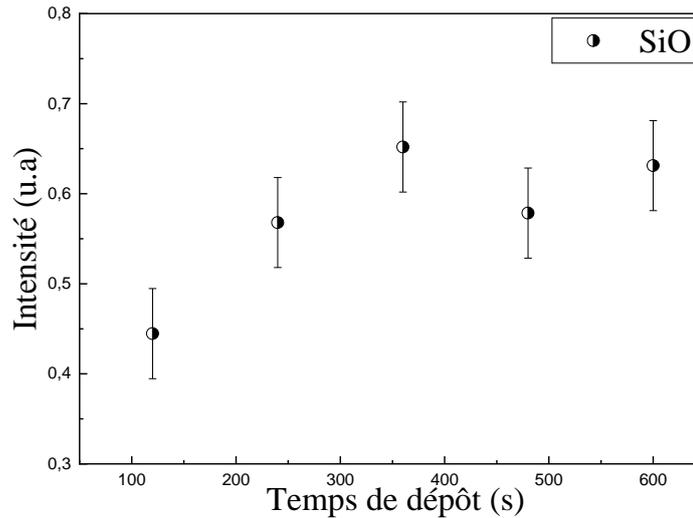


Figure III.9: Evolution temporelle de l'intensité du pic d'émission de l'espèce SiO dans un plasma non poudreux créé à une pression de 0,2 mbar (puissance de la décharge : 26 W).

Ce comportement de l'évolution temporelle de l'intensité du pic relatif à l'émission de l'espèce SiH est différent de celui que nous avons observé pour l'intensité du pic d'émission de l'espèce SiO enregistré dans un plasma poudreux. En effet, comme le montre la figure III.10 relatives à un plasma créé à une pression de 0,8 mbar et une puissance de décharge de 26 W (plasma poudreux), nous observons dans le domaine temporel 0-10 min une augmentation dans un premier temps de l'intensité du pic de SiO, suivie d'une diminution de cette intensité puis d'un autre cycle d'augmentation lorsque la durée du dépôt augmente. Cette évolution du pic d'intensité d'émission de SiO est à l'opposé de celle enregistrée pour le pic d'émission de SiH où nous avons enregistré une faible valeur quasi-constante pour les premiers temps de dépôt jusqu'à environ 250 s, puis une augmentation significative est observée vers 360 s, suivie d'une forte diminution jusqu'à 500s. Alors, on peut lier l'apparition de ces espèces à leurs formations

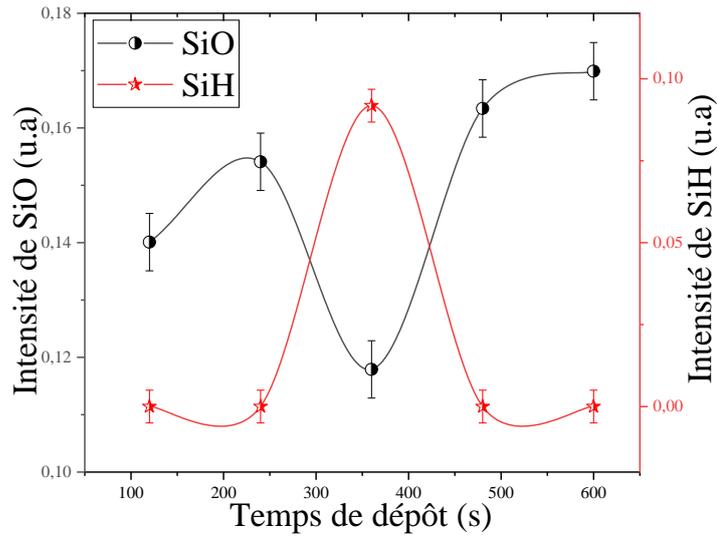


Figure III.10: Evolution temporelle des pics d'intensité d'émission des espèces SiO et SiH dans un plasma poudreux créé à une pression de 0,8 mbar et une puissance de 26 W

Cette alternance entre les intensités des pics d'émission de SiO et de SiH qui est également retrouvée pour l'évolution temporelle des intensités des pics d'émission $H\beta$ et SiH (Figure III.11) et notamment l'apparition avec une quantité assez significative de l'espèce SiH, semblent constituer une signature de la formation des poudres dans le plasma.

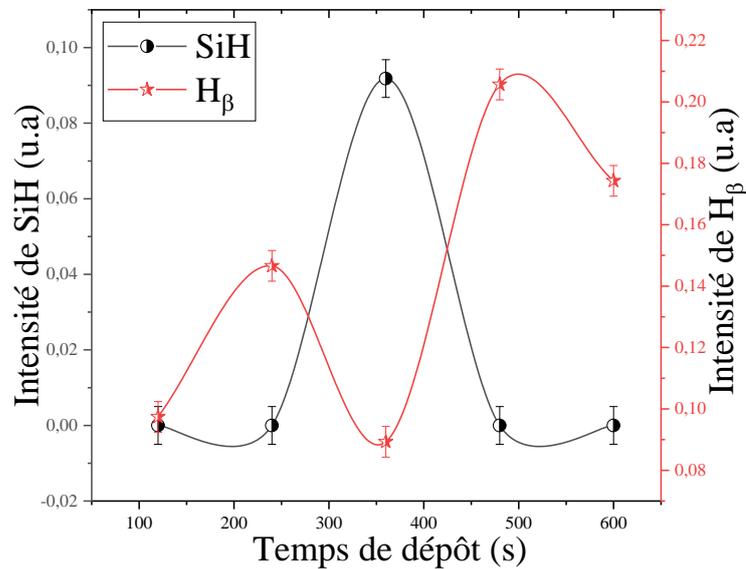


Figure III.11: Variation en fonction du temps de dépôt des intensités des espèces SiH et $H\beta$ dans un plasma poudreux généré à une pression de 0.8 mbar et une puissance de 26 W.

La figure III.12 montre l'explication probable liée à la présence de nouvelles espèces en même temps que la formation des poudres. Comme pour les surfaces des couches minces en cours de croissance, la surface des poudres interagit également avec les espèces du plasma lors de la décharge. Ce comportement améliore à la fois les processus de dépôt et favorise la

formation de nouvelles espèces telles que SiH, OH, CHO et CO. Ces espèces peuvent exister même dans des conditions où les poudres n'ont pas été observées, mais leurs intensités sont très faibles pour être détectables avec les moyens expérimentaux dont nous disposons. La présence des poudres améliore leurs intensités, de sorte que leur présence révélée par l'analyse SEO pourrait être le résultat de leurs réactions avec les poudres.

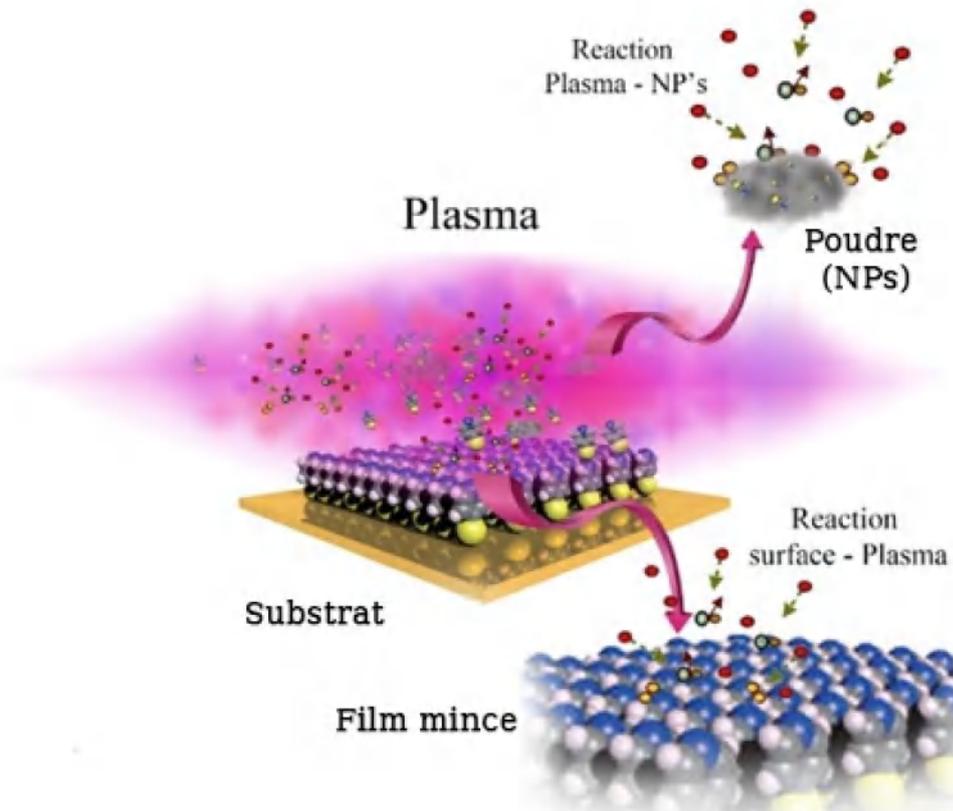


Figure III.12: Description graphique des réactions entre plasma-surface et plasma-poudre.

L'évolution temporelle des intensités des pics d'émission des espèces SiO, SiH et H β constatée pour les plasmas poudreux (cas pour pression de 0.8 mbar et une puissance de 26 W), pourrait être expliquée par une croissance des poudres qui restent en suspension dans le plasma durant la première étape (jusqu'à environ 250s dans notre cas). Une fois que leur poids soit suffisamment important et qu'elles deviennent assez lourdes, elles tombent par gravité sur le substrat modifiant par conséquent la composition de la phase gaz du plasma. Un autre cycle de croissance de poudres reprend juste après (dans notre cas au-delà de 360 s) et nous retrouvons alors le comportement de l'intensité des pics d'émission des espèces SiO et SiH caractérisant la première étape. Bien que cette hypothèse soit plausible à notre sens, elle reste cependant difficile à vérifier avec les moyens expérimentaux dont nous disposons, les poudres ont une structure solide et il n'est pas possible de les détecter par spectroscopie d'émission optique.

III.3.4. Exploitation du paramètre de Yasuda pour le suivi de l'évolution du comportement des espèces SiH et SiO

Yasuda [32] a proposé un paramètre qui contrôle la croissance de couches minces déposées par plasma froid en partant de monomères comme gaz précurseurs. Ce paramètre qui est égale à W/FM , où W est la puissance de la décharge plasma (en $J.s^{-1}$), F le débit du gaz (en $mol. s^{-1}$) et M (en $kg.mol^{-1}$) le poids moléculaire du monomère utilisé (dans notre cas $M=162,38g/mol$), contrôle la vitesse de dépôt de la couche mince élaborée [32]. Dans notre travail, nous avons exploité ce paramètre pour l'étude de l'évolution des intensités des pics d'émission des espèces SiH et SiO. La figure III.13 montre que l'intensité la plus élevée du pic d'émission de l'espèce SiH est observée pour des valeurs W/FM dans la plage 1,8 - 3,75 $J. kg^{-1}$ alors que l'intensité la plus élevée du pic d'émission de l'espèce SiO est obtenue pour des valeurs W/FM se trouvant dans la plage 8 - 10 $J. kg^{-1}$

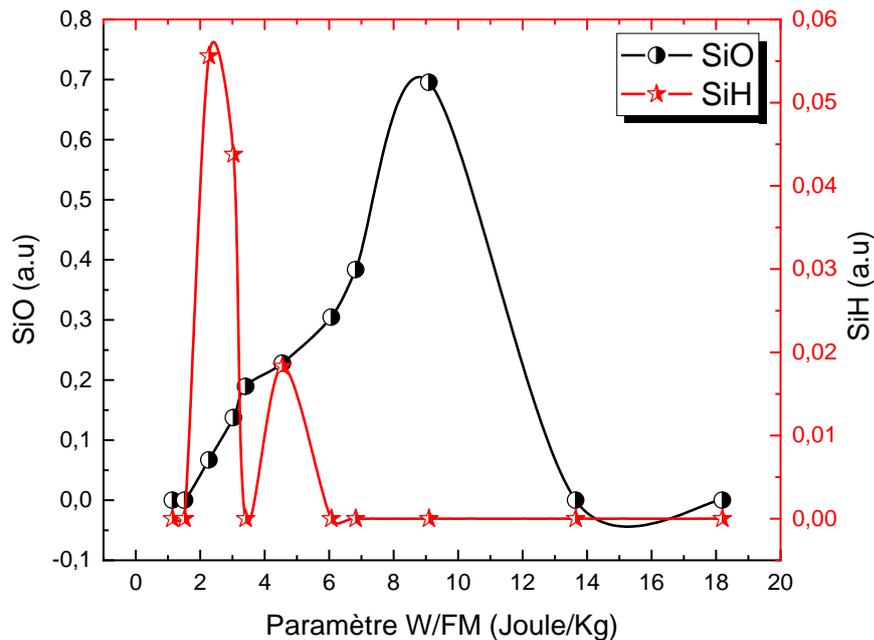


Figure III.13: Evolution des intensités de pic d'émission SiH et SiO en fonction du paramètre W/FM .

Par ailleurs, nous avons remarqué que des échantillons déposés avec une valeur du paramètre W/FM égale à 2,27 $J. kg^{-1}$ montrent la présence de poudres blanches, alors qu'une valeur de 9,09 $J. kg^{-1}$ de ce paramètre conduit à la formation de poudres brunes. Selon Yeh et al. [3], les poudres blanches pourraient être des particules de SiO_2 et les poudres brunes pourraient être des particules de monoxyde de silicium (SiO) ou de silicium (Si). Sur la figure

III.14 nous avons rapporté les images MEB de couches minces déposées avec un paramètre de contrôle W/FM de 2,27 J.kg⁻¹ (Figure III.14a) correspondant au maximum d'intensité du pic d'émission de SiH et avec un paramètre de contrôle W/ FM de 9,09 J.kg⁻¹ (Figure III.14b) correspondant au maximum d'intensité du pic d'émission de SiO.

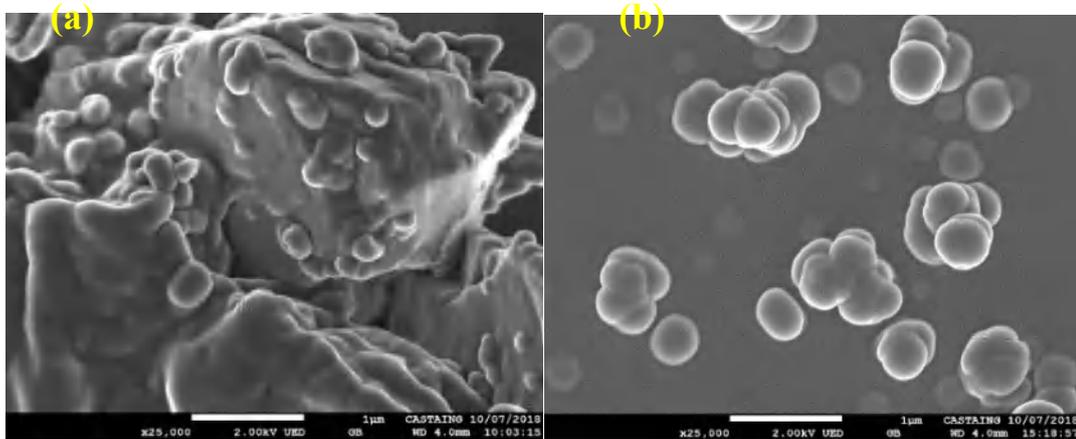


Figure III.14 Images MEB des couches minces déposées pour un paramètre de contrôle : (a) W/FM = 2,27 J.kg⁻¹ (lorsque SiH est à son maximum), (b) W/FM = 9,09 J.kg⁻¹ (lorsque SiO est à son maximum).

Ces images MEB sont proches de celles trouvées par les travaux de Hossain et al [33]. On peut supposer qu'avec la présence d'importantes nanoparticules de taille de coagulation, la probabilité de réaction de sa surface avec les espèces plasmatiques augmente.

III.4. Diagnostic de la phase gazeuse à partir du signal électrique de la décharge plasma

L'utilisation d'une adaptation d'impédance facilite la formation du plasma, assure un transfert de puissance efficace et compense les variations en temps réel de l'impédance lorsque la composition du gaz dans le plasma change [34]. Le générateur que nous avons réalisé et utilisé dans ce travail génère la puissance électrique indispensable à la création du plasma tout en s'adaptant à la composition du plasma en faisant varier la fréquence des impulsions à travers une limitation de courant.

III.4.1. Signal électrique de la décharge plasma dans des vapeurs de HMDSO

Le signal électrique de notre décharge plasma est composé de deux types de signaux, un signal impulsionnel et un signal sinusoïdal. La figure III.15 montre le signal de type sinusoïdal pulsé délivré par notre générateur et un signal de trame d'impulsion théorique. Nous observons deux types de fréquences, la fréquence d'impulsions qui est considérée comme la fréquence d'enveloppe (représentée par un tracé discontinu) et la fréquence de signal sinusoïdal

(représentée par un tracé continu).

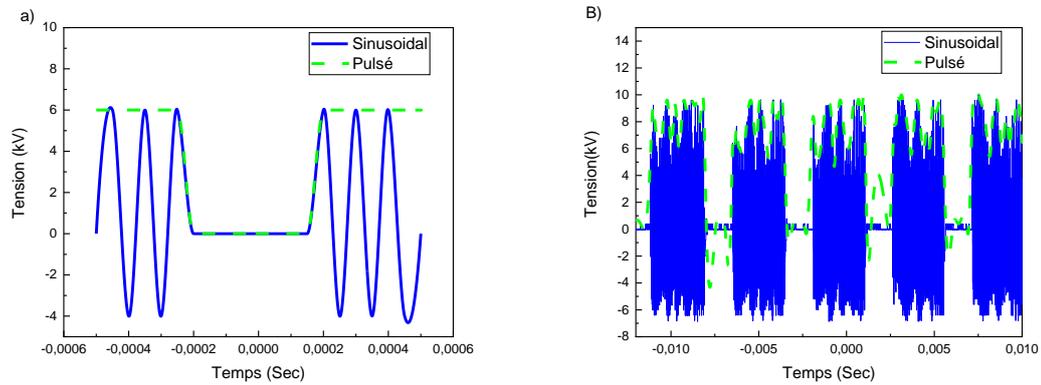


Figure III.15: Forme du signal sinusoïdal pulsé théorique (a) et du signal sinusoïdal pulsé expérimental (b).

III.4.2. Relation entre la fréquence des impulsions et l'impédance du plasma

Le circuit équivalent typique qui décrit la décharge plasma à basse fréquence est indiqué sur la figure III.16 [35]. Où (Rb) Le mouvement électronique de la masse de plasma (Bulkplasma), (Rsp), (Csp) et (Dsp) mouvement ionique, courant de déplacement et électron de conduction, respectivement pour la gaine à l'électrode de puissance. (Rsg),(Csg) et (Dsg) pour la gaine à l'électrode de mise à la terre.

L'impédance du plasma est donnée par l'équation III.1 [36]. Elle indique que le plasma n'est représenté que par une résistance lorsque la fréquence est petite :

$$z = \frac{1}{j\omega C_p + \frac{1}{j\omega L_p + R_p}}, \text{ Si } \omega \text{ est petit } \Rightarrow z = R_p \quad (\text{III.1})$$

où : ω est la pulsation du signal, C_p : capacité de vide, L_p : inductance de plasma, R_p : résistance de plasma.

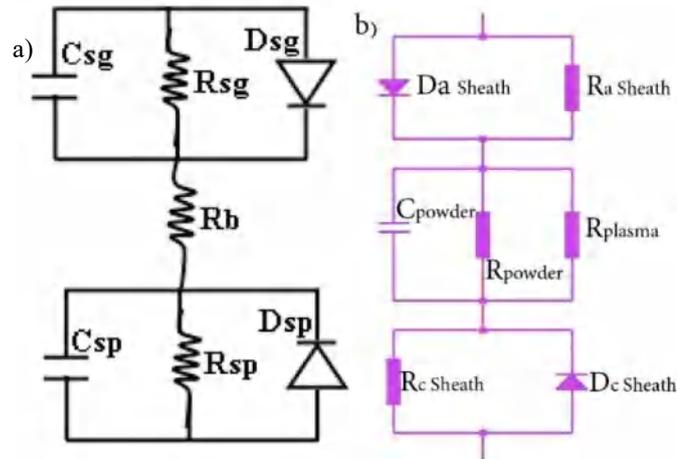


Figure III.16: (a) Circuit équivalent typique pour PECVD à basse fréquence [35]. (b) Circuit équivalent typique du PECVD à basse fréquence dans la présence des poudres.

La couche mince déposée est représentée par un circuit RC parallèle. La fréquence de résonance f_r d'un tel circuit s'écrit :

$$f_r = \frac{1}{2\pi RC} \quad (\text{III.2})$$

On note ici que la fréquence de résonance influe sur la fréquence des impulsions. L'augmentation de la fréquence des impulsions à haute puissance s'explique par la diminution de l'impédance due au taux de fragmentation élevé de la molécule du précurseur alors que la diminution de la fréquence des impulsions diminue à faible puissance en raison de la faible dissociation des précurseurs et ainsi d'une augmentation de l'impédance du plasma.

La décharge semble plus résistive, les espèces primaires des poudres ont des propriétés ioniques négatives car elles doivent être chargées pour s'accumuler [37]. Cette propriété implique l'utilisation d'une impédance des poudres parallèle à l'impédance du plasma. La figure III.16(b), schématise le circuit équivalent de la décharge de plasma poudreuse à basse pression.

Nous avons reporté sur la figure III.17 l'évolution de la fréquence d'impulsion et de la fréquence du signal en fonction du temps de dépôt. La fréquence du signal est constante ($f_s=33$ kHz) alors que la fréquence des impulsions mesurée (f_{imp}) varie en fonction des paramètres de dépôts (temps de dépôt et puissance). A haute puissance (26 watts), f_{imp} augmente avec le temps de dépôt et à faible puissance (6,5 W) elle diminue

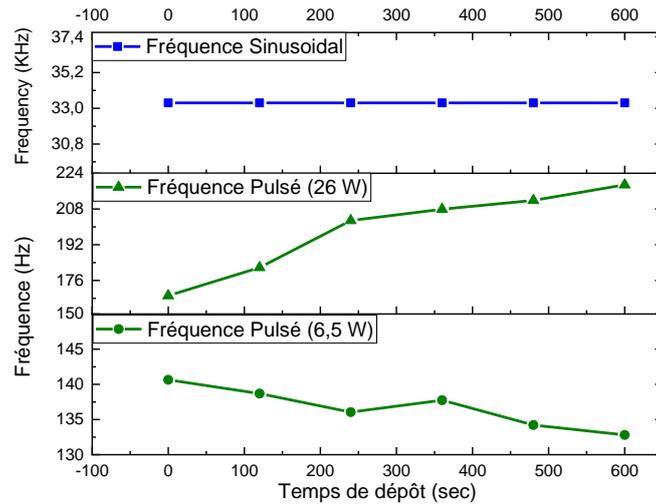
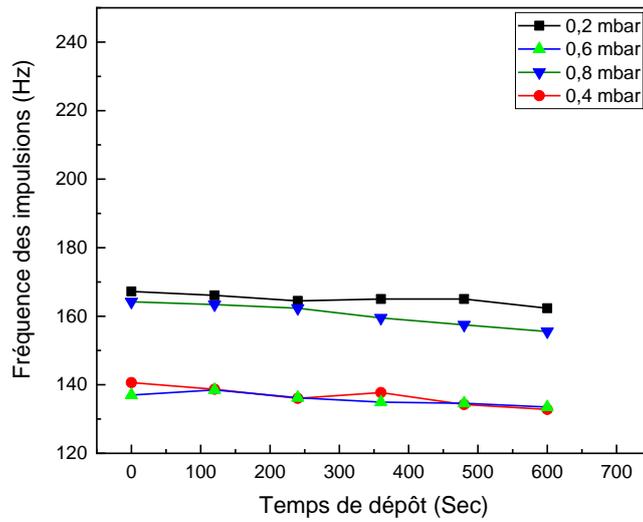


Figure III.17: *variation de la fréquence d'impulsion pendant le dépôt des films minces (0,8 mbar, 10 min)*

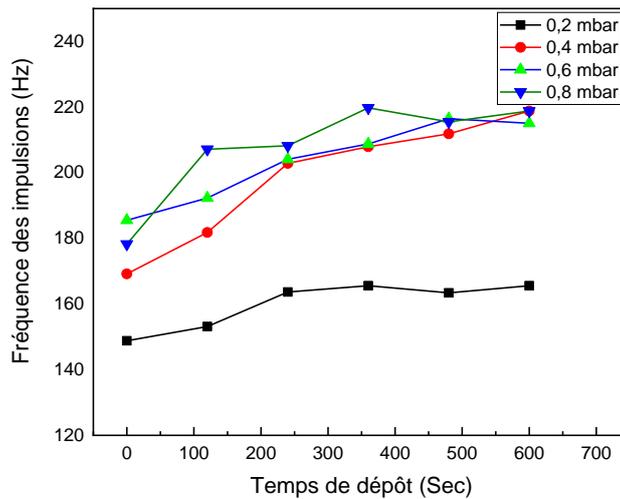
Durant le processus de dépôt, l'impédance du plasma varie en fonction du temps et ce, à cause de l'existence de particules avec un comportement résistif ou capacitif dans la phase gazeuse. Si l'impédance augmente, la fréquence des impulsions diminue et si au contraire elle diminue, la fréquence des impulsions augmente. Ce comportement peut être considéré comme un indicateur de la formation des poudres dans la phase gazeuse.

III.4.3. Détermination des conditions de la formation des poudres

La figure III.18a montre que la fréquence des impulsions à 6,5 W est constante pendant la décharge plasma et varie avec l'augmentation de la pression dans la chambre de dépôt. L'augmentation de la pression dans l'enceinte de dépôt en gardant constante la puissance de décharge, diminue la dissociation dans le plasma et conduit par conséquent à des valeurs d'impédance élevées provoquant une faible fréquence d'impulsion. Cependant, à 26 watts la fréquence des impulsions passe de 175 à 220 Hz, au-delà d'une pression de 0,4 mbar (Figure III.18b). Le décalage de la fréquence des impulsions vers une valeur d'environ 220 Hz est observé pour toutes les conditions où un nuage de poudres est observé (les résultats SEM dans la section de caractérisation des poudres sont en corrélation avec cette observation). Par conséquent, nous pouvons suggérer que la variation de la valeur de la fréquence des impulsions est en relation avec le processus de croissance des poudres dans le plasma et peut être utilisée comme indicateur de leur formation dans la phase gazeuse.



(a)



(b)

Figure III.18: Evolution temporelle de la fréquence des impulsions f_{imp} pour différentes valeurs de la pression dans l'enceinte et une puissance de décharge de 6,5 watts (a) et 26 watts (b).

Les résultats de la figure III.19 représentent l'évolution de la fréquence des impulsions pour différentes pressions et puissances appliquées.

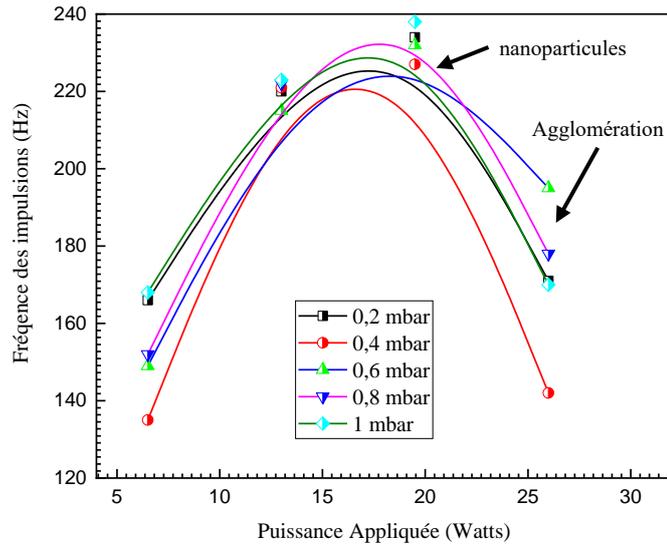


Figure III.19: Variation de la fréquence d'impulsion pour différentes pressions et puissances appliquées

La figure III.20 montre la variation de l'état bas d'impulsion (T_{off}) du plasma lors du dépôt du film en fonction de la puissance de la décharge plasma. On remarque que l'influence des paramètres du plasma sur le signal d'impulsion apparaît également sur le temps d'arrêt du plasma. Pour une puissance appliquée de 6,5 W et à une pression de 0,2 mbar, T_{off} est d'environ 4,5 ms. Il est de 5,5 ms lorsque la pression est égale à 0,4 mbar. Pour une puissance appliquée de 26 W, la valeur de T_{off} est égale à environ 1,3 ms pour une pression dans l'enceinte de 0,2 mbar et atteint 1,4 ms lorsque celle-ci est égale à 0,4 mbar.

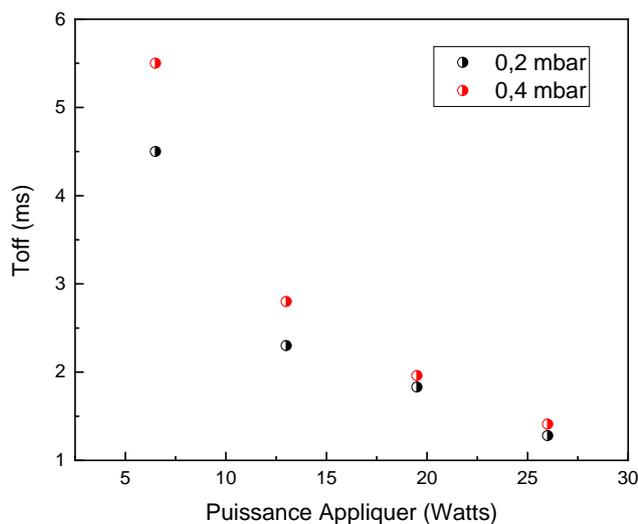


Figure III.20: Variation du temps d'arrêt du plasma (T_{off}) en fonction de puissance de décharge pour différentes pressions de HMDSO dans l'enceinte plasma.

III.5. Cinétique de croissance et caractéristiques des poudres déposées par plasma basse fréquence à partir de vapeurs de HMDSO

III.5.1. Cinétique de croissance des poudres

Dans cette partie, nous avons identifié les phases essentielles du mécanisme de croissance. L'étude typique de ce genre de mécanisme nécessite généralement l'utilisation d'un spectromètre de masse moderne [38]. L'analyse des spectres de masse pour les ions positifs, les ions négatifs et les particules neutres, révèlent les étapes de formation des poudres dans une échelle nanométrique ainsi que la contribution de ces espèces dans chaque étape ou phase. Comme nous ne disposons d'un tel équipement, nous nous sommes contentés d'identifier les phases principales formant la surface par observation MEB, sans malheureusement donner des informations précises sur chaque phase de croissance. Ces phases sont les suivantes :

III.5.1.1. Phase de croissance de nanoparticules

La fragmentation de la molécule de HMDSO suite aux collisions avec les espèces présentes dans la décharge plasma et l'interaction de ces espèces avec des fragments de la molécule et/ou l'interaction de certains fragments entre eux conduit à la croissance de nanoparticules. Cette croissance dépend de divers paramètres comme la nature des espèces présentes dans la phase gazeuse, leur densité ou pression partielle, leur réactivité chimique, leur énergie ou température et le temps de leur présence. Dans nos expériences, nous avons déposé des nanoparticules de différentes tailles variant d'environ 50 à 500 nm comme ceci est représenté sur la photo de la figure III.21 et ce, en fonction des conditions plasmas utilisées.

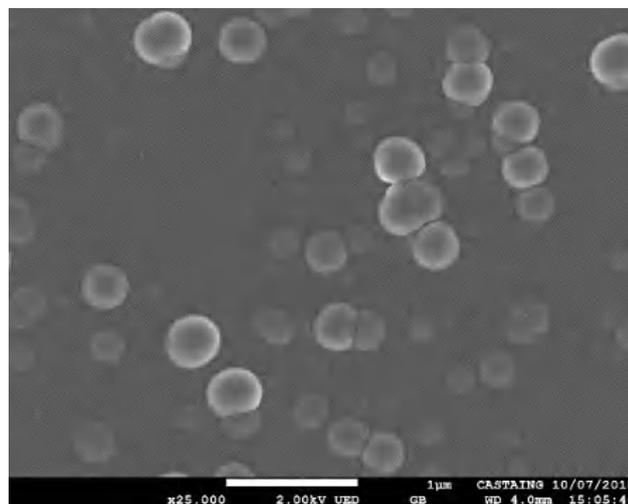


Figure III.21: Photo de nanoparticules formées par plasma à partir de vapeurs de HMDSO (Condition de dépôt : Puissance 13 W, pression 0.2mbar)

III.5.1.2. Phase des clusters :

Les clusters sont formés de l'agglomération de plusieurs nanoparticules entre elles. Les nanoparticules réagissent comme des particules solides et les clusters augmentent de tailles soit en coagulant avec d'autres nanoparticules ou par un processus de collage. La taille des clusters dans la figure III.22 se situe entre 1 et 4 μm .



Figure III.22: Photo montrant la phase de formation de divers clusters par plasma à partir de vapeurs de vapeurs de HMDSO. Condition de dépôt : Puissance 19 W, pression 0.4 mbar)

III.5.1.3. Phase d'accrétion

Généralement, lorsque le cycle de création des nanoparticules commence, il sera très facile de créer plus de nanoparticules et avec plus de coagulations, on obtient une accumulation des particules (Figure III.23). Ce mode est connu sous le nom « Quenching Mode » qui est décrit comme une concentration élevée des particules.

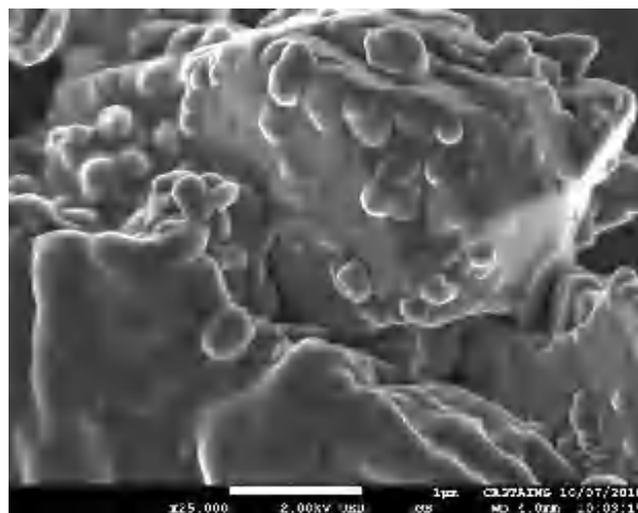


Figure III.23: Photo montrant une phase d'accrétion ou « Quenching Mode » dans les dépôts par plasma à partir de vapeurs de vapeurs de HMDSO. (Puissance 26 W, Pression 0.8 mbar)

III.5.2. Influence de la puissance plasma sur la taille des NPs

Une analyse des images MEB a été effectuée pour étudier l'effet de la puissance sur la

taille des NPs et la morphologie du revêtement résultant. Les images obtenues sont montrées dans la Figure III.24. Il apparaît que les NPs déposées en utilisant différentes valeurs de puissance de décharge plasma ont des tailles différentes. Ainsi, la taille des nanoparticules est plus grande lorsque les dépôts ont été élaborés en utilisant de faibles valeurs de la puissance injectée au plasma (Figure III .24a) et plus petite lorsque cette puissance est plus élevée (Figure III.24b). Cette différence dans la taille des nanoparticules peut être liée à la variation des densités électroniques. En d'autres termes, des densités électroniques plus élevées conduisent à une dissociation totale des molécules, surtout pour les faibles valeurs de débits et/ou de pression dans l'enceinte, induisant la formation de plus petites espèces. La phase d'accrétion apparaît lorsque le cycle de création des NPs commence et que la concentration des particules est suffisamment élevée.

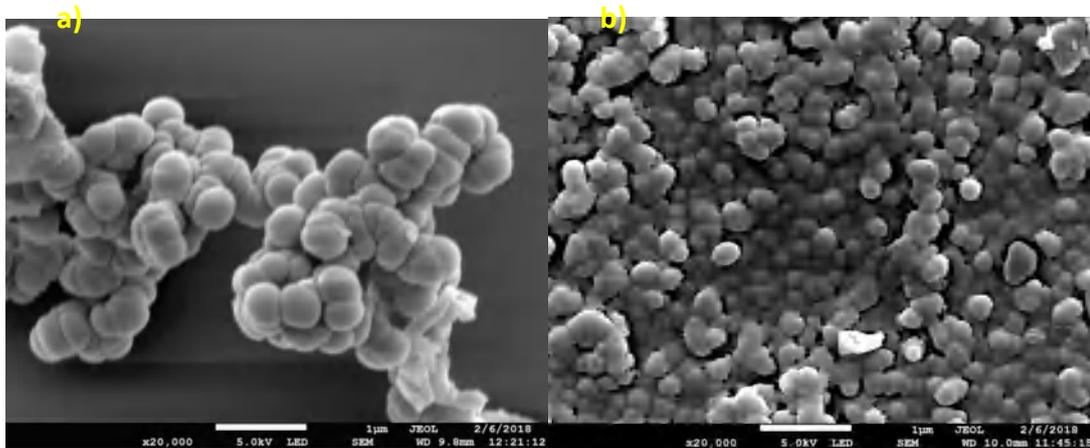


Figure III.24: Morphologie des NPs pour différentes valeurs de puissance de décharge plasma :(a) 19 watts et pression 0.4 mbar, (b) 26 watts et pression 0.8 mbar

III.5.3. Analyse de la composition des poudres

L'étude de la composition des poudres produites par plasma à partir de vapeurs de HMDSO a été faite par spectroscopie FTIR en analysant le dépôt élaboré sur des substrats en silicium résistif. Les résultats de cette étude restent entachés d'une certaine erreur liée au fait que le dépôt analysé n'est pas formé uniquement de poudres. Ces dernières sont en réalité immergées dans une matrice plus compacte formant la couche mince. Cependant, comme la taille des clusters de nanoparticules (de l'ordre du micron comme l'ont montré les observations MEB) est beaucoup plus importante que l'épaisseur de la couche mince (quelques dizaines de nanomètres), les caractéristiques des clusters seront probablement prédominantes. Malheureusement le spot du faisceau IR n'étant pas fin (quelques mm de diamètre), il est impossible avec nos moyens expérimentaux de séparer la contribution des poudres de celle de la matrice formée de la couche mince homogène.

La figure III.26 montre le spectre FTIR obtenu sur un dépôt relativement homogène. Il est similaire en grande partie aux spectres infrarouges publiés dans la littérature pour les couches minces déposées par plasma à partir de vapeurs de HMDSO [6, 39-45]. Une large bande entre 950 et 1250 cm^{-1} correspondant au mode « asymmetric stretching » de Si-O-Si avec un maximum à 1034 cm^{-1} domine le spectre. La présence de plusieurs autres bandes comme la vibration symétrique de Si-(CH₃)_x à 1267 cm^{-1} et Si-C à 850 cm^{-1} est également retrouvée. Comme selon Sergei et al [46], le dioxyde de silicium amorphe ne contient que trois bandes de Si-O-Si (450 cm^{-1} rocking, 800 cm^{-1} Bending et 1075 cm^{-1} asymmetrical stretching), le film mince de nanoparticules que nous avons élaborés est loin d'être constitué de ce type de matériau mais plutôt d'un matériau plus complexe, de type SiO_xC_y:H.

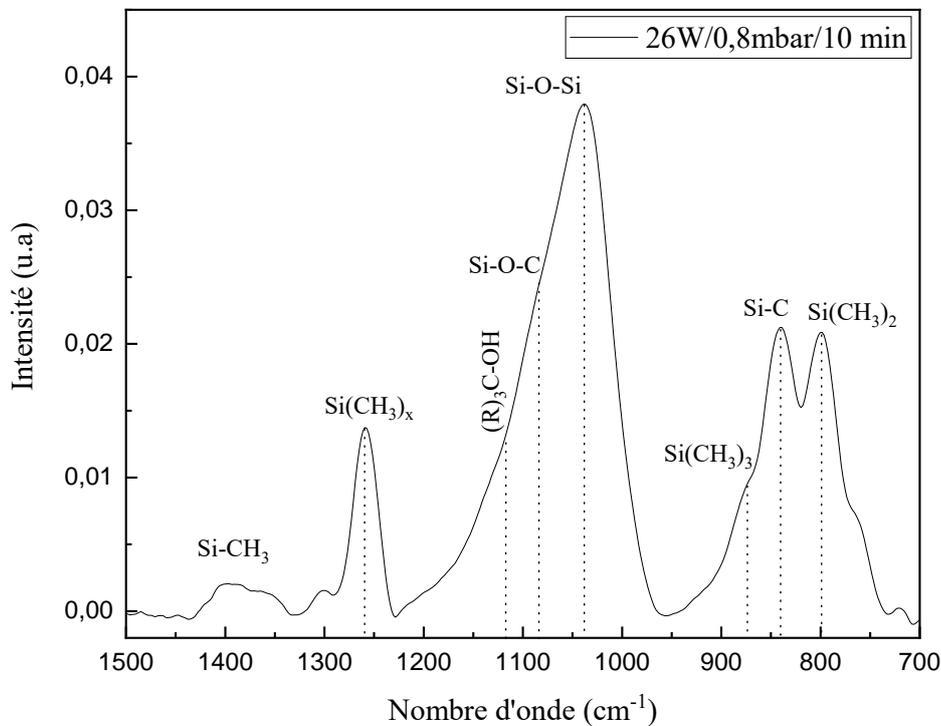


Figure III.25: Spectre FTIR des NPs immergées dans une matrice déposée en même temps que les nanoparticules par plasma BF à partir des vapeurs de HMDSO (Condition : 26W/0.8mbar/10min)

Pour une analyse plus fine de la composition des nanoparticules que nous avons élaborées par plasma BF à partir de vapeurs de HMDSO, nous avons utilisé la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) qui permet de déterminer la concentration des éléments chimiques rentrant dans la composition d'un matériau. En effet, la sonde électronique (faisceau des électrons primaires) utilisée par cette technique de microanalyse étant de très faible diamètre, elle permet de se focaliser uniquement sur un amas de nanoparticules sans toucher la matrice dans laquelle elles sont immergées. Cependant, cette technique de microanalyse ne

permet pas de détecter des éléments de poids atomique plus faible que celui de l'atome de Bore.

Nous avons reporté sur la figure III.26 et III.27 les spectres EDX obtenus sur une région du dépôt sans nanoparticules et sur une région formée uniquement de nanoparticules définies sur les photos MEB associées et ce pour un échantillon contenant un agrégat de clusters contenant des clusters de différentes tailles et composés de nanoparticules moins denses.

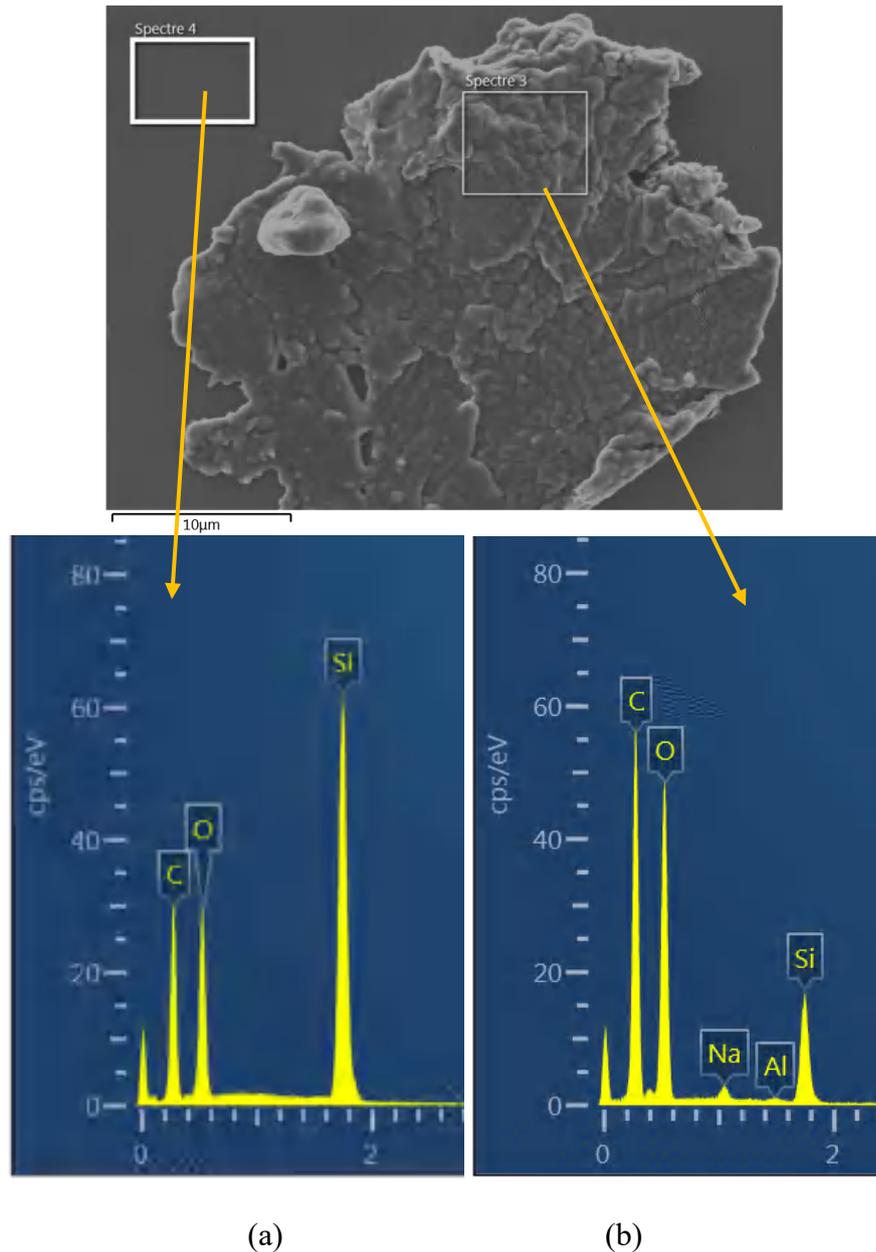


Figure III.26 : Image MEB d'un échantillon contenant un cluster de nanoparticules denses avec les spectres EDX (a) d'une zone sans nanoparticules (b) et d'une zone dans le cluster de nanoparticules. (Condition de dépôt ; 26 W/0.6 mbar/10 min)

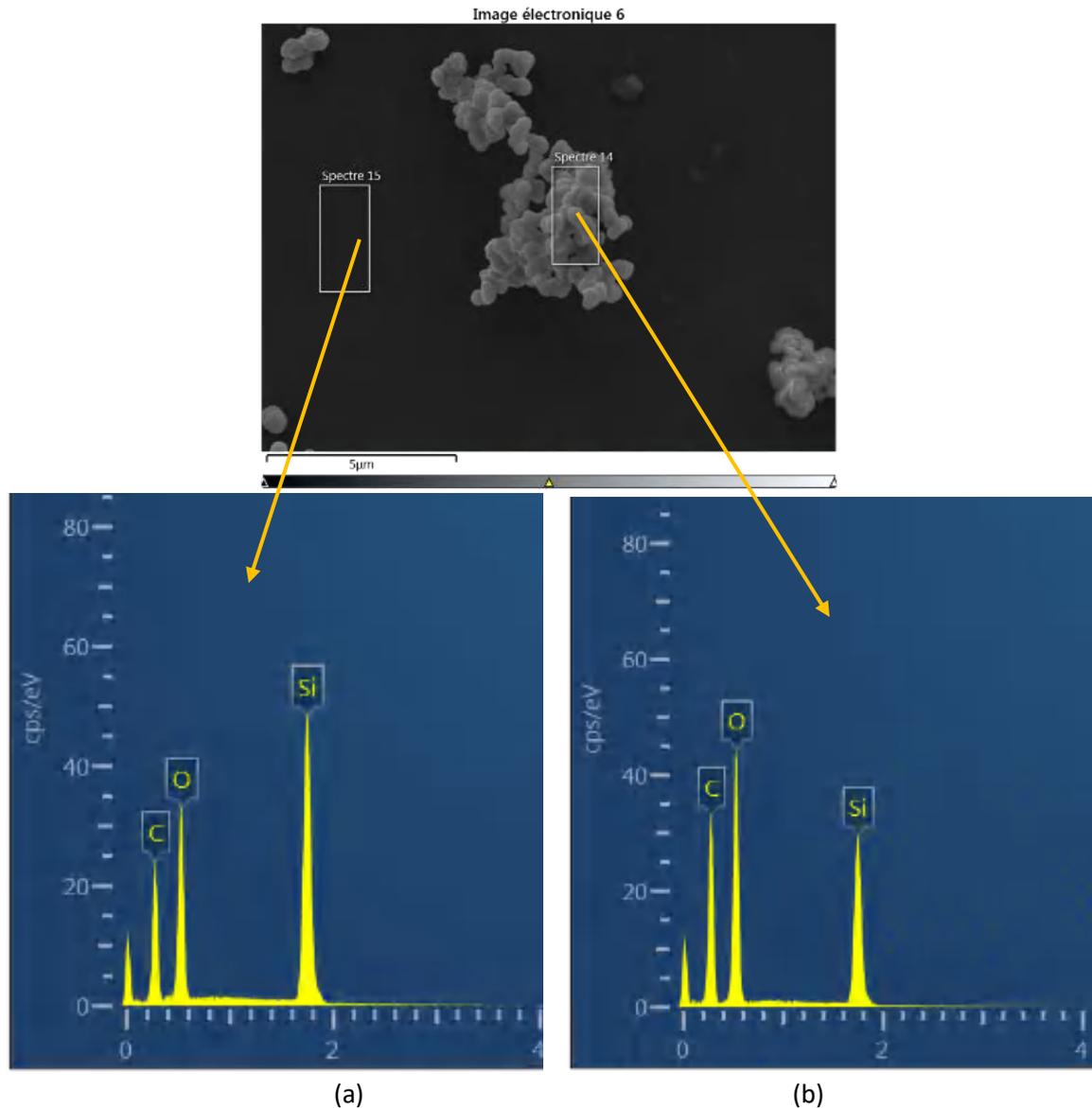


Figure III.27: Image MEB d'un échantillon contenant des clusters de nanoparticules de faible densité avec les spectres EDX (a) d'une zone sans nanoparticules (b) et d'une zone du cluster de nanoparticules (Condition de plasma 26 W/0.4 mbar/10 min)

En ce qui concerne la concentration du carbone, il apparaît clairement que dans l'agrégat de clusters (Figure III.26) elle est plus importante que tous les autres éléments. Ceci peut expliquer par la composition du monomère HMDSO).

Il apparaît que la région ne contenant pas de nanoparticules est composée en majorité de silicium, d'oxygène et de carbone, le silicium constituant la plus grande proportion et le carbone la plus faible (l'hydrogène ne pouvant être détecté par cette analyse). Comme dans cette région l'épaisseur de la couche mince est relativement faible, une partie du silicium détecté proviendrait certainement du substrat en silicium.

Dans la région constituée d'un amas de nanoparticules déposées, l'analyse par EDX révèle que ces dernières sont également composées de silicium, de carbone et d'oxygène avec pour certains échantillons la présence de traces d'impuretés (Al et Na) introduits certainement lors de leur manipulation.

En comparaison avec les résultats obtenus dans la zone sans nanoparticules, la concentration d'oxygène dans la zone avec nanoparticules est beaucoup plus grande que celle du silicium. Dans la zone avec des nanoparticules denses (Figure III.26), l'intensité du pic d'oxygène est trois fois plus intense que celle du silicium et légèrement inférieure à celle du carbone. Elle n'est que 30% plus intense que celle du silicium et du carbone dans la zone avec des nanoparticules moins denses (Figure III.27).

Cette différence entre les résultats des deux échantillons peut s'expliquer par le fait que dans le deuxième échantillon (nanoparticules moins denses), le faisceau électronique du MEB peut passer à travers les nanoparticules et/ou clusters pour analyser la surface homogène et ainsi trouver plus d'atomes de silicium provenant du substrat.

Les résultats des analyses EDX suggèrent que les nanoparticules contiennent une phase de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}$ proche de celle constituant les couches minces homogènes du fait que les nanoparticules et la couche mince sont issues du même précurseur, avec néanmoins une valeur de x et y plus importantes pour la phase composant les nanoparticules.

III.6. Effet des poudres sur les propriétés de surface des couches minces élaborées

La rugosité de la surface d'un matériau est un paramètre très important et les informations obtenues à partir de sa caractérisation permettent de connaître l'efficacité du matériau dans divers domaines d'applications. Dans cette partie de notre étude, nous allons déterminer l'effet des poudres sur la rugosité des couches minces élaborées par plasma BF en partant de vapeurs de HMDSO. Pour cela, nous avons utilisé la microscopie à force atomique (AFM).

Nous avons effectué les analyses de rugosité sur deux types d'échantillons, un sans poudres et l'autre avec formation de poudres. Sur la figure III.28 nous avons reporté la morphologie de la surface d'un dépôt élaboré pendant une durée de 10 min sous une pression de 0,2 mbar, en utilisant une puissance de 26 watts (Figure III.28a) ainsi que sa texture avec

l'ondulation et la rugosité (Figure III.28b). La mesure de l'ondulation a été faite sur une longueur de 1 μm . Elle révèle que notre surface est quasi uniforme sans écart ou comportement de type montagne. La valeur maximale enregistrée pour la texture de la surface se situe aux alentours de 1.6 nm.

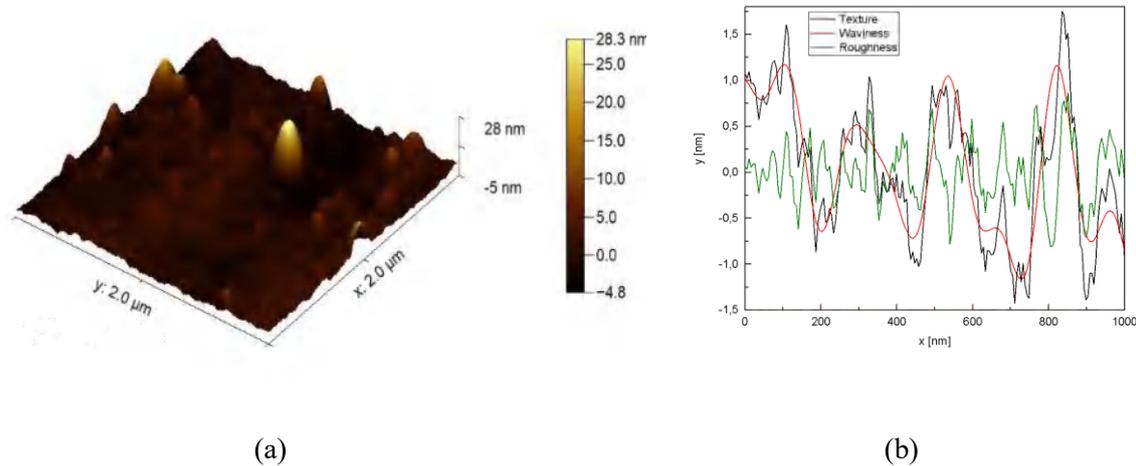


Figure III.28: Image AFM montrant une faible rugosité et ondulation de la surface de la couche mince sans poudres déposée à partir d'HMDSO (26 Watts/0,2 mbar/10 min)

Dans le tableau III.2, nous avons calculé les paramètres principaux de rugosité et d'ondulation de cet échantillon.

Tableau III.2: Paramètres Principaux de rugosité et d'ondulation de la surface d'un film mince en HMDSO pur, déposé dans ces conditions (26 watts, 0,2 mbar, 10 min)

Rugosité		Ondulation	
Rugosité moyenne (R_a)	0,265 nm	Ondulation moyenne (W_a)	0,617 nm
Rugosité quadratique moyenne (R_q)	0,332 nm	Ondulation quadratique moyenne (W_q)	0,695 nm
Hauteur maximale de la rugosité (R_t)	1.670 nm	Hauteur maximale d' Ondulation ($W_y = W_{max}$)"	2.393 nm

Nous avons représenté sur la figure III.29 l'image AFM où la rugosité a été mesurée et la variation de la rugosité le long de la zone balayée (profils multilignes). Il apparait que les valeurs de la rugosité moyenne et de la rugosité quadratique moyenne ne varient pratiquement pas et reste aux alentours de 0.3 – 0.4 nm dans toute la zone balayée, montrant ainsi une assez bonne homogénéité de la surface du dépôt.

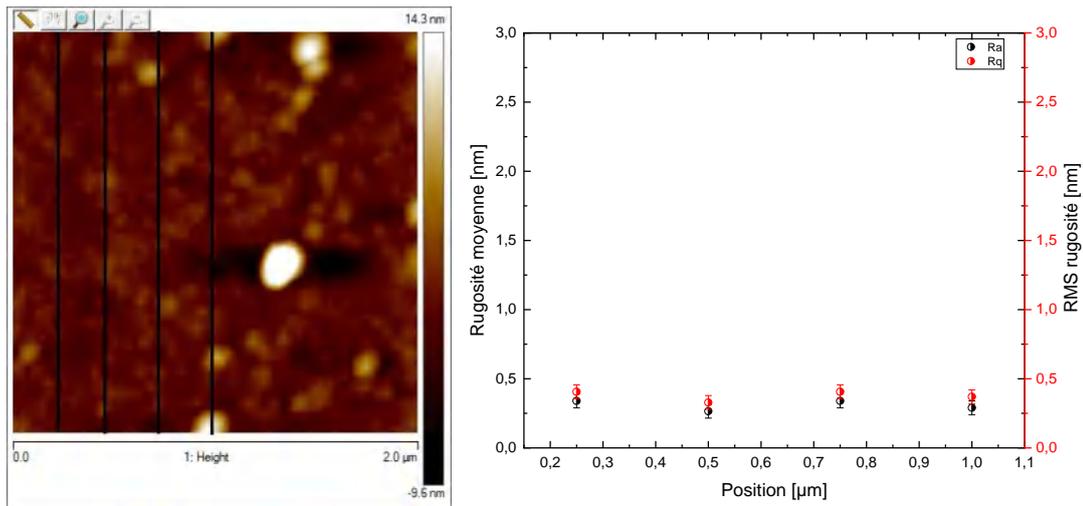


Figure III.29: Image AFM de la zone de mesure de la rugosité (a) et variation de la rugosité le long de la zone balayée sur la surface de la couche mince sans poudres déposée à partir d'HMDSO (26 watts/0,2 mbar/10 min)..

Nous avons reporté sur la figure III.30 l'image AFM montrant la morphologie de la surface d'un dépôt élaboré sous une pression de 0,8 mbar et une puissance de décharge de 26 watts pendant une durée de 10 min. Cet échantillon a été élaboré sous des conditions permettant la formation de poudres.

La surface de cet échantillon est significativement différente de celle de l'échantillon sans poudres. Les ondulations enregistrées montrent clairement que la morphologie de la surface de cet échantillon n'est pas homogène, révélant la présence de poudres. La valeur maximale enregistrée pour la texture de la surface de cet échantillon « poudreux » se situe aux alentours de 80 nm, soit près d'une cinquantaine de fois plus élevée que celle caractérisant l'échantillon non poudreux de la figure III.28.

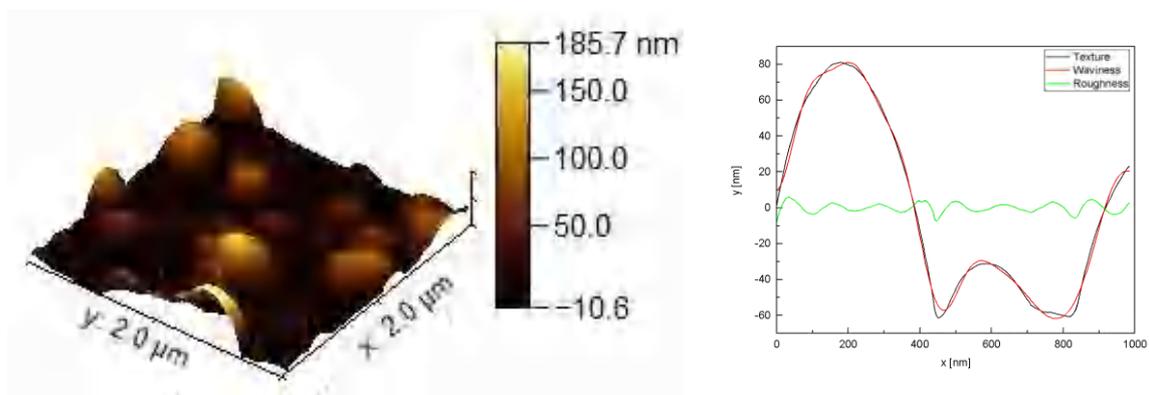


Figure III.30: Image AFM de la surface d'un échantillon poudreux et forme des ondulations enregistrées le long de la zone balayée (conditions de dépôt : 26 Watts/0,8 mbar/10 min)

Les paramètres principaux de la rugosité calculés sont indiqués dans le tableau III.3. Ils

montrent que la rugosité moyenne est près de cinq fois plus élevée que dans le cas d'un dépôt sans poudres élaboré en utilisant la même puissance injectée au plasma.

Tableau III.3: Les paramètres Principaux de rugosité et d'ondulation de la surface d'une couche mince contenant de la poudre d'HMDSO, déposée dans ces conditions (26 watts, 0,8 mbar, 10 min)

Rugosité		Ondulation	
Rugosité moyenne (R_a)	1.447 nm	Ondulation moyenne (W_a)	32.785 nm
Rugosité quadratique moyenne (R_q)	2.034 nm	Ondulation quadratique moyenne (W_q)	38.086 nm
Hauteur maximale de la rugosité (R_t)	15.971 nm	Hauteur maximale d'Ondulation ($W_y = W_{max}$)"	117.657 nm

La figure III.31 représente la variation de la rugosité moyenne sur la surface balayée. Elle se situe dans l'intervalle [1.7 - 2.5] nm, soit plus de 5 fois plus grande que celle caractérisant un dépôt élaboré avec des conditions ne permettant pas le dépôt de poudres.

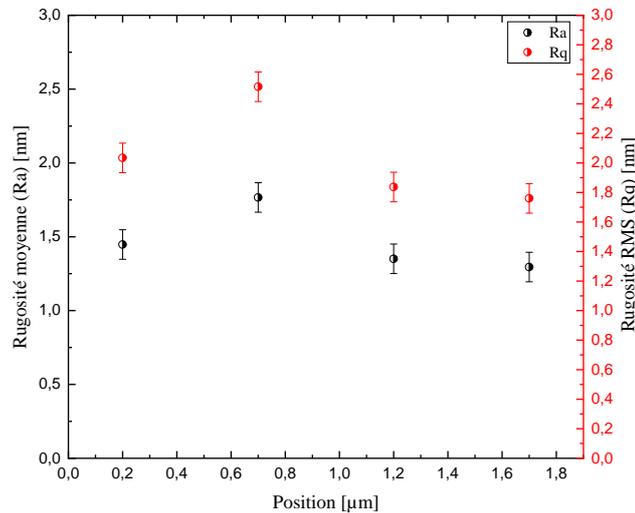


Figure III.31: Variation de la rugosité moyenne pour différentes lignes de profil dans le cas d'une surface d'un dépôt poudreux (conditions de dépôt : 26 Watts/0,8 mbar/10 min)

III.7. Conclusion :

Des poudres ont été élaborées par plasma basse pression et basse fréquence en partant de vapeurs d'hexamethyldisiloxane. Les conditions plasmas permettant le dépôt de poudres ont été déterminées visuellement et à travers le diagnostic de la phase gazeuse par spectroscopie d'émission optique (SEO) et par caractérisation électrique de la décharge plasma. Les observations MEB et AFM ont montré que les dépôts poudreux sont constitués soit de nanoparticules soit de clusters de nanoparticules. Les clusters sont de tailles différentes dispersés aléatoirement sur la surface d'une couche mince plus compacte. La présence de ces poudres affecte d'une manière significative la rugosité de la surface de la couche mince

élaborée. La caractérisation par spectroscopie FTIR et par microanalyse EDX a montré que les couches minces ainsi que les poudres déposées sont de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}$ avec une oxydation plus importante des poudres.

III.8. Références :

- [1] M. GOUJON, "MODELISATION ET CARACTERISATION EXPERIMENTALE D'UN PROCEDE DE DEPOT DE COUCHES MINCES D'OXYDE DE SILICIUM EN PLASMA RADIOFREQUENCE O₂/HMDSO A BASSE PRESSION," INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, 2004.
- [2] F. C.-N. HONG AND C.-J. YAN, "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILICON OXIDE NANOPARTICLES USING AN ATMOSPHERIC DC PLASMA TORCH," ADVANCED POWDER TECHNOLOGY, VOL. 29, NO. 2, PP. 220-229, 2018.
- [3] C. YEH, E. ZHAO, AND H. MA, "AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF COMBUSTION SYNTHESIS OF SILICON DIOXIDE (SiO₂) PARTICLES IN PREMIXED FLAMES," COMBUSTION SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOL. 173, NO. 1, PP. 25-46, 2001.
- [4] C. ROTH, L. KELLER, AND P. R. VON ROHR, "ADJUSTING DISSOLUTION TIME AND FLOWABILITY OF SALICYLIC ACID POWDER IN A TWO STAGE PLASMA PROCESS," SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, VOL. 206, NO. 19-20, PP. 3832-3838, 2012.
- [5] A. SONNENFELD, A. SPILLMANN, C. ARPAGAU, AND P. R. VON ROHR, "FAST PLASMA SURFACE PROCESSING OF POWDERS," IN PROCEEDING OF CONGRESS OF INNOVATION FOR SUSTAINABLE PRODUCTION, BRUGES, 22-25 APRIL 2008 2008.
- [6] I. NOUICER, S. SAHLI, M. KIHIL, Z. ZIARI, A. BELLEL, AND P. RAYNAUD, "SUPERHYDROPHOBIC SURFACE PRODUCED ON POLYIMIDE AND SILICON BY PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION FROM HEXAMETHYLDISILOXANE PRECURSOR," INTERNATIONAL JOURNAL OF NANOTECHNOLOGY, VOL. 12, NO. 8-9, PP. 597-607, 2015.
- [7] K. NISHIDA ET AL., "EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF PLASMA IMPEDANCE IN LINAC4 H⁻ SOURCE," IN AIP CONFERENCE PROCEEDINGS, 2017, VOL. 1869, NO. 1: AIP PUBLISHING LLC, P. 030038.
- [8] M. M. SALEM, J.-F. LOISEAU, AND B. HELD, "IMPEDANCE MATCHING FOR OPTIMIZATION OF POWER TRANSFER IN A CAPACITIVELY EXCITED RF PLASMA REACTOR," THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL-APPLIED PHYSICS, VOL. 3, NO. 1, PP. 91-95, 1998.
- [9] H. CONRADS AND M. SCHMIDT, "PLASMA GENERATION AND PLASMA SOURCES," PLASMA SOURCES SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOL. 9, NO. 4, P. 441, 2000.
- [10] C. J. TESKE AND J. JACOBY, "PULSED LOW FREQUENCY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA GENERATOR AND APPLICATIONS," IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, VOL. 36, NO. 4, PP. 1930-1936, 2008.
- [11] J. STAPLES AND T. SCHENKEL, "HIGH-EFFICIENCY MATCHING NETWORK FOR RF-DRIVEN ION SOURCES," IN PACS2001. PROCEEDINGS OF THE 2001 PARTICLE ACCELERATOR CONFERENCE (CAT. NO. 01CH37268), 2001, VOL. 3: IEEE, PP. 2108-2110.
- [12] Z. CHEN, "IMPEDANCE MATCHING FOR ONE ATMOSPHERE UNIFORM GLOW DISCHARGE PLASMA (OAugDP) REACTORS," IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, VOL. 30, NO. 5, PP. 1922-1930, 2002.
- [13] D. SUDHIR, M. BANDYOPADHYAY, W. KRAUS, A. GAHLAUT, G. BANSAL, AND A. CHAKRABORTY, "ONLINE TUNING OF IMPEDANCE MATCHING CIRCUIT FOR LONG PULSE INDUCTIVELY COUPLED PLASMA SOURCE OPERATION—AN ALTERNATE APPROACH," REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, VOL. 85, NO. 1, P. 013510, 2014.
- [14] J. A. HOPWOOD, "A MICROFABRICATED INDUCTIVELY COUPLED PLASMA GENERATOR," JOURNAL OF MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS, VOL. 9, NO. 3, PP. 309-313, 2000.
- [15] P. DUBREUIL AND D. BELHARET, "PLASMA IMPEDANCE MONITORING FOR REAL TIME ENDPOINT DETECTION OF BULK MATERIALS ETCHED IN ICP TOOL," MICROELECTRONIC ENGINEERING, VOL. 87, NO. 11, PP. 2275-2281, 2010.

- [16] F. IZA AND J. HOPWOOD, "SPLIT-RING RESONATOR MICROPLASMA: MICROWAVE MODEL, PLASMA IMPEDANCE AND POWER EFFICIENCY," *PLASMA SOURCES SCIENCE AND TECHNOLOGY*, VOL. 14, NO. 2, P. 397, 2005.
- [17] P. HOROWITZ, W. HILL, AND I. ROBINSON, *THE ART OF ELECTRONICS*. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS CAMBRIDGE, 1989.
- [18] L. DIXON, "AVERAGE CURRENT MODE CONTROL OF SWITCHING POWER SUPPLIES," IN *UNITRODE POWER SUPPLY DESIGN SEMINAR HANDBOOK*, 1990: UNITRODE CORPORATION, PP. 5.1-5.14.
- [19] O.SEMICONDUCTOR, "LM317 DATASHEET," 2016.
- [20] M. DEWAN, P. MCNALLY, T. PEROVA, AND P. HERBERT, "USE OF PLASMA IMPEDANCE MONITORING FOR THE DETERMINATION OF SF 6 REACTIVE ION ETCH PROCESS END POINTS IN A SiO₂/Si SYSTEM," *MATERIAL RESEARCH INNOVATIONS*, VOL. 5, NO. 2, PP. 107-116, 2001.
- [21] N. BENISSAD, C. BOISSE-LAPORTE, C. VALLÉE, A. GRANIER, AND A. GOULLET, "SILICON DIOXIDE DEPOSITION IN A MICROWAVE PLASMA REACTOR," *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY*, VOL. 116, PP. 868-873, 1999.
- [22] A. GRANIER, M. VERVLOET, K. AUMAILLE, AND C. VALLÉE, "OPTICAL EMISSION SPECTRA OF TEOS AND HMDSO DERIVED PLASMAS USED FOR THIN FILM DEPOSITION," *PLASMA SOURCES SCIENCE AND TECHNOLOGY*, VOL. 12, NO. 1, P. 89, 2003.
- [23] M. QUITZAU, M. WOLTER, V. ZAPOROJTCHEKHO, H. KERSTEN, AND F. FAUPEL, "MODIFICATION OF POLYETHYLENE POWDER WITH AN ORGANIC PRECURSOR IN A SPIRAL CONVEYOR BY HOLLOW CATHODE GLOW DISCHARGE," *THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL D*, VOL. 58, NO. 3, PP. 305-310, 2010.
- [24] O. GABRIEL, S. KIRNER, M. KLICK, B. STANNOWSKI, AND R. SCHLATMANN, "PLASMA MONITORING AND PECVD PROCESS CONTROL IN THIN FILM SILICON-BASED SOLAR CELL MANUFACTURING," *EPJ PHOTOVOLTAICS*, VOL. 5, P. 55202, 2014.
- [25] F. REZAEI ET AL., "INVESTIGATION OF PLASMA-INDUCED CHEMISTRY IN ORGANIC SOLUTIONS FOR ENHANCED ELECTROSPUN PLA NANOFIBERS," *PLASMA PROCESSES AND POLYMERS*, VOL. 15, NO. 6, P. 1700226, 2018.
- [26] A. BURKERT, D. MÜLLER, AND W. PAA, "Si AND SiO₂ DETECTION IN A HMDSO/PROPANE/AIR FLAME USING SPATIALLY RESOLVED OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY (OES)," *JOURNAL OF QUANTITATIVE SPECTROSCOPY AND RADIATIVE TRANSFER*, VOL. 114, PP. 101-108, 2013.
- [27] C. VAUTRIN-UL, C. BOISSE-LAPORTE, N. BENISSAD, A. CHAUSSE, P. LEPRINCE, AND R. MESSINA, "PLASMA-POLYMERIZED COATINGS USING HMDSO PRECURSOR FOR IRON PROTECTION," *PROGRESS IN ORGANIC COATINGS*, VOL. 38, NO. 1, PP. 9-15, 2000.
- [28] Z. BIAN, X. WANG, Y. SUN, AND Q. CHEN, "OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY DIAGNOSTICS OF HMDSO/O₂ MAGNETIZED PLASMA," IN *CHINA ACADEMIC CONFERENCE ON PRINTING & PACKAGING AND MEDIA TECHNOLOGY*, 2016: SPRINGER, PP. 1115-1122.
- [29] G. CHEN, S. CHEN, W. FENG, W. CHEN, AND S.-Z. YANG, "SURFACE MODIFICATION OF THE NANOPARTICLES BY AN ATMOSPHERIC ROOM-TEMPERATURE PLASMA FLUIDIZED BED," *APPLIED SURFACE SCIENCE*, VOL. 254, NO. 13, PP. 3915-3920, 2008.
- [30] L. JIAOJIAO, Y. QIANGHUA, X. CHANG, W. YONG, Y. GUIQIN, AND D. CHENZHONG, "DEPOSITION OF ORGANOSILICONE THIN FILM FROM HEXAMETHYLDISILOXANE (HMDSO) WITH 50 kHz/33 MHz DUAL-FREQUENCY ATMOSPHERIC-PRESSURE PLASMA JET," *PLASMA SCIENCE AND TECHNOLOGY*, VOL. 19, NO. 4, P. 045505, 2017.
- [31] Y.-Y. JI, Y.-C. HONG, S.-H. LEE, S.-D. KIM, AND S.-S. KIM, "FORMATION OF SUPER-HYDROPHOBIC AND WATER-REPELLENCY SURFACE WITH HEXAMETHYLDISILOXANE (HMDSO) COATING ON

- POLYETHYLENETERAPHTALATE FIBER BY ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA POLYMERIZATION," SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, VOL. 202, NO. 22-23, PP. 5663-5667, 2008.
- [32] R. MORENT ET AL., "PLASMA-POLYMERIZATION OF HMDSO USING AN ATMOSPHERIC PRESSURE DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE," PLASMA PROCESSES AND POLYMERS, VOL. 6, NO. S1, PP. S537-S542, 2009.
- [33] M. M. HOSSAIN, Q. H. TRINH, D. B. NGUYEN, M. SUDHAKARAN, AND Y. S. MOK, "ROBUST HYDROPHOBIC COATING ON GLASS SURFACE BY AN ATMOSPHERIC-PRESSURE PLASMA JET FOR PLASMA-POLYMERISATION OF HEXAMETHYLDISILOXANE CONJUGATED WITH (3-AMINOPROPYL) TRIETHOXSILANE," SURFACE ENGINEERING, VOL. 35, NO. 5, PP. 466-475, 2019.
- [34] A. MONTASER, I. ISHII, R. CLIFFORD, S. SINEX, AND S. CAPAR, "VERSATILE IMPEDANCE MATCHING NETWORK FOR INDUCTIVELY COUPLED PLASMA SPECTROMETRY," ANALYTICAL CHEMISTRY, VOL. 61, NO. 22, PP. 2589-2592, 1989.
- [35] ISHPAL, S. KUMAR, N. DWIVEDI, AND C. RAUTHAN, "INVESTIGATION OF RADIO FREQUENCY PLASMA FOR THE GROWTH OF DIAMOND LIKE CARBON FILMS," PHYSICS OF PLASMAS, VOL. 19, NO. 3, P. 033515, 2012.
- [36] B. YU, P. YUAN, AND E. SHEN, "MODELING STUDY ON THE CIRCUIT MODEL OF AC PLASMA ANEMOMETER," MEASUREMENT, VOL. 112, PP. 80-87, 2017.
- [37] A. BOUCHOULE, A. PLAIN, L. BOUFENDI, J. P. BLONDEAU, AND C. LAURE, "PARTICLE GENERATION AND BEHAVIOR IN A SILANE-ARGON LOW-PRESSURE DISCHARGE UNDER CONTINUOUS OR PULSED RADIO-FREQUENCY EXCITATION," JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, VOL. 70, NO. 4, PP. 1991-2000, 1991.
- [38] A. MELZER, PHYSICS OF DUSTY PLASMAS, 1 ED. GERMANY: SPRINGER, 2019.
- [39] S. SAHLI, Y. SEGUI, S. H. MOUSSA, AND M. DJOUADI, "GROWTH, COMPOSITION AND STRUCTURE OF PLASMA-DEPOSITED SILOXANE AND SILAZANE," THIN SOLID FILMS, VOL. 217, NO. 1-2, PP. 17-25, 1992.
- [40] S. SAHLI, M. DJOUADI, S. HADJ-MOUSSA, F. MANSOUR, M. AIDA, AND Y. SEGUI, "PROPERTIES OF PLASMA-POLYSILOXANE DEPOSITED BY PECVD," MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, VOL. 33, NO. 1-2, PP. 106-109, 1993.
- [41] S. SAHLI, S. REBIAI, P. RAYNAUD, Y. SEGUI, A. ZENASNI, AND S. MOUISSAT, "DEPOSITION OF SiO₂-LIKE FILMS BY HMDSN/O₂ PLASMAS AT LOW PRESSURE IN A MMP-DECR REACTOR," PLASMAS AND POLYMERS, VOL. 7, NO. 4, PP. 327-340, 2002.
- [42] S. SAHLI, Y. SEGUI, S. RAMDANI, AND Z. TAKKOUK, "RF PLASMA DEPOSITION FROM HEXAMETHYLDISILOXANE-OXYGEN MIXTURES," THIN SOLID FILMS, VOL. 250, NO. 1-2, PP. 206-212, 1994.
- [43] A. BELLEL ET AL., "IMPROVEMENT OF THE POLYIMIDE SURFACE WETTABILITY USING SiO_x FILMS DEPOSITED IN A DECR REACTOR FROM HMDSO/O₂ MIXTURES," PLASMA PROCESSES AND POLYMERS, VOL. 2, NO. 7, PP. 586-594, 2005.
- [44] A. BELLEL, S. SAHLI, Z. ZIARI, P. RAYNAUD, Y. SEGUI, AND D. ESCAICH, "WETTABILITY OF POLYPROPYLENE FILMS COATED WITH SiO_x PLASMA DEPOSITED LAYERS," SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, VOL. 201, NO. 1-2, PP. 129-135, 2006.
- [45] Z. ZIARI ET AL., "CHEMICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF HMDSO PLASMA COATED POLYIMIDE," VACUUM, VOL. 93, PP. 31-36, 2013.
- [46] S. E. ALEXANDROV, N. McSPORRAN, AND M. L. HITCHMAN, "REMOTE AP-PECVD OF SILICON DIOXIDE FILMS FROM HEXAMETHYLDISILOXANE (HMDSO)," CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, VOL. 11, NO. 11-12, PP. 481-490, 2005.

Chapitre IV

Elaboration de poudres par torche à plasma en partant de mélanges méthane/hydrogène.

IV.1 Introduction

Le carbone est actuellement élaboré sous différentes formes et structures. Si les recherches sur le graphène qui est une forme de carbone, constitue actuellement l'un des domaines de pointe dans les sciences des matériaux carbonés, l'intérêt pour l'élaboration de poudres ou de nanoparticules à base de carbone suscite également un engouement important dans le monde scientifique. Parmi les procédés utilisés pour l'élaboration de ces poudres, les plasmas sous vide constituent une voie prometteuse au vu des potentialités du procédé et sa souplesse ainsi que de la nature des poudres comme les nanodiamants.

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de nanoparticules par plasma à partir d'un mélange CH_4/H_2 . Pour cela, une torche à plasma microonde a été conçue et réalisée et nous avons optimisé certaines de ses caractéristiques et étudié le plasma qu'elle permet de générer dans le mélange CH_4/H_2 ainsi que les poudres qu'elle permet d'élaborer à partir de ce précurseur.

IV.2 Banc de plasma utilisé pour l'élaboration de poudres carbonées

IV.2.1 Torche à plasma

Pour élaborer les poudres carbonées, nous avons utilisé une torche plasma microonde fonctionnant sous basse pression et développée au sein du laboratoire. Cette réalisation a été motivée pour aborder l'aspect de l'utilisation des torches dans les dépôts de matière, ce que ne permet pas de réaliser la torche plasma micro-onde commerciale disponible au LSPM (Figure IV.1) et utilisée pour le traitement localisé. En effet, cette dernière ne permet pas d'amorcer un plasma avec une faible puissance mais nécessite plutôt beaucoup d'énergie, ce qui provoque une combustion des gaz utilisés et la rend pas très adaptée à l'aspect dépôt de matière. Par ailleurs, l'étude de la source commerciale disponible au laboratoire (Figure IV.1) a révélé d'autres inconvénients comme :

- *Des dimensions importantes du tube coaxial* : en raison du grand diamètre du tube coaxial où circule le gaz précurseur, une concentration élevée de ce dernier est

nécessaire pour déclencher le plasma. Ce dernier est généré en concentrant un signal micro-ondes à l'extrémité de la pointe.

- *Une limite d'utilisation pour des applications sous vide* : à cause de fuites d'oxygène, il est impossible de maintenir le vide.
- *La nécessité d'un débit de gaz de travail très élevé* : un débit du gaz précurseur élevé et une puissance plasma importante sont nécessaires (il faut environ 2 à 4 slm pour allumer et entretenir le plasma). De ce fait, le plasma ne s'allume pas à basse pression. Par ailleurs, le débit élevé provoque des dommages de surface et ne peut pas être utilisé pour le dépôt.
- *La nécessité d'utiliser deux canaux* : cette torche utilise deux entrées de gaz, une pour l'Argon et la seconde pour l'azote de refroidissement. Ceci constitue une autre source de fuite.
- *La difficulté d'enclencher le plasma même à pression atmosphérique.*

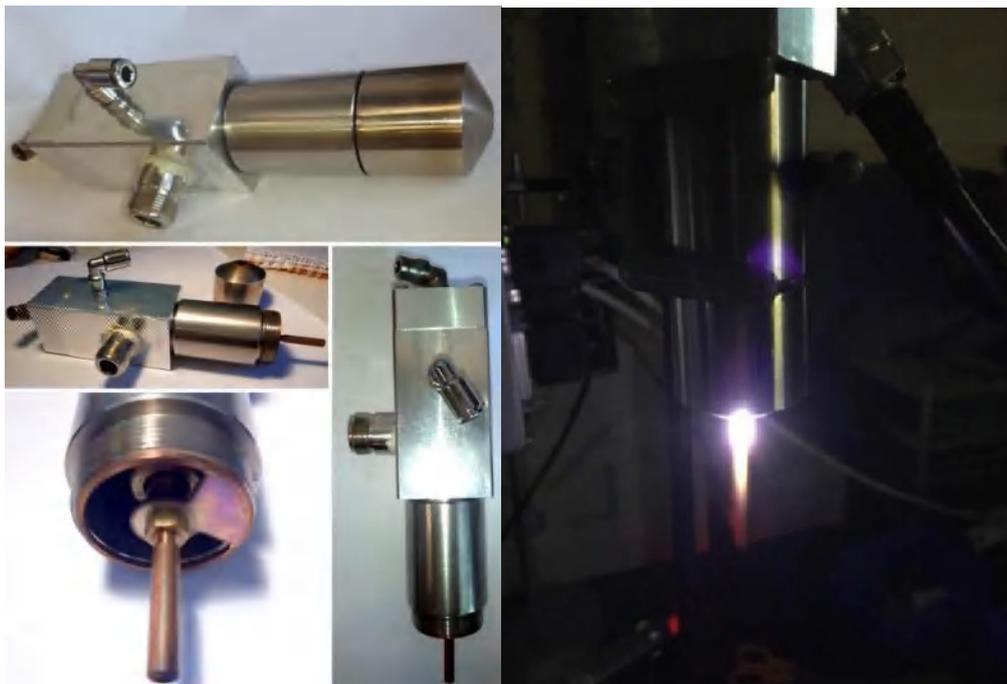


Figure IV.1: Torche commerciale à plasma micro-onde.

Pour comprendre la formation des poudres à l'intérieur du plasma, celle-ci doit être maintenue à faible puissance et à faible débit, ce qui est loin d'être assuré dans la torche commerciale. A cet effet, la conception et la réalisation d'une nouvelle torche qui présente ces caractéristiques est nécessaire. Pour atteindre nos objectifs dans cette étude notre torche (Figure IV.2) possède les caractéristiques suivantes :

- Une taille flexible, ce qui simplifie l'optimisation et permet le changement de la dimension de la source. Pour une source coaxiale, on prend $n=3$, donc $\frac{3\lambda}{4} = 93 \text{ mm}$, et $l_1=15 \text{ mm}$
- Une seule entrée de gaz, ce qui minimise les fuites.
- Un refroidissement extérieur par l'eau.
- Une très bonne étanchéité permettant de contrôler convenablement la pression et de travailler sous vide.
- Un faible débit de gaz, ce qui est compatible avec un processus de dépôt.
- Une bonne stabilité pour des gaz multiples, des débits de 10 à 300 sccm, des pressions multiples (bonne stabilité du plasma, homogène et pas de combustion de gaz ni d'étincelles).
- Possibilité de déclencher le plasma à pression atmosphérique avec de l'argon ainsi qu'à basse pression variant de 30 mbar à 1 atm.

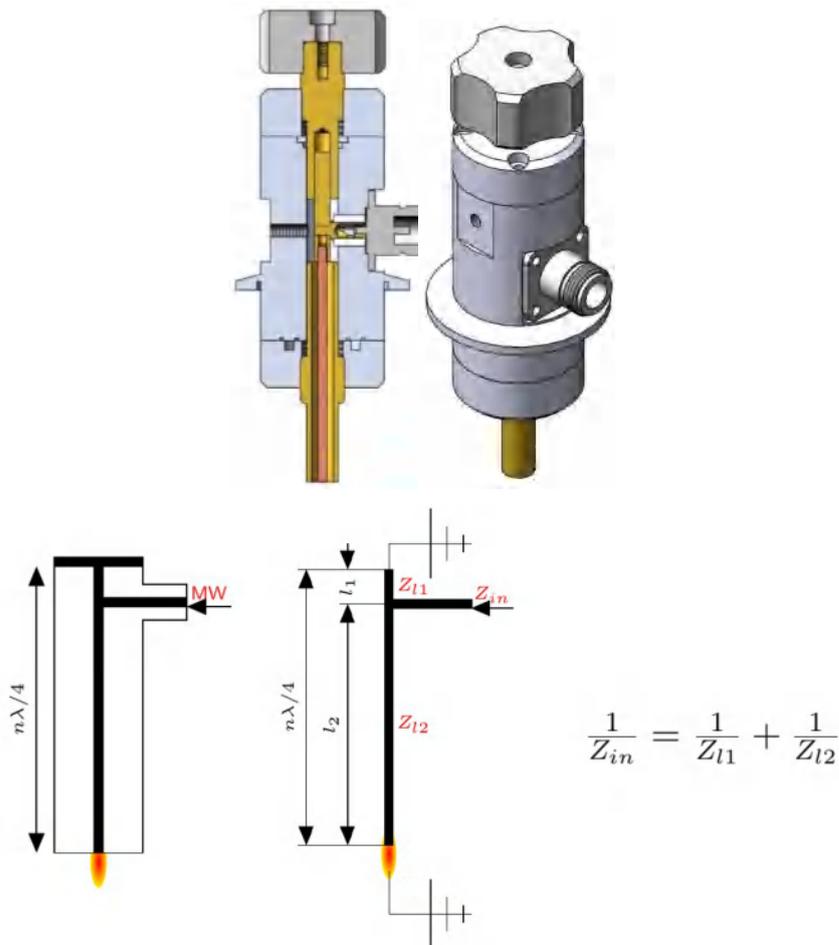


Figure IV.2: Schéma de conception de la torche à plasma micro-onde réalisée.

La figure IV.3 décrit la chambre dans laquelle nous avons utilisé notre torche pour générer les poudres. C'est une configuration à deux chambres :

(1) Une chambre pour le dépôt de matière. Elle dispose d'un système de régulation de température et d'un système de polarisation.

(2) Une chambre conçue pour la collection des poudres créées dans la phase gazeuse.

Ces deux chambres disposent d'une entrée partagée entre le système de pompage et l'introduction des précurseurs.

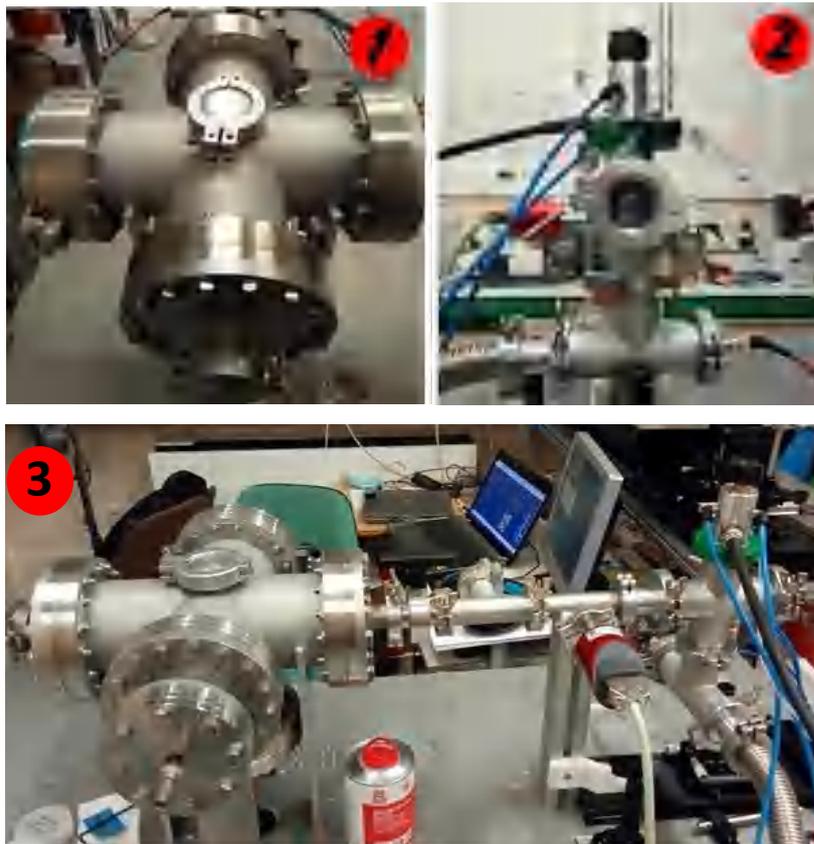


Figure IV.3: Bâti de dépôt à torche utilisée, (1) chambre de dépôt, (2) chambre de collection, (3) banc complet de dépôt de poudres mis en place.

IV.2.2 Analyseur de mobilité différentielle ou DMA

La classification de la taille des nanoparticules est un processus important dans l'analyseur de la taille des particules à mobilité électrique (DMA pour Differential Mobility Analysis). Il est l'un des appareils les plus couramment utilisés pour classer et mesurer des particules d'aérosol de taille nanométrique entre 1 nm et 1 μm de diamètre, en fonction de leur mobilité électrique [1]. Le DMA peut être décrit comme un assemblage de deux électrodes cylindriques concentriques avec un trou entre les parois. Dans le DMA, les flux d'air et

d'aérosols entrent par une extrémité, traversent l'anneau et sortent de l'autre extrémité. Un champ électrique est appliqué entre les électrodes intérieure et extérieure. Les particules ayant une mobilité spécifique sortent avec le flux d'air monodispersé à travers une petite fente (trou) située au bas de l'électrode interne. Ces particules sont transférées vers un compteur de particules pour déterminer la concentration en nombre de particules [2].

Au cours de notre étude nous avons développé un DMA dédié au plasma poudreux généré par la torche micro-onde. La figure IV.4 représente la conception de ce dispositif.

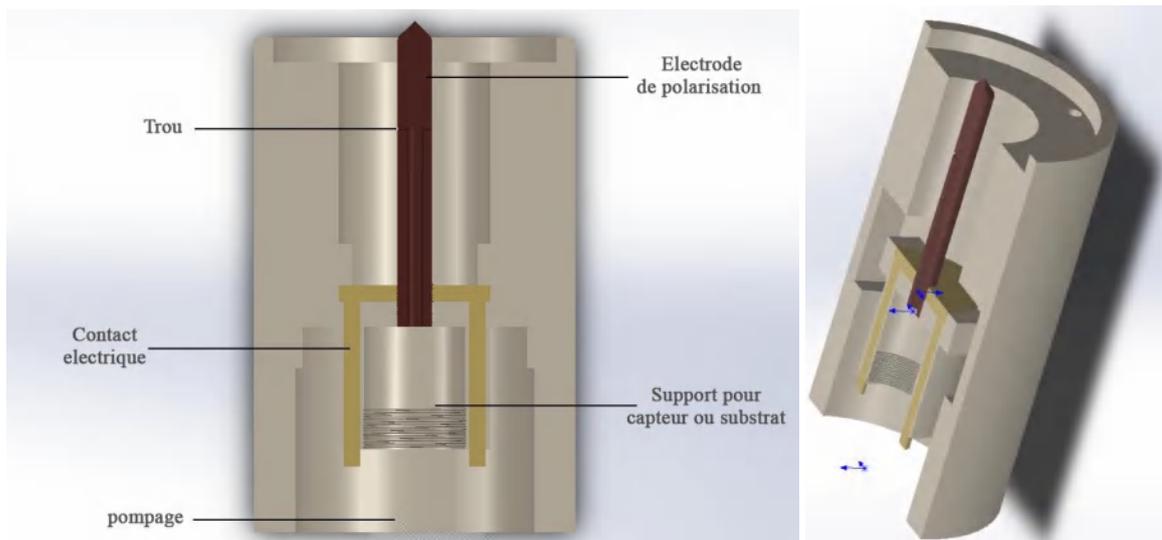


Figure IV.4: Conception du dispositif DMA utilisée pour les plasmas poudreux

IV.3 Diagnostic de l'émission optique d'une torche à plasma utilisée pour le dépôt de poudres

Pour le diagnostic du plasma créé par la torche que nous avons mis en œuvre au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM) pour le dépôt de poudres à partir d'un mélange méthane/hydrogène, nous avons utilisé les deux spectromètres d'émission optique que nous avons décrit dans le chapitre II. Cependant, nous avons été amenés à restreindre notre étude à un plasma créé dans une forte concentration d'hydrogène (98%) mélangée à une faible proportion d'argon (2%) (sans méthane) avec les autres paramètres plasmas (puissance du plasma et pression totale dans l'enceinte) permettant le dépôt de poudres carbonées. En effet, comme l'introduction d'une pression partielle de CH_4 avec le mélange précédent conduit dans ces conditions plasmas à la formation de poudres sur la torche, ces dernières empêchent l'enregistrement de spectres. Toutefois, comme les proportions de CH_4 que nous utilisons dans le mélange précurseur CH_4/H_2 pour le dépôt de nos poudres restent très

faibles (moins de 10%) en comparaison avec celles de l'hydrogène (plus de 90%), les caractéristiques du plasma créé dans l'hydrogène en termes de température de gaz, de température électronique et de densité électroniques ne sont pas modifiées lorsque nous introduisons le méthane avec l'hydrogène. Ceci a été confirmé par beaucoup de travaux dont ceux menés par Derkaoui et al. sur les plasmas microonde sous vide modéré utilisés pour le dépôts de films à partir du mélange H_2/CH_4 et qui ont démontré que l'introduction d'une proportion de CH_4 avec l'hydrogène n'a pas d'effets notables ni sur la température électronique, ni sur la densité électronique de ce plasma et ce, tant que cette proportion ne dépasse pas 10% dans le mélange [3].

IV.3.1 Procédure de calcul des paramètres du plasma

Nous avons représenté sur la figure IV.5 l'organigramme du schéma du protocole suivi pour le calcul des paramètres de la décharge plasma microonde créée dans un mélange Ar/ H_2 à très forte teneur en hydrogène (> 90%).

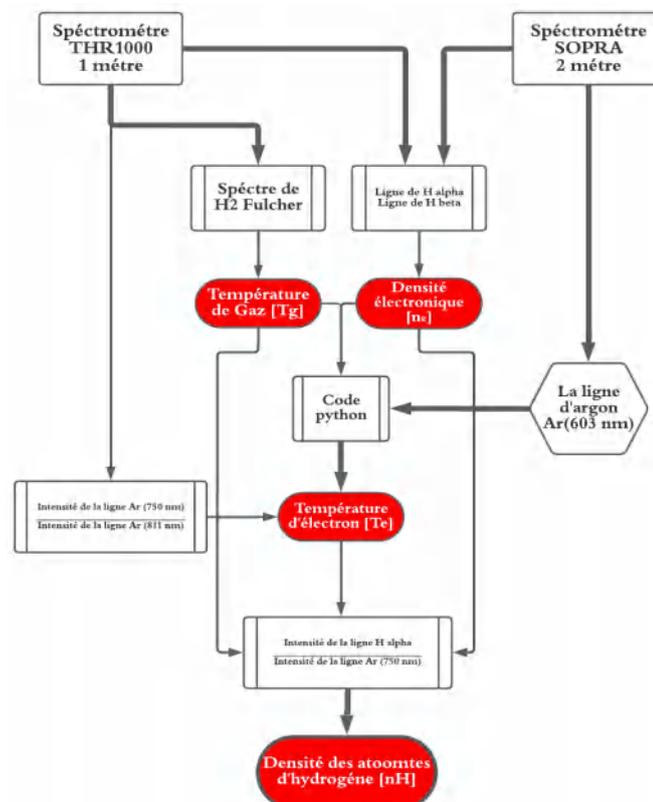


Figure IV.5: Schéma du protocole suivi pour le calcul des paramètres de la décharge plasma.

Ce protocole nous a permis de déterminer la température du gaz, la densité électronique,

la température des électrons ainsi que la densité des atomes d'hydrogène dans la décharge. Comme la densité électronique dépend de l'élargissement spectral des lignes utilisées, il est impératif que la résolution des appareils de mesures doit être suffisante pour réaliser une analyse précise. Pour le calcul de la température des électrons dans la décharge plasma, nous avons utilisé la ligne d'émission de l'argon à 603 nm, mesurée en utilisant le spectromètre SOPRA. Grâce au spectromètre THR1000, la température électronique a été également calculée par la méthode de l'actinométrie en mesurant l'intensité des raies de espèces étudiées relativement à celles des raies des deux lignes d'argon mesurées à 750 et 811 nm. Cette méthode nous a permis de remonter à la densité des atomes d'hydrogènes en exploitant l'intensité des lignes de la raie H α à 656 nm et de l'argon à 750 nm et en ayant recours aux paramètres calculés précédemment.

IV.3.2 Mesures de la température du gaz

La température du gaz neutre est l'une des caractéristiques fondamentales d'un plasma faiblement ionisé qui affecte directement ou indirectement la majorité des processus qui s'y déroulent comme la dissociation de molécules dans les processus de dépôt [4-6]. Elle a une influence sur la plupart des caractéristiques d'un plasma (les densités des particules et leurs profils géométriques, les vitesses des processus physiques et chimiques, les directions et les intensités des flux de chaleur, les énergies moyennes des électrons, ...etc.). Les degrés de liberté en translation des particules neutres sont, en règle générale, l'un des principaux réservoirs de l'énergie déposée dans le plasma [7].

De ce fait, la mesure de la température du gaz dans la torche est importante pour caractériser ce nouveau dispositif réalisé au sein de l'équipe et pour pouvoir comprendre les réactions chimiques qui amènent à la formation de poudres.

La plupart des études menées sur le diagnostic des plasmas montrent que l'utilisation de la mesure de la température de rotation (T_{rot}) [8] est un moyen efficace pour mesurer la température du gaz T_g [9, 10] car la distribution rotationnelle des molécules excitées électroniquement est généralement similaire à la distribution de Boltzmann [11]. Contrairement aux températures vibrationnelles (T_{vib}) qui en raison de la présence de mécanismes destructeurs d'états vibrationnels, ne sont pas en équilibre thermique avec la température du gaz, la température de rotation T_{rot} est en équilibre thermique avec T_g . En effet, le mécanisme de rotation ne nécessite qu'un petit gap énergétique [10, 12], ce qui fait que T_g est proche de T_{rot} .

Il existe plusieurs méthodes pour la détermination de la température d'un gaz. Cependant, la validité des résultats obtenus par une méthode par rapport à ceux obtenus par une autre méthode dépend de certains paramètres liés à la nature du plasma, de sa composition et de ses caractéristiques. Il est par conséquent impératif avant l'utilisation d'une méthode de mesure de la température d'un gaz, de vérifier d'abord son degré de validité. A cet effet, nous avons abordé la caractérisation du plasma généré par notre torche microonde par la détermination des méthodes qui peuvent nous donner les mesures les plus correctes et ce, en comparant les résultats obtenus par chaque méthode avec ceux publiés dans la littérature.

Notons qu'il existe deux techniques de mesure de la température du gaz : la méthode d'élargissement spectrale [13, 14] et l'étude de l'état excité des molécules diatomiques (méthode de superposition) [15]. Cette dernière technique est un procédé simple et facile à utiliser grâce à des instruments peu coûteux. Pour les mesures d'élargissement spectrale, les raies utilisées doivent être isolées et non perturbées par d'autres émissions et les raies doivent être intenses afin qu'elles ne soient pas affectées par le bruit [14].

Dans cette partie, nous décrirons la technique qui permet d'évaluer la température de rotation d'une molécule, ensuite, nous nous concentrerons sur quatre états de molécules excitées et qui sont H₂ (système Fülcher- α), C₂ (Swan), CN et N₂.

IV.3.2.1 Détermination de la technique de mesure de la température du gaz à utiliser

Pour la détermination de la technique de mesure la plus adaptée pour la caractérisation du gaz, nous avons utilisé un plasma créé avec une puissance de 25 watts dans un mélange composé d'hydrogène (18 sccm), d'argon (4,5 sccm) et de méthane (2,5 sccm) à une pression totale de 150 mbar. Ces paramètres plasmas ont été choisis de telles façons à éviter la formation de poudres sur la torche pouvant perturber l'enregistrement des spectres d'émission comme nous l'avons signalé au début de cette partie de notre étude.

IV.3.2.1.1 Méthode de Boltzmann :

La méthode de Boltzmann est une méthode de mesure de la température du gaz basée sur l'analyse de la distribution de l'intensité relative des raies spectrales rotationnelles de molécules excitées électroniquement [11]. Elle est basée sur l'exploitation de la transition du système Fülcher- α . Selon Herzberg [16], la force des lignes est donnée par le facteur de Hönl-

London $S_{J' \rightarrow J''}$ qui s'écrit pour une transition J' , J'' de la branche Q (Q-Branch) sous la forme :

$$S_{J',J''} = \frac{1}{2}(2J + 1)(2t + 1) \quad \begin{cases} t = 0 \text{ si } J \text{ est paire} \\ t = 1 \text{ si } J \text{ est impaire} \end{cases} \quad (\text{IV.1})$$

où J' représente le niveau d'énergie de l'état excité alors que J'' représente le niveau d'énergie de l'état fondamental comme le montre la figure IV.6 [17]).

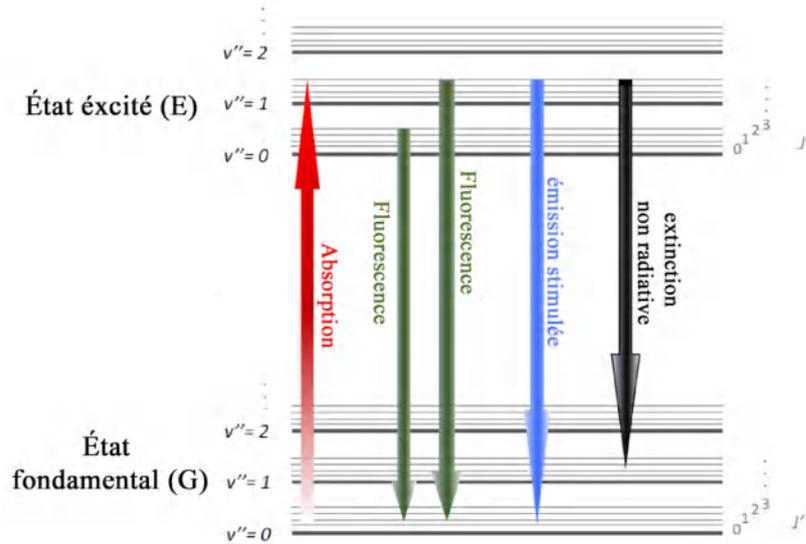


Figure IV.6: Les principaux processus observés dans un système moléculaire. Le système est composé de niveaux d'énergie électronique (G et E), vibratoire (v' et v'') et rotationnel (J' et J'') [17]

La figure IV.7 montre les lignes de la bande vibrationnelle diagonale de 0-0 à 3-3 de la branche Q (Q-Branch) du système H_2 -Fulcher [18]. Cette branche comprend plusieurs lignes de transitions. Nous avons reporté dans le tableau IV.1 les raies principales de la transition 0-0 [19] que nous utiliserons dans ce travail. Notons que les transitions Q_3 , Q_5 et Q_7 dans la bande (0-0) sont chevauchées par des transitions d'autres bandes du spectre de H_2 [14]. A cet effet, pour éviter d'obtenir des résultats pouvant être entachés d'erreurs dans la détermination de la température du gaz, nous n'avons pas utilisé ces transitions dans notre étude.

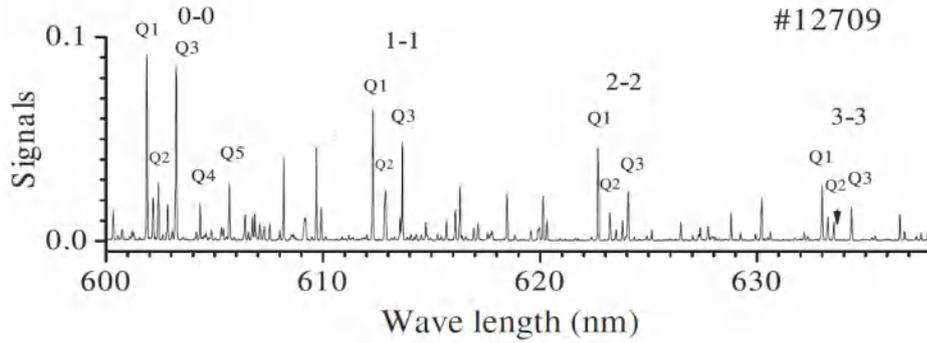


Figure IV.7: Lignes de la bande vibrationnelle diagonale (0-0 à 3-3) de Q-branche du système H₂-Fulcher[18]

Tableau IV.1: Positions spectrales des raies spectrales rotationnelles (nm), appartenant à la Q-branche (0-0)

Désignation de la transition	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄	Q ₅	Q ₆	Q ₇
Longueur d'onde (nm)	601,83	602,38	603,19	604,27	605,61	607,2	609,04

Les données dans le tableau IV.1 permettent de déduire les valeurs du facteur de Hönl-London donnée par la relation IV.1 et ce, en affectant la valeur de J pour chacune des transitions utilisées (J est égale à 1, 2, 4 et 6 pour les transitions Q₁, Q₂, Q₄ et Q₆ respectivement).

Lorsque la distribution rotationnelle d'une transition radiative moléculaire est une distribution de Boltzmann [11] , la température rotationnelle T_{rot} est reliée à l'intensité I_{i→j''} caractérisant une transition J', J'' de longueur d'onde ν_{i→j''} par l'équation [11, 20]:

$$\ln\left(\frac{I_{i \rightarrow j''}}{\nu_{i \rightarrow j''}^4 \cdot S_{j' j''}}\right) = \frac{hc}{k_B T_{rot}} \cdot F(J') + b \quad (IV.2)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

T_{rot} la température rotationnelle.

F(J') l'énergie de niveau supérieur.

h la constante de Planck.

c la vitesse de la lumière

ν la longueur d'onde

I l'intensité de la raie d'émission.

b une constante.

Cette relation représente l'équation d'une droite de type Y = aX + b de pente « a » où :

$$Y = \ln\left(\frac{I_{i \rightarrow j''}}{\nu_{i \rightarrow j''}^4 \cdot S_{j' j''}}\right), a = \frac{hc}{k_B T_{rot}} \text{ et } X = F(J') \quad (IV.3)$$

Sachant que les valeurs de F(J') sont tabulées pour chaque transition [19-21] et que tous les paramètres de Y se déduisent expérimentalement après identification des raies apparaissant sur le spectre d'émission de la branche Q, la température rotationnelle peut être déterminée

graphiquement en calculant la pente « a » de la droite obtenue. Ce graphique est appelé « tracé de Boltzmann ».

Sur la figure IV.8 nous avons reporté le spectre d'émission de la bande H₂ Fülcher appartenant à la Q-branche (0-0) caractérisant le plasma créé à 25 watts dans le mélange précurseur.

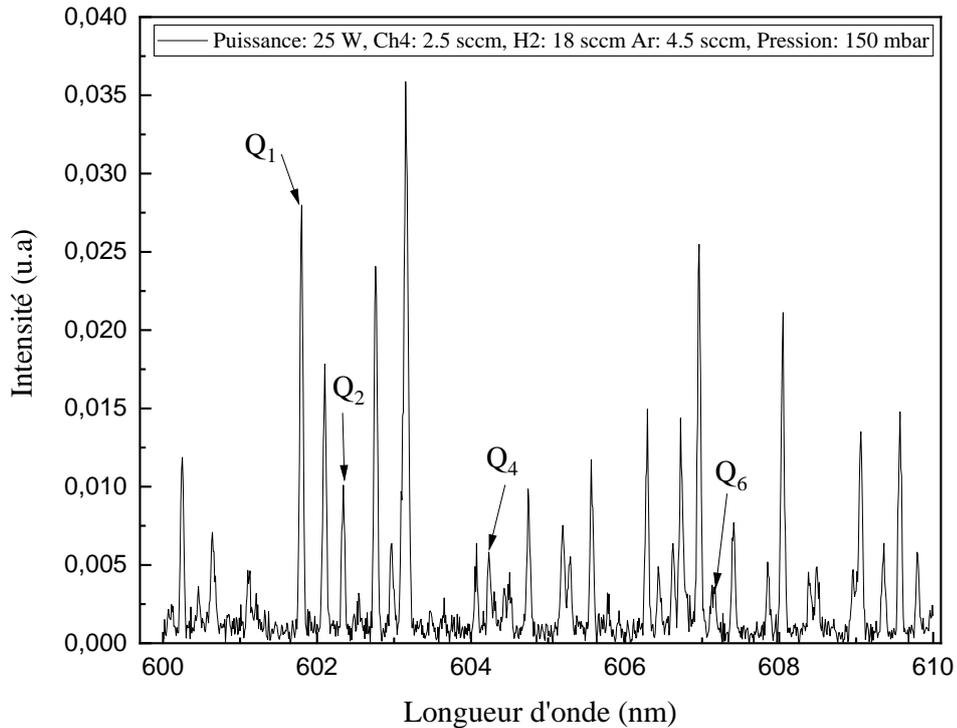


Figure IV.8: Spectre d'émission de la bande H₂ Fülcher appartenant à la Q-branche (0-0) caractérisant le plasma créé à 25 watts dans un mélange CH₄/H₂/Ar avec des débits respectifs de 2.5, 18 et 4.5 sccm sous un vide dans l'enceinte de 150 mbar.

Le tracé de Boltzmann déduit de ce spectre et reporté sur la figure IV.9, montre une variation linéaire dont la pente nous a permis de calculer une valeur de la température rotationnelle égale à 618,21 K.

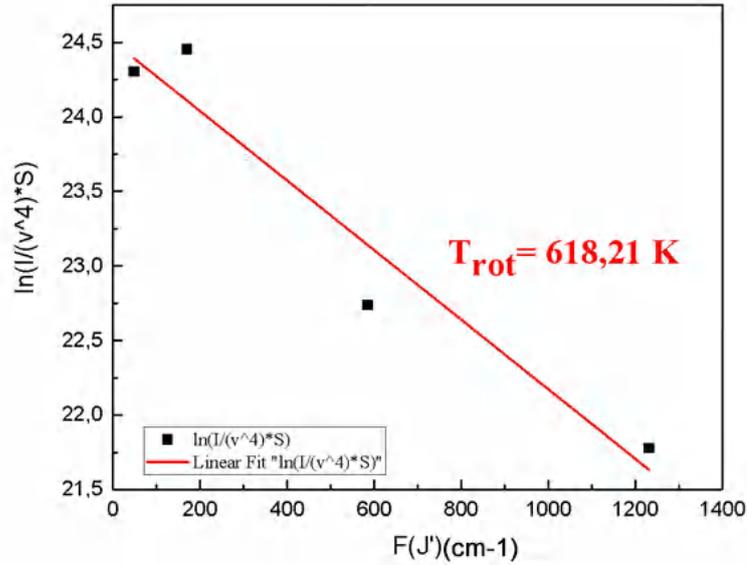


Figure IV.9: Tracé de Boltzmann relatif au spectre d'émission de la bande H₂ Fülcher appartenant à la Q-branche (0-0) et caractérisant le plasma créé à 25 watts et à une pression totale dans l'enceinte de 150 mbar du mélange CH₄/H₂/Ar avec des débits respectifs de 2.5, 18 et 4.5 sccm.

IV.3.2.1.2 Méthode de la superposition des spectres d'émission moléculaire

Dans cette méthode, la température de rotation des espèces moléculaires est déterminée en superposant des spectres expérimentaux avec des spectres simulés. Les raies simulées sont issues de calculs théoriques de mécanique quantique [14]. Les spectres d'émission de molécules diatomiques peuvent être simulés pour obtenir des distributions rotationnelles des états excités [22], mais leurs températures sont au moins 1000 K au-dessus des distributions des états fondamentaux [8]. Par conséquent, dans certaines expériences leurs spectres ne fournissent pas une mesure de la température du gaz [8, 14]. Par exemple, les radicaux C₂ ont une réaction de courte durée de vie à l'intérieur du plasma [23] ; en d'autres termes, ils ne peuvent pas être en équilibre thermique avec la température du gaz.

L'intensité de la ligne de rotation est donnée par l'équation suivante [10] :

$$\begin{aligned}
 I_{e'',v'',J''}^{e',v',J'} = & \frac{16\pi^3c}{3\epsilon_0} N_{total} \times (\sigma_{e'',v'',J''}^{e',v',J'})^4 \frac{R_{e'}}{R_{e'}}^2 q_{v',v''} S_{J',J''} \\
 & \times \left[Q_{J'} \exp\left(-\frac{hcT_{e'}}{k_B T_{exc}} - \frac{hcG_{e'}(v')}{k_B T_{exc}} - \frac{hcF_{e',v'}(J')}{k_B T_{exc}}\right) \right] \\
 & \times \left[\sum_{e'} Q_{J'} \exp\left(-\frac{hcT_{e'}}{k_B T_{exc}}\right) \sum_{v'} \exp\left(-\frac{hcG_{e'}(v')}{k_B T_{exc}}\right) \right. \\
 & \left. \times \sum_{e'} \frac{g_{J'}}{\zeta} \exp\left(-\frac{hcF_{e',v'}(J')}{k_B T_{exc}}\right) \right]^{-1}
 \end{aligned} \tag{IV.4}$$

où :

c : représente la vitesse de la lumière.

ε_0 : la permittivité de vide.

N_{total} : population totale de molécules.

$\sigma_{e'',v'',J''}^{e',v',J'}$: Nombre d'ondes avec e', v', J' : Niveau Haut et e'', v'', J'' : Niveau bas.

$R_{e'}^2$: la force intrinsèque de la transition électronique en unités atomiques (ea_0)

$q_{v'v''}$: le facteur de Franck-Condon.

$S_{J'J''}$: le facteur Hönl-London.

$Q_{J'}$: facteur alternatif d'intensité de ligne.

h : la constante de Planck.

k_B : la constante de Boltzmann.

T_{el} : la valeur minimale de la fonction potentielle d'un état électronique stable.

T_{exc} : population interne du niveau électronique.

$G_{e'}(v')$: l'énergie vibrationnelle pour un niveau vibrationnel v' .

$F_{e',v'}(J')$: l'énergie de rotation pour un niveau de rotation donné J' .

$g_{J'}$: poids statistiques des états de rotation.

ζ : est égal à 1 pour les molécules diatomiques hétéronucléaires et 2 pour les molécules homonucléaires.

Pour tracer la courbe relative à cette équation, il est indispensable d'utiliser des méthodes numériques en ayant recours à certains paramètres (constantes moléculaires) bien décrits dans la littérature [24, 25] et qu'il faut néanmoins choisir avec soin pour assurer le meilleur ajustement. Le calcul des fonctions de partition pour les molécules diatomiques est l'approche la plus utilisée dans la littérature [26]. Dans cette approche, on considère que la vibration et la rotation peuvent être indépendantes. On désigne par w_e la constante spectroscopique vibrationnelle et par B_v la constante spectroscopie rotationnelle. Dans certaines mesures, l'excitation électronique, la vibration et la rotation d'une molécule diatomique peuvent être considérées comme indépendantes ; ainsi la fonction de partition interne peut être réduite à un produit des fonctions de partitions électronique (Q_{el}), vibrationnelle (Q_{vib}) et rotationnelle (Q_{rot}). Q_{vib} et Q_{rot} s'écrivent respectivement sous la forme :

$$Q_{vib} = \frac{\exp\left(-\frac{hc\omega_e}{2k_B T_{vib}}\right)}{\left[1 - \exp\left(-\frac{hc\omega_e}{k_B T_{vib}}\right)\right]} \quad (IV.5)$$

$$Q_{rot} = \frac{1}{\zeta} \frac{k_B T_{rot}}{hcB_v} \quad (IV.6)$$

où T_{vib} désigne la température vibrationnelle.

Une étude approfondie qui dépend des molécules diatomiques doit être établie. En effet, de nombreux paramètres dépendent de l'espèce sélectionnée (comme par exemple le deuxième positives de bandes du système N_2 , le premier négatif de bande du système N_2^+ , le C_2 Swan, le

CN violet, le OH ultraviolet...etc.). Chacun d'eux a une transition de rayonnement spécifique qui doit être pris en compte lors de l'écriture de l'équation de l'intensité finale.

L'intensité spectrale simulée $I_{sim}(\lambda)$ est la convolution de l'intensité calculée $I_{cal}(\lambda)$ avec la fonction de profil de raie $F(\lambda; \omega; \lambda_0)$. Du point de vue simulation, la fonction de profil utilisée est une combinaison entre l'élargissement Gaussien et Lorentzien [27]. Le type de réactions se produisant dans le plasma doit être considéré avant la convolution de l'intensité calculée et de l'intensité simulée, ç'est à dire voir ce qui affecte principalement le processus de la décharge, l'élargissement Stark et l'élargissement Doppler [14] ainsi que les interactions d'ions ou les interactions d'électrons qui affectent le plus la température du gaz. Ces hypothèses peuvent être prises en considération lors de l'analyse des spectres de différentes espèces dans différentes conditions.

La fonction de profil est donnée par :

$$F(\lambda; \omega; \lambda_0) = pF_G(\lambda; \omega; \lambda_0) + (1 - p)F_L(\lambda; \omega; \lambda_0) \quad (IV.7)$$

où F_G est le profil gaussien et F_L le profil Lorentzien décrits respectivement par les équation suivantes [27] :

$$F_G(\lambda; \omega; \lambda_0) = \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\omega \sqrt{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{\omega^2} \right] \quad (IV.8)$$

$$F_L(\lambda; \omega; \lambda_0) = \frac{2}{\pi} \frac{\omega}{\omega^2 + 4((\lambda - \lambda_0)^2)} \quad (IV.9)$$

avec λ_0 : la longueur d'onde centrale d'une raie d'émission.

ω : la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) de la ligne.

p and $(1 - p)$: grandeurs relatives des fonctions Gaussiennes et Lorentziennes.

$$\omega^2 = \omega_{SP}^2 + \omega_D^2 \quad (IV.10)$$

$$\omega_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda \left[\frac{T_{rot}}{M} \right]^{0.5} \quad (IV.11)$$

$$p = \frac{\omega_D^2}{\omega^2} \quad (IV.12)$$

ω_{SP} : résolution spectrale.

ω_D : élargissement Doppler.

M : masse moléculaire de la molécule qui rayonne ou émet de la lumière en unités de masse atomique.

λ : la longueur d'onde de la transition.

L'équation de l'intensité de la raie spectrale simulée I_{sim} s'écrit [10] :

$$I_{sim}(\lambda; T_{vib}, T_{rot}, \Delta\lambda, \omega) = \frac{16\pi^3 c}{3\varepsilon_0} N_{total} \frac{\exp\left(-\frac{hcT_{er}}{k_B T_{exc}}\right)}{Q_{el}} \times \sum_{\lambda_{cal}=\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{cal}(\lambda_{cal}; T_{vib}, T_{rot}, \Delta\lambda) \times F(\lambda; \omega; \lambda_0) \quad (IV.13)$$

où :

c représente la vitesse de la lumière.

ε_0 : la permittivité de vide

N_{total} : population totale de molécules.

h : la constante de Planck.

k_B : la constante de Boltzmann.

T_{er} : la valeur minimale de la fonction potentielle d'un état électronique stable.

T_{exc} : population interne du niveau électronique.

Q_{el} : fonctions de partition électronique.

$I_{cal}(\lambda_{cal})$: intensité calculée en fonction de la longueur d'onde

$\Delta\lambda$: le décalage de longueur d'onde entre les longueurs d'onde calculées théoriquement et celles mesurées expérimentalement.

La dernière étape est la détermination des paramètres d'ajustement. Les calculs ont été faits en comparant point par point les intensités simulées I_{sim} avec celles expérimentales I_{exp} . Nous avons déterminé les paramètres d'ajustement par la méthode des moindres carrés [10].

$$R^2 = \left[\sum_{i=1}^N [I_{sim}(\lambda_i) - I_{exp}(\lambda_i) - I_{offset}]^2 \right] [N(N-1)]^{-1} \quad (IV.14)$$

où I_{offset} représente le rayonnement de fond supposé constant dans la gamme spectrale étudiée et N le nombre de points des spectres,

Nous avons utilisé les calculs ci-dessus reportés pour simuler le système C2 Swan, le système CN violet et le deuxième positif de N_2 détectés sur le spectre d'émission du plasma dans les gammes 510 - 517 nm, 384 - 389 nm et 360 - 384 nm respectivement [10, 27].

IV.3.2.1.2.(a) Le deuxième positif de N_2 (360 – 384) nm

Le deuxième positif de N_2 correspond aux transitions radiatives entre les états électroniques de $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ [10]. Sur la figure IV.10 nous avons reporté le pic expérimental et simulé de cette transition. Un ajustement des courbes théorique et expérimental est obtenu pour une température du gaz égale à 624,29K. Le résultat du deuxième positif de N_2 est le plus proche de celui obtenu en utilisant le système de bande de Fülcher.

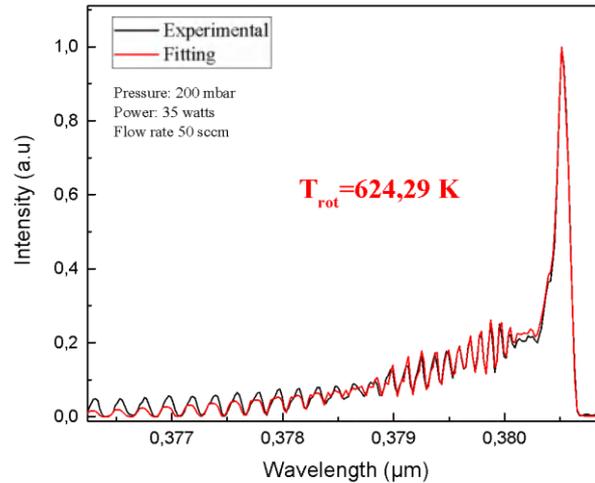


Figure IV.10: Spectre expérimental et spectre simulé pour le deuxième positif du système N_2 (360 - 384) nm

IV.3.2.1.2.(b) Le système CN violet (384 – 389) nm

Dans la figure IV.11, nous avons représenté le spectre de simulation du système CN violet situé dans la plage 384 à 389 nm. La valeur de la température du gaz utilisée dans l'algorithme de simulation du spectre expérimental permettant la meilleure régression est égale à $T_{rot} = 1227,38$ K.

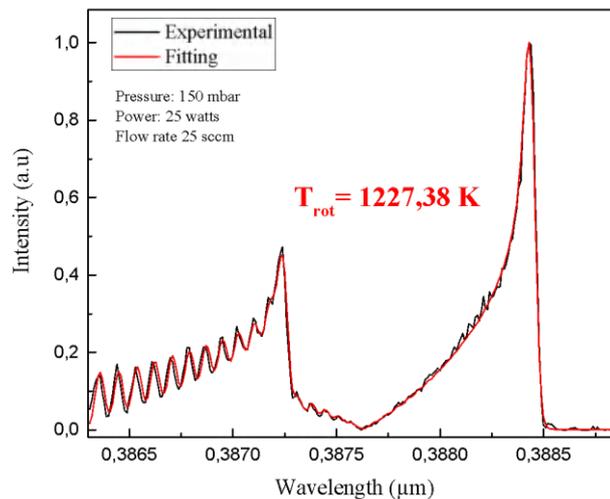


Figure IV.11: Spectres expérimental et simulé du système violet CN (384 - 389 nm)

IV.3.2.1.2.(c) Le système C_2 Swan (510 -517) nm

Un exemple d'un spectre C_2 expérimental est donné sur la figure IV.12 pour un plasma de la torche créé à une pression de 150 mbar, une puissance plasma de 25 watts et un débit total

du gaz de 10 sccm. La valeur du débit total du gaz a été délibérément réduite en comparaison avec celle (25 sccm) utilisée dans l'étude du **deuxième positif de N₂** et l'étude du **système CN violet** et ce, pour avoir une intensité de la raie du système C₂ Swan suffisante pour être exploitable dans notre simulation. En effet, nous avons constaté qu'un fort débit d'hydrogène amène à une quasi disparition de cette bande, ce qui nous a amené à réduire son débit de telle façon à obtenir une valeur du débit total égale à 10 sccm.

De la superposition du spectre expérimental avec celui simulé, nous avons obtenu une valeur de la température rotationnelle (température du gaz) égale à 1416K. Il apparaît que cette valeur est beaucoup plus élevée que celle mesurée que ce soit à l'aide du système Fulcher, du deuxième positif de N₂ ou du système CN violet. Si la diminution du débit total dans l'enceinte peut contribuer à la réduction du refroidissement des espèces dans le plasma à cause de moins de collisions et ainsi expliquer en partie l'augmentation de la température du gaz, elle ne peut à elle seule expliquer cette différence. Signalons néanmoins que la durée de vie de l'espèce C₂ est courte et sa consommation lors du dépôt est très élevée [28].

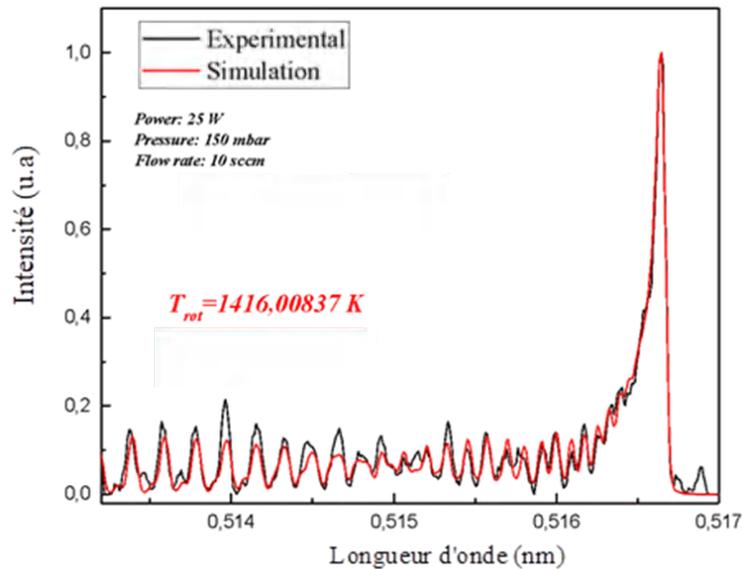


Figure IV.12: Les spectres expérimental et le spectre simulé du système Swan $d^3\Pi_g - \alpha^3\Pi_u$ (513 - 517 nm) de C₂

Les valeurs de température des gaz dans les plasmas froids trouvées dans la plupart des travaux publiés dans la littérature varient généralement dans la gamme 300 à 650 K (jusqu'à 800 K dans le cas de puissance de plasma relativement élevée) [29-32]. De ce fait, il apparaît que des quatre méthodes que nous avons utilisées plus haut, seule la méthode du tracé de Boltzmann et la méthode de la superposition des spectres d'émission moléculaire du deuxième

positif de N_2 semblent donner des résultats similaires à ceux publiés dans la littérature (valeurs trouvées pour la température du gaz égales à 618,24 et 623,29 K respectivement). Cependant, comme le plasma que nous avons étudié a été créé dans un mélange du gaz précurseur très riche en hydrogène et que la présence de l'azote révélée par l'étude de l'émission optique n'est due en fait qu'à des impuretés résiduelles de ce gaz dans le réacteur, il nous ait apparu plus judicieux d'opter dans la suite de notre travail pour l'utilisation de la méthode du tracé de Boltzmann pour la détermination de la température du gaz.

IV.3.2.2 Mesure de la température du gaz dans le plasma de la torche avec les conditions de dépôt de poudres

La mesure de la température du gaz a été faite sur une torche plasma microonde où le précurseur utilisé est un mélange gazeux de pression égale à 100 mbar constitué d'un débit important d'hydrogène (98 sccm) et d'un faible débit d'argon (2 sccm). Le plasma a été créé en appliquant une puissance de 90 watts. Nous verrons dans la dernière partie de ce chapitre que cette valeur de puissance permet le dépôt de poudres carbonées si le mélange gaz précurseur contiendrait du CH_4 (quelques %). Le spectre d'émission de la bande H_2 α -Fülcher de la translation (0-0) de ce plasma est reporté sur la figure IV.13.

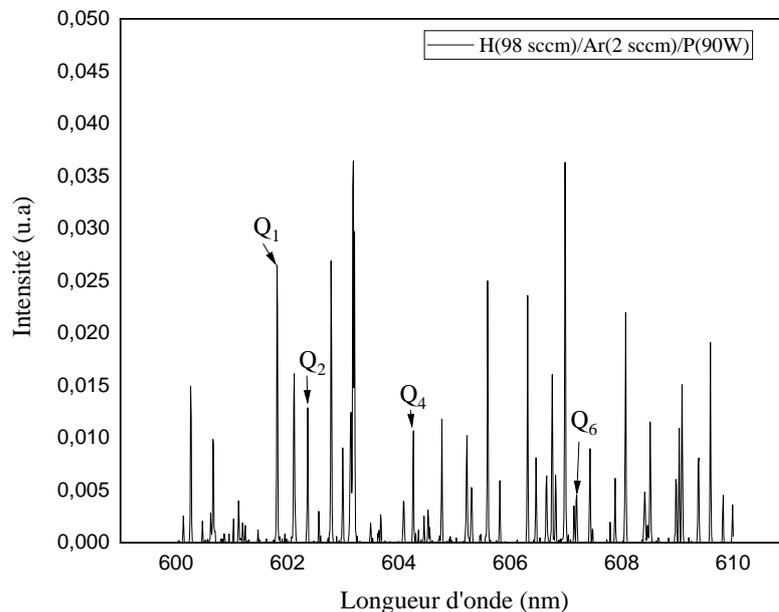


Figure IV.13: Spectre d'émission de la bande H_2 Fülcher appartenant à la Q-branche (0-0) caractérisant le plasma créé dans un mélange H_2/Ar avec des débits respectifs de 98 sccm et 2 sccm sous un vide dans l'enceinte de 100 mbar et en utilisant une puissance plasma de 90 watts.

Nous avons reporté sur le tableau IV.2 l'intensité de chaque transition de la bande H_2 Fülcher appartenant à la Q-branche (0-0) ainsi que la valeur de son facteur de Hönl-London. Nous y avons également reporté les valeurs publiées dans la littérature relatives aux énergies

des niveaux supérieurs $[F(J')]$ de ces transitions. A noter que les valeurs des forces de raies et des constantes rotationnelles disponibles dans la littérature [19-21] varient sensiblement d'un auteur à l'autre ; une recherche bibliographique de qualité s'avère par conséquent indispensable pour choisir objectivement des références les plus fiables [14].

Tableau IV.2: Facteur de Hönl-London pour chaque transition

Transition	Q ₁	Q ₂	Q ₄	Q ₆
Longueur d'onde(nm)	601,83	602,38	604,27	607,2
Intensité (u.a)	26,49 10 ⁻³	16,12 10 ⁻³	10,69 10 ⁻³	4,55 10 ⁻³
J	1	2	4	6
t	1	0	0	0
$S_{j j'}$	4,5	2,5	4,5	6,5
F(J') (cm ⁻¹)	48,6	169,59	585,01	1231,74

Le tracé de Boltzmann (figure IV.14) obtenu en utilisant la relation IV.2 et les valeurs reportées dans ce tableau nous a permis de déterminer une température de gaz égale à 763, 34 K.

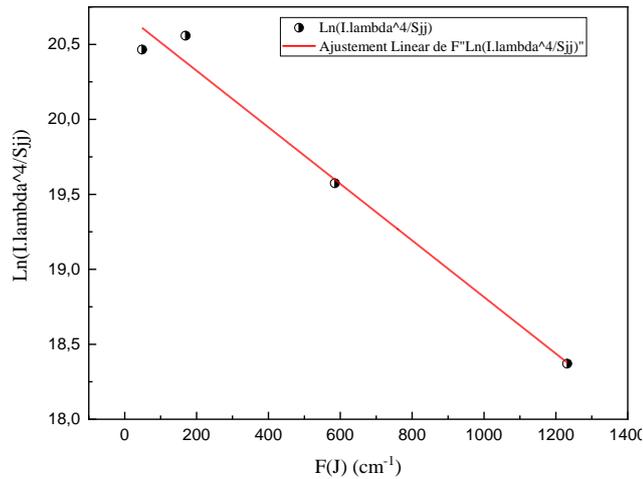


Figure IV.14: Tracé de Boltzmann pour un spectre de H₂ -Fülcher, d'un plasma créé dans un mélange composé de 98 sccm de H₂ et 2 sccm d'Ar, à une pression totale dans l'enceinte de 100 mbar et une puissance de décharge plasma de 90 watts.

L'effet de la puissance transmise au plasma et de la pression totale dans l'enceinte sur la température du gaz est présenté sur la figure IV.15. Il apparaît que l'augmentation de la puissance de la décharge plasma dans la gamme 30-90 watts et/ou de la pression totale dans l'enceinte dans la gamme 50 -125 mbar induit une augmentation linéaire de la température du gaz. Ainsi, lorsque la puissance d'un plasma créé à 30 mbar passe de 30 à 90 watts, la température du gaz augmente passant de 510 K à environ 700 K. Cette augmentation de la température du gaz en fonction de l'augmentation de la puissance est d'autant plus importante

que la pression totale dans l'enceinte est élevée. Pour une pression totale dans l'enceinte de 120 mbar et une puissance de la décharge plasma de 90 watts, T_{rot} atteint une valeur de 780 K.

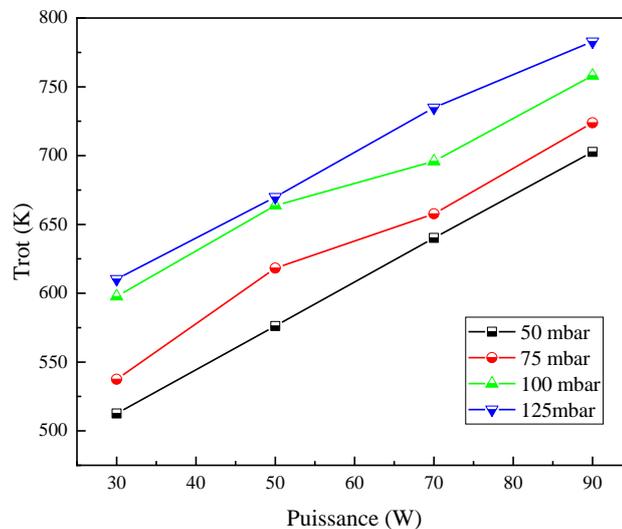


Figure IV.15: Effet de la puissance et de pression sur la température du gaz.

Les valeurs de la température du gaz que nous avons mesurées dans notre torche plasma sont proches de celles généralement mesurées dans des décharges lumineuses conventionnelles (550-680 K) [29]. La durée de vie d'une molécule d'hydrogène à l'état fondamental étant assez longue, la relaxation rotationnelle a le temps de former une distribution rotationnelle des molécules d'hydrogène avec une température proche de la température du gaz, qui est relativement basse (450-500 K, selon [32]). Xu et al [30] ont rapporté une valeur de température de gaz d'environ 350 K dans un plasma créé à 50 W dans un réacteur DBD à pression atmosphérique alors que Bolshakov et al. [31] ont mesuré une température de gaz autour de 3100 K dans un plasma microonde créé à 2500 watts en utilisant un réacteur sous un vide grossier (800 mbar). La différence de nos résultats par rapport à ceux cités dans les deux références précédentes est liée d'une part à la différence de la pression dans le réacteur (100 mbar dans nos expériences, 800 mbar dans les travaux de Bolshakov et al [31] et 1013 mbar (1 atmosphère) dans les travaux de Xu et al. [30]) et d'autre part, à l'utilisation de valeurs de puissance de décharge plasma très différentes : plus la puissance transmise au plasma est importante plus la température du gaz est élevée. L'augmentation de l'intensité de l'émission optique des espèces créées dans le plasma lorsque la puissance injectée à ce dernier augmente est due à une augmentation de la concentration des atomes excités et/ou ionisés. Ceci est accompagné par une augmentation de la température du gaz comme le montrent nos résultats reportés sur la figure IV.15, induisant d'après Lin et al [33] une élévation du temps de nucléation

dans la phase gaz. Comme nous le discuterons à la fin de ce chapitre, dans le cas où le temps de nucléation devient élevé à cause de l'augmentation de T_{rot} , les nanoparticules formées vont être de petites tailles, comparées avec celles formées dans des températures relativement faibles.

IV.3.3 Mesures de la densité électronique du plasma

L'étude de la densité électronique (n_e) est très utile pour suivre le comportement des poudres dans une décharge plasma. L'évolution de n_e lors de la croissance de particules dépend directement de la taille des particules [34]. Dans le but de déterminer l'évolution temporelle de la taille et la concentration des nanoparticules dans un plasma créé dans un mélange de méthane et d'hydrogène, nous nous sommes intéressés à la mesure de la densité électronique. Dans cette partie de notre étude, nous cherchons à mesurer n_e depuis l'émission des raies spectrales de H_α et H_β . En effet, la largeur d'une raie d'émission est généralement influencée par l'élargissement Lorentzien (naturel, résonance, Van der Waals et Stark) et Gaussien (Doppler et instrumental) [35] et l'étude de cet élargissement permet de remonter à la densité électronique. Nous calculerons la densité électronique de notre plasma à partir des raies H_α (656 nm), H_β (486 nm) ou Ar (603 nm) révélées sur les spectres d'émission optique enregistrés en utilisant les deux spectromètres SOPRA et THR1000. L'exploitation des mesures fournies par les deux spectromètres permettra une meilleure validation de nos résultats.

IV.3.3.1 Élargissement du profil des raies spectrales

La largeur du profil de la raie permettra de remonter à certains paramètres de la source de rayonnement [36, 37]. Le profil des raies résulte de toutes les contributions physiques et est désigné sous le nom de profil de Voigt. Ce profil est le produit de convolution d'une fonction gaussienne, d'une fonction Lorentzienne et d'une fonction de Dirac. Chaque effet participe à élargir la raie suivant un profil Lorentzien ou Gaussien [35]. La convolution des deux types de profil donne le profil de raie de type Voigt qui permet d'ajuster toutes les raies d'émission mesurées. L'élargissement suivant un profil Gaussien et l'élargissement suivant un profil Lorentzien s'écrivent :

- **Elargissement de profil Gaussien (w_G) :**

$$w_G = \sqrt{w_D^2 + w_{ins}^2} \quad (IV.15)$$

où w_D représente l'élargissement Doppler et w_{ins} représente l'élargissement causé par l'instrument de mesure.

- **Elargissement de profil Lorentzien (w_L) :**

$$w_L = w_V + w_R + w_S + w_N \quad (IV.16)$$

où w_V est l'élargissement de Van Der Walls,
 w_R l'élargissement résonnant,
 w_N l'élargissement naturel
 w_S l'élargissement de Stark

La participation de chaque effet est propre à chaque longueur d'onde ; toutes les raies observées ne seront pas sensibles de la même façon à chaque effet, ce qui donne des largeurs différentes pour chaque raie. Grâce à cette propriété il est possible d'utiliser des raies pour déterminer un élargissement en particulier.

L'élargissement **Van Der Walls** est dû aux collisions de l'atome excité avec des atomes ou molécules neutres sur l'état fondamental [38]. Son expression en unités utiles s'écrit [29] :

$$w_V(nm) = F \times \frac{P(bar)}{T_{gas}^{0.7}(K)} \quad (IV.17)$$

où P est la pression dans l'enceinte, T_{gas} la température du gaz et F un nombre sans dimension dont la valeur dépend du type de la raie mesurée. F est égale à 4.521 pour la raie H_β , 5.203 pour la raie H_α et 3.931 pour la raie de l'Argon à 603 nm [29].

L'élargissement **Stark** (w_S) est dû aux collisions de l'atome excité avec les particules chargées [38]. Il est en fait relié à la densité électronique n_e dans le plasma et sa connaissance constitue un moyen efficace de diagnostic d'un plasma et notamment pour la détermination de cette densité électronique. L'utilisation de l'élargissement de Stark pour calculer la densité électronique ne perturbe pas le plasma, au contraire de la mesure de la densité électronique par les sondes de Langmuir qui peut apporter des perturbations parfois importantes au plasma où elle est plongée si ses dimensions géométriques ne sont pas convenablement choisies [39].

L'expression en unité utile de l'élargissement Stark w_S pour la raie H_α s'écrit [35]:

$$w_S(nm) = 8.33 \times 10^{-3} \times \left(\frac{n_e(m^{-3})}{10^{20}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (IV.18)$$

où n_e est la densité électronique en m^{-3} .

Cette expression s'écrit pour la raie H_β sous la forme [40] :

$$w_S(nm) = 4.8(nm) \times \left(\frac{n_e}{10^{23}(m^3)} \right)^{0.68116} \quad (IV.19)$$

Pour la raie de l'argon située à 603 nm, w_S est défini par l'expression [29] :

$$w_s(nm) = A \left[1 + 1.75 \times 10^{-4} n_e^{\frac{1}{4}} \times \left(0.0628 + 0.1042 \exp\left(\frac{-T_e}{4216.168}\right) \right) \left(1 - 0.068 n_e^{\frac{1}{6}} T_e^{-\frac{1}{2}} \right) \right] \times 10^{-16} n_e \quad (IV.20)$$

où A est donnée par la relation :

$$A = 0.2(0.2206 + 1.77 \times 10^{-4} T_e - 1.072 \times 10^{-8} T_e^2 + 2.408 \times 10^{-13} T_e^3) \quad (IV.21)$$

avec T_e la température électronique du plasma.

Ces deux dernières relations montrent que l'élargissement Stark de la raie d'argon située à 603 nm est fortement dépendant de la température électronique.

IV.3.3.2 Détermination de la densité électronique à travers l'étude de la raie H α

IV.3.3.2.1 Résultats obtenus en utilisant le spectromètre SOPRA (2m)

L'image obtenue grâce au spectromètre SOPRA d'une raie d'émission de H α à 656.25 nm est représentée sur la figure IV.16. La première étape consiste à prendre une seule ligne de cette matrice, celle où l'intensité de l'émission est maximale. Rappelons que le plasma a été créé à 90 watts dans une pression totale dans l'enceinte de 100 mbar composée d'un mélange H $_2$ /Ar (flux d'hydrogène : 98 sccm, flux d'argon : 2 sccm). Nous avons constaté que la considération de la ligne centrale située à la coordonnée (x, 45) ou la considération de la valeur moyenne des 10 lignes voisines, permet d'obtenir le même résultat.

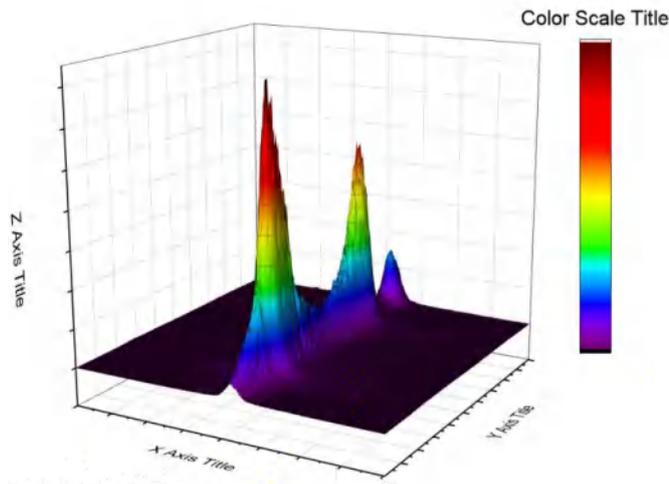


Figure IV.16: Raie d'émission de la raie H α en 3D

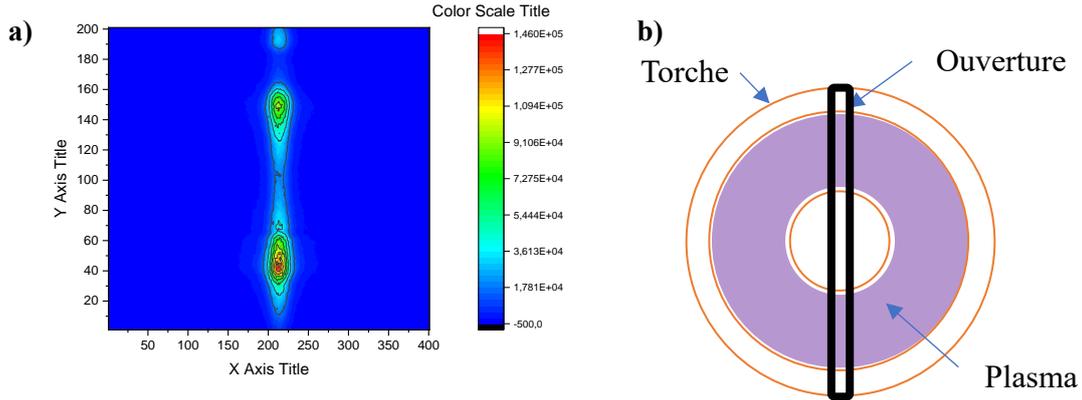


Figure IV.17: a) Image obtenue depuis le spectromètre SOPRA d'une raie d'émission $H\alpha$ à 656.25 nm et b) position de la torche durant la manipulation.

La première étape sert à calculer l'élargissement Lorentzien depuis la raie sélectionnée (figure IV.17 (a)). Pour ce calcul, nous avons appliqué l'ajustement Voigt [29, 41] sur notre raie comme ceci est représenté sur la figure IV.18 (b).

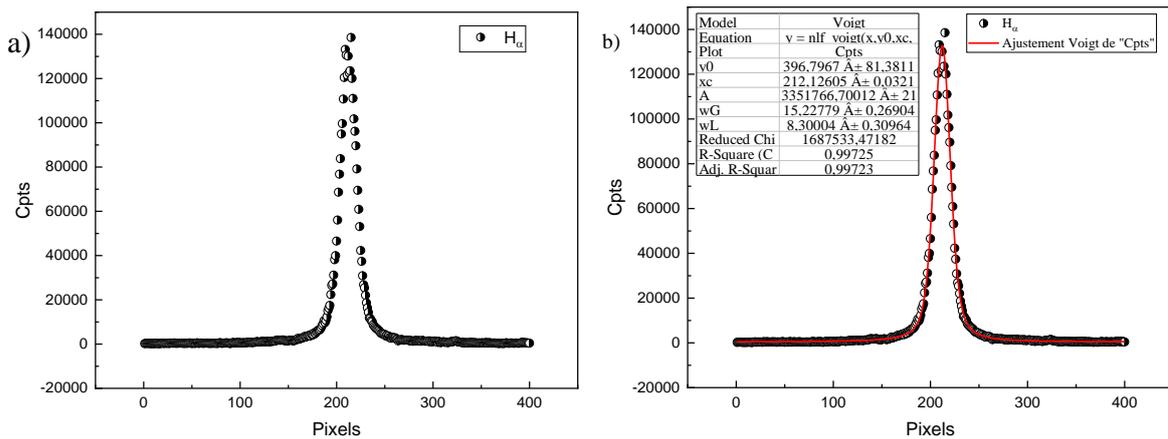


Figure IV.18: (a) Emission de la raie $H\alpha$ sélectionnée depuis la matrice principale, (b) ajustement Voigt de la raie $H\alpha$.

Comme ceci est reporté dans l'encadré de la figure IV.18 (b), l'élargissement Lorentzien est de **8,3 pixels**. Cette valeur ne peut cependant pas être exploitée comme tel, nous devons convertir les valeurs en pixels en nm ou μm . Pour cela, nous avons utilisé la table de dispersion représentée dans le tableau IV.3 et qui permet de déterminer la dispersion par pixel et par mm du dessin tracée en ayant recours à la base Courbatek standard disponible au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM), dans les 2^{ème} et 3^{ème} ordres du spectromètre SOPRA.

Tableau IV.3: Base de données pour déterminer la dispersion dans le spectromètre SOPRA.

Compteur	Ordre 2 DISPERSIONS			Ordre 3 DISPERSIONS		
	(°)	(m/pixel) (.01 /mm)	(.01 /mm)	(°)	(m/pixel) (.01 /mm)	(.01 /mm)
86600	6495.0	30.39	13.33	4330.0	20.26	8.89
86700	6502.5	30.33	13.30	4335.0	20.22	8.87
86800	6510.0	30.27	13.27	4340.0	20.18	8.85
86900	6517.5	30.21	13.25	4345.0	20.14	8.83
87000	6525.0	30.14	13.22	4350.0	20.10	8.81
87100	6532.5	30.08	13.19	4355.0	20.06	8.80
87200	6540.0	30.02	13.17	4360.0	20.01	8.78
87300	6547.5	29.96	13.14	4365.0	19.97	8.76
87400	6555.0	29.90	13.11	4370.0	19.93	8.74
87500	6562.5	29.83	13.09	4375.0	19.89	8.72
87600	6570.0	29.77	13.06	4380.0	19.85	8.71
87700	6577.5	29.71	13.03	4385.0	19.81	8.69
87800	6585.0	29.65	13.00	4390.0	19.76	8.67
87900	6592.5	29.58	12.98	4395.0	19.72	8.65
88000	6600.0	29.52	12.95	4400.0	19.68	8.63
88100	6607.5	29.46	12.92	4405.0	19.64	8.61
88200	6615.0	29.39	12.89	4410.0	19.60	8.59
88300	6622.5	29.33	12.86	4415.0	19.55	8.58
88400	6630.0	29.27	12.84	4420.0	19.51	8.56
88500	6637.5	29.20	12.81	4425.0	19.47	8.54
88600	6645.0	29.14	12.78	4430.0	19.43	8.52
88700	6652.5	29.07	12.75	4435.0	19.38	8.50
88800	6660.0	29.01	12.72	4440.0	19.34	8.48
88900	6667.5	28.94	12.69	4445.0	19.30	8.46
89000	6675.0	28.88	12.67	4450.0	19.25	8.44
89100	6682.5	28.81	12.64	4455.0	19.21	8.42

Pour la raie H α de 2^{ème} ordre à 656,25 nm, la valeur correspondante est 29,83 Å/pixel. Pour une mesure précise, nous devons éliminer l'élargissement dû à l'instrument même (w_{ins}) et qui est de 2,947 pixels (cette valeur est produite par le spectromètre SOPRA). La valeur de l'élargissement Lorentzien w_L calculée en utilisant l'équation IV.22 est alors égale à :

$$w_L = \frac{[8,3 - 2,947](pixel) * 29,83 (\text{Å}/pixel) * 16 (\mu\text{m})}{25(\mu\text{m})} = 0,01022 (nm) \quad (IV.22)$$

L'élargissement Van Der Walls de la raie H α calculée en utilisant l'équation (IV.17) [29, 35] où $F = 5.203$ nous a permis d'obtenir une valeur égale à :

$$w_V = 0,00499 \text{ nm}$$

L'élargissement Stark w_S est déduit de la relation (IV.16) dans laquelle l'élargissement naturel et l'élargissement résonnant ont été considérées nulles. En effet, dans le domaine du visible, la largeur naturelle est en général très faible et est souvent négligée devant les autres effets. L'élargissement résonnant et l'élargissement Doppler sont négligeables lorsque la température du gaz T $_g$ est inférieure à 1000 K [42], comme c'est le cas pour les plasmas créés dans nos conditions. Le but est d'isoler la composante due à l'élargissement Stark pour ensuite calculer la densité électronique de notre plasma. L'élargissement Stark w_S constitue de ce fait la différence entre l'élargissement Lorentzien w_L et de l'élargissement Van Der Walls w_V . Son

expression s'écrit pour notre plasma :

$$w_S = w_L - w_V \quad (IV.22)$$

La détermination de l'élargissement Lorentzien w_L et de l'élargissement Van Der Walls w_V permet par conséquent de remonter à la valeur de w_S . Cette valeur est égale à :

$$w_S = 0,00523 \text{ nm}$$

En remplaçant cette valeur de w_S dans la relation (IV.18), nous obtenons une valeur de la densité électronique égale à :

$$n_e = 4,97 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$$

IV.3.3.2.2 Résultats obtenus en utilisant le spectromètre THR1000 (1m)

Le pic relatif à la raie d'émission de H_α à 656,306 nm relevé en utilisant le spectromètre THR1000 est représenté sur la figure IV.19. En comparaison avec le spectromètre SOPRA qui enregistre l'intensité de pics des spectres en fonctions de pixels, le spectromètre THR 1000 permet de faire cet enregistrement directement en fonction des longueurs d'onde.

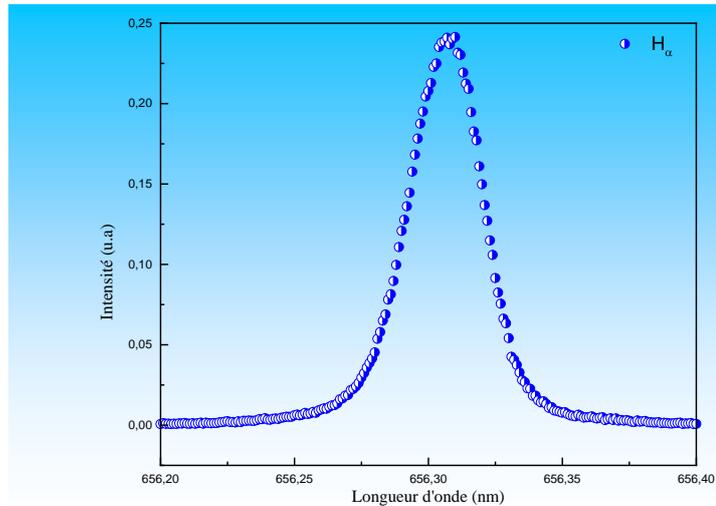


Figure IV.19: Spectre d'une raie d'émission de H_α à 656.3 nm, enregistrée avec le spectromètre THR1000

L'élargissement Lorentzien est calculé en suivant la même procédure que précédemment. L'ajustement Voigt de la raie spectrale H_α à 656,306 nm enregistrée grâce au spectromètre THR1000 est montré sur la figure IV.20. Nous avons maintenant la contribution de l'élargissement Lorentzien et de l'élargissement Gaussien.

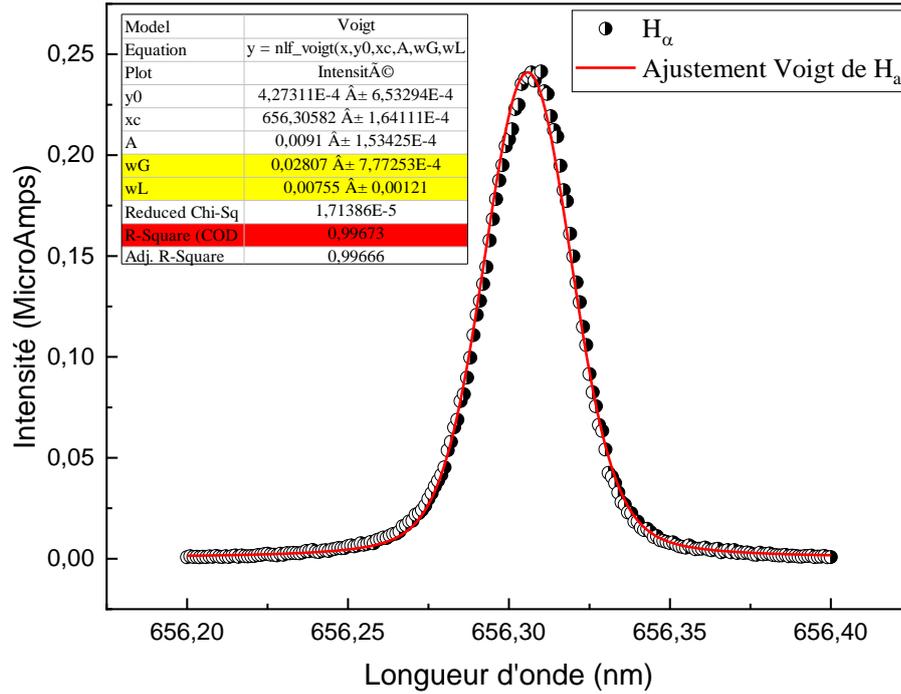


Figure IV.20: L'ajustement Voigt de la raie spectrale H_α relevé avec le spectromètre THR1000

Sachant que l'élargissement Van Der Walls est le même que celui calculé précédemment, l'élargissement Stark s s'écrit :

$$w_S = w_L - w_V = 0,00755 - 0,00499 = 0,00256 \text{ nm} \quad (\text{IV.23})$$

En remplaçant cette valeur de l'élargissement Stark dans l'équation IV.18, la densité électronique calculée en exploitant les analyses relatives à la raie H_α est égale à :

$$n_e = 1,7 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$$

Cette valeur de la densité électronique caractérisant le plasma de notre torche microonde reste du même ordre de grandeur que celle calculée en exploitant les raies H_α relevées avec le spectromètre SOPRA.

IV.3.3.3 Détermination de la densité électronique du plasma à travers l'étude de la raie H_β

IV.3.3.3.1 Résultats obtenus en utilisant le spectromètre SOPRA (2m)

L'image 3D d'une raie d'émission de H_β à 486,12 nm caractérisant un plasma créé à une pression de 100 mbar, une puissance de 90 watts, un flux d'hydrogène et d'argon de 98 et 2 sccm respectivement, enregistrée avec le spectromètre SOPRA est représentée sur la figure IV.21.

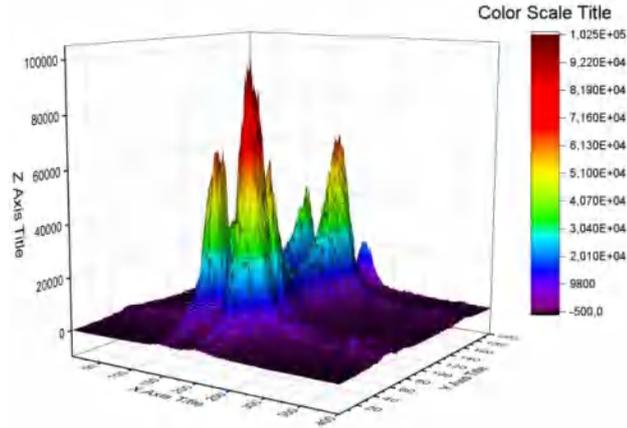


Figure IV.21: Emission de la raie $H\beta$ en 3D

L'élargissement Lorentzien de la raie sélectionnée (figure IV.22) a été calculé en appliquant l'ajustement Voigt.

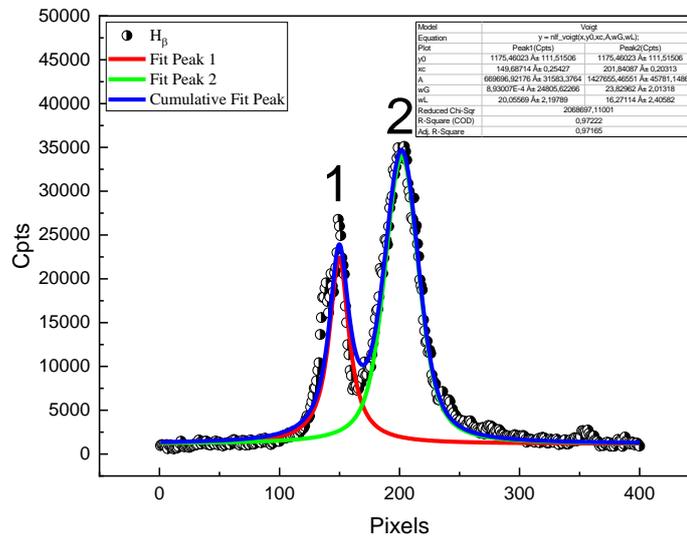


Figure IV.22: Emission de la raie $H\beta$ sélectionnée depuis la matrice principale et son ajustement Voigt

La raie $H\beta$ est fractionnée en deux pics symétriques dont la séparation a été trouvée par certains auteurs directement proportionnelle au champ électrique [43]. Pour calculer l'élargissement Lorentzien, nous allons utiliser le pic 1 ; ce choix vient du fait que le pic 2 pourrait être perturbé par une raie appartenant à un état excité de Cu avec lequel a été fabriquée notre torche. Pour la raie $H\beta$ de 3^{ème} ordre à 486,12 nm, la valeur de dispersion correspondante déduite de la base Courbatek standard est 15,09 Å/pixel. Sachant que l'élargissement instrumental est de 2,947 pixels comme nous l'avons déjà signalé plus haut et en utilisant certaines données reportées dans l'encadré de la figure IV.21, l'élargissement Lorentzien se calcule de l'expression (IV.24) s'écrivant :

$$w_L = \frac{[20,03 - 2,947](pixel) * 15,09 (\text{Å}/pixel) * 16 (\mu\text{m})}{25(\mu\text{m})} = 0,01652 (nm) \quad (\text{IV.24})$$

L'élargissement Van Der Walls de la raie H_β que nous avons calculé en utilisant la relation (IV.17) [29, 35] avec le facteur F égale à 4.521 a pour valeur [40] :

$$w_V = 0,00434 nm \quad (\text{IV.25})$$

De ce fait, l'élargissement Stark a pour valeur :

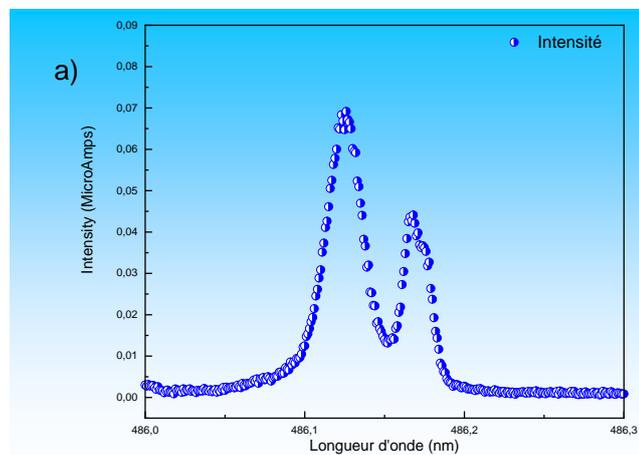
$$w_S = w_L - w_V = 0,01652 - 0,00434 = \mathbf{0,01218 nm} \quad (\text{IV.26})$$

L'utilisation de cette dernière valeur dans l'équation (IV.18) nous a permis de calculer la valeur de la densité électronique et d'avoir une valeur de :

$$n_e = 1,54 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$$

IV.3.3.3.2 Résultats obtenus en utilisant le spectromètre THR1000 (1m)

Le spectre d'une raie d'émission de H_β à 486,12 nm enregistré grâce au spectromètre THR1000 est représenté sur la figure IV.23 (a). Nous avons calculé son élargissement Lorentzien en suivant la même procédure décrite plus haut et son ajustement Voigt est montré sur la figure IV.23 (b).



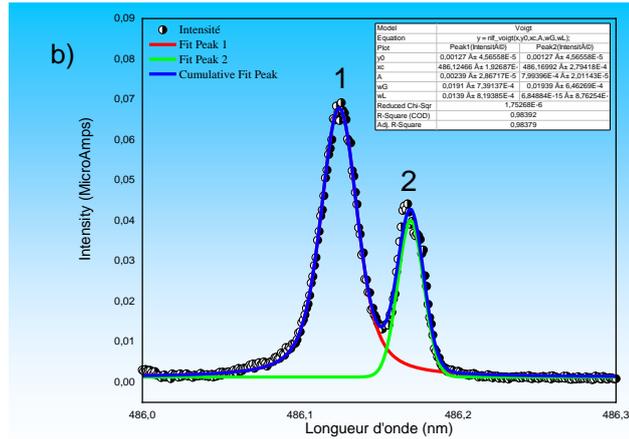


Figure IV.23: Emission de la raie H_β sélectionnée depuis la matrice principale (a) et son ajustement Voigt (b).

En procédant de la même façon que celle que nous avons reporté dans le paragraphe précédent, nous obtenons une valeur de l'élargissement Stark égale à :

$$w_S = w_L - w_V = 0,0139 - 0,00434 = 0,00956 \text{ nm} \quad (\text{IV.26})$$

Cette valeur nous a permis de calculer une densité électronique égale à :

$$n_e = 1,08 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$$

Les deux spectromètres d'émission optique (SOPRA et THR 1000) ont permis de mesurer dans le plasma créé avec la torche à plasma que nous avons mis en œuvre au sein du LSPM, des valeurs de la densité électronique de l'ordre de 10^{20} m^{-3} . Bien que nous avons utilisé deux raies d'émission assez différentes (raies de l'hydrogène H_α et H_β), les valeurs de la densité électronique mesurées sont du même ordre de grandeur.

Plusieurs travaux menés sur différents types de plasmas froids, telles que la décharge corona, la décharge à barrière diélectrique (DBD), la décharge micro-onde, la décharge luminescente à pression atmosphérique (APGD) et la décharge à arc glissant, ont montré selon Tao et al. [44] des valeurs de la densité électronique dans la gamme $10^{15} - 10^{20} \text{ m}^{-3}$ [21]. Les jets de plasmas froids étant généralement caractérisés par des valeurs de densité électronique et de la température de plasma plus élevées que celles caractérisant les décharges corona et les décharges DBD, la valeur que nous avons mesurée pour notre plasma est par conséquent proche de la gamme des valeurs publiées dans la littérature. Le gros inconvénient de la méthode d'élargissement Stark est qu'elle n'est en principe applicable qu'aux conditions pour lesquelles de n_e est élevée [41], comme ceci est le cas pour notre plasma.

IV.3.3.4 Effet de la puissance de décharge plasma sur la densité électronique n_e

Sur la figure IV.24 nous avons représenté la variation de la densité électronique en fonction de la puissance du plasma créé par la torche microonde pour différentes valeurs de la pression totale dans l'enceinte de dépôt des poudres à partir du mélange méthane/hydrogène. Nous remarquons que lorsque la puissance générant le plasma augmente passant de 30 à 90 watts, la densité électronique ne varie pas d'une manière significative. Elle reste autour d'une valeur de $2 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$, $3,5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ et $5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ pour un plasma créé sous une pression totale de 50, 75 et 100 mbar respectivement. Nous remarquons cependant, une légère diminution de n_e passant d'une valeur de moins de $7 \cdot 10^{20}$ à près de $5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ dans cette gamme de puissance du plasma.

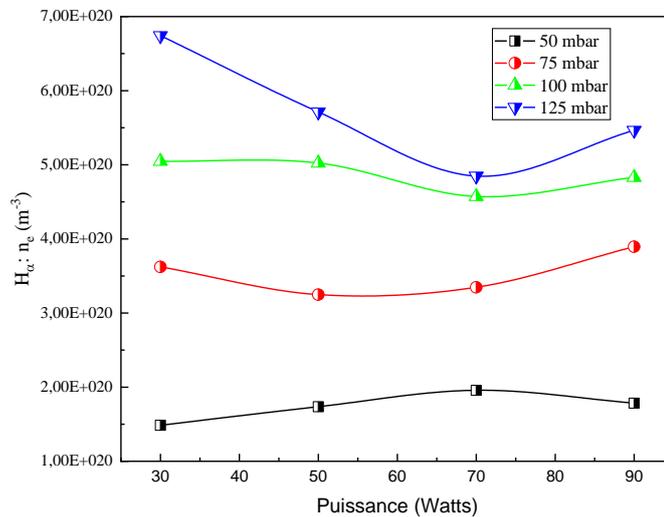


Figure IV.24: Effet de la puissance et de la pression sur la densité électronique

Cette évolution de la densité électronique montre que dans la gamme de puissance explorée, la dissociation du précurseur est suffisamment avancée dès 30 watts et un apport de puissance supplémentaire est absorbé plutôt par le processus de croissance de poudres dans le plasma sans induire un effet significatif sur la densité électronique. Par contre l'augmentation de la pression totale dans l'enceinte dans la gamme 50 – 125 mbar est accompagnée par une augmentation de la densité électronique, passant d'environ $1,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour une pression de 50 mbar à environ $6,9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour une pression de 120 mbar. Lorsque la pression totale dans l'enceinte augmente, la concentration des espèces potentiellement ionisables augmente et par conséquent, l'application d'une puissance suffisante pour assurer cette ionisation conduit à une augmentation de la densité électronique. Cependant, bien que la température des électrons soit

supérieure à la température des particules lourdes (température du gaz), la collision élastique des électrons n'est pas efficace contrairement aux collisions de particules lourdes. Néanmoins, il est possible de transférer l'énergie vers d'autres processus, tel que l'ionisation, l'activation ou la dissociation des molécules [45, 46]. Dans notre cas, pour des pressions relativement élevées (supérieur à 100 mbar), une diminution de la densité électronique est observée. Ceci peut être expliqué par le transfert d'énergie vers la dissociation des atomes d'hydrogènes ou pour l'ionisation de ce dernier.

IV.3.4 Mesures de la température électronique T_e

Dans les plasmas poudreux, les particules sont soulevées par l'équilibre des forces vers l'intérieur des plasmas (correspondant généralement à la force électrostatique) et vers l'extérieur des plasmas (force de traînée des ions) ainsi que la gravité. L'équilibre des forces tend à créer de régions exemptes de particules (régions vides) [47]. L'étude de la température électronique (ainsi que celle de la densité des ions) peut aider à comprendre la formation de ces vides dans les plasmas poudreux [48, 49].

Pour l'étude de la température électronique du plasma créé par la torche microonde, nous avons utilisé la raie d'émission de l'argon située à 603 nm apparaissant sur les spectres d'émission optique mesurés grâce au spectromètre SOPRA (Figure IV.25).

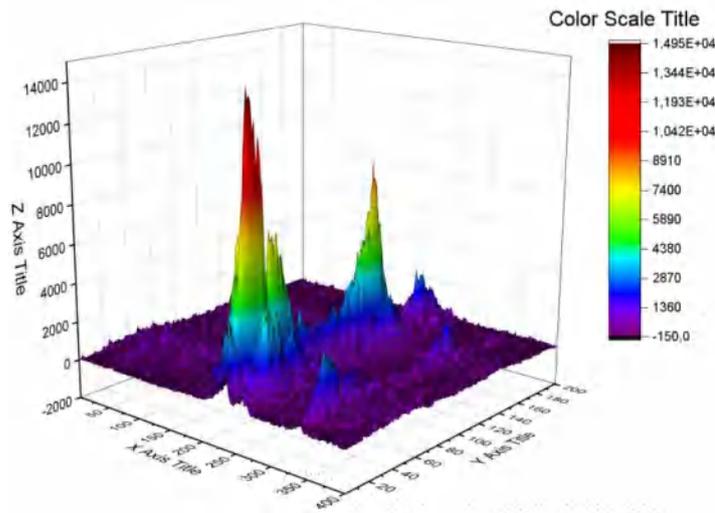


Figure IV.25: Image 3D de la raie d'émission de l'Argon à 603 nm mesurée par le spectromètre SOPRA.

Nous avons calculé la valeur de la température électronique à travers l'étude de l'élargissement Stark w_s . En effet, comme nous l'avons signalé auparavant, l'expression de w_s

est dépendante de la température électronique T_e (relations IV.20 et IV.21) et la détermination de w_s permet par conséquent de remonter à la valeur de T_e . Nous avons reporté sur la figure IV.26 l'ajustement Voigt appliqué à la raie d'argon située à 603 nm. Pour le calcul de l'élargissement Stark, nous utiliserons les données de l'ajustement Voigt du pic 1 reportées dans le tableau montrant les paramètres utilisés (Figure IV.26).

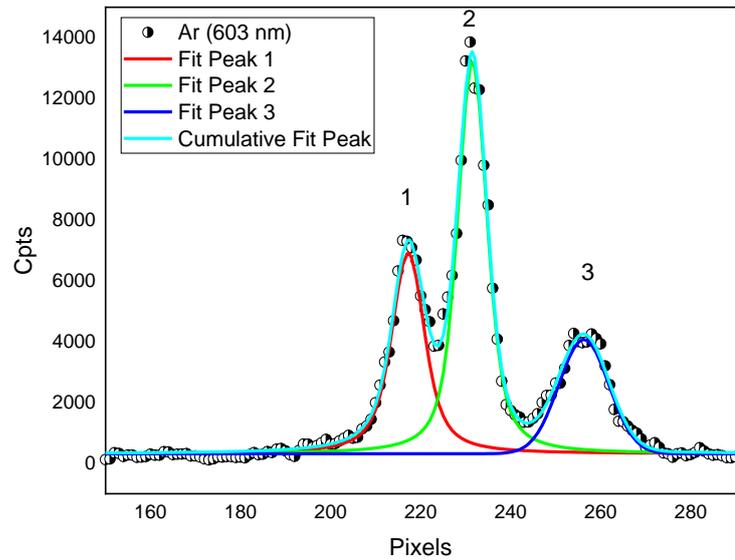


Figure IV.26: Ajustement Voigt de la raie d'émission de l'argon à 603 nm

Tableau IV.4: Paramètres déduits depuis l'ajustement Voigt de la raie de l'argon à 603 nm

Model	Voigt		
Equation	$y = nlf_voigt(x,y0,xc,A,wG,wL);$		
Plot	Peak1(Cpts)	Peak2(Cpts)	Peak3(Cpts)
y0	$315,51543 \hat{A} \pm 21,30828$	$315,51543 \hat{A} \pm 21,30828$	$315,51543 \hat{A} \pm 21,30828$
xc	$217,22286 \hat{A} \pm 0,14254$	$231,47431 \hat{A} \pm 0,06526$	$256,23607 \hat{A} \pm 0,25684$
A	$78630,09077 \hat{A} \pm 5789,98358$	$131613,93351 \hat{A} \pm 5883,46899$	$52302,64202 \hat{A} \pm 2369,73498$
wG	$5,31533 \hat{A} \pm 1,32141$	$5,30714 \hat{A} \pm 0,6771$	$13,08725 \hat{A} \pm 0,64587$
wL	$5,38739 \hat{A} \pm 1,36215$	$4,04587 \hat{A} \pm 0,78296$	$1,10155E-17 \hat{A} \pm 0$
Reduced Chi-Sqr	137106,549		
R-Square (COD)	0,96432		
Adj. R-Square	0,96321		

Sachant que la dispersion spectrale de la raie d'argon à 603 nm du 2^{ème} ordre fournie par la base Courbatek standard du spectromètre SOPRA est $33,86 \hat{A}/\text{pixel}$ et en prenant en considération le fait que l'élargissement d'instrument ne peut pas être considéré pour cette

mesure à cause du bruit accompagnant la raie de l'argon, la valeur de l'élargissement Lorentzien de cette raie s'écrit :

$$w_L = \frac{[5,38](pixel) * 33,86 (\text{Å}/pixel) * 16 (\mu\text{m})}{25(\mu\text{m})} = \mathbf{0,01166 (nm)} \quad (\text{IV.25})$$

En utilisant la relation IV.17 dans laquelle le facteur F est égal à 3.931 [42], la valeur calculée de l'élargissement Van Der Walls w_V est égale à :

$$w_V = \mathbf{0,00378 nm}$$

La valeur de l'élargissement de Stark donné par l'expression (IV.16) est alors égale à :

$$w_s = \mathbf{0,0078 nm}$$

Cette valeur de w_s , nous permet par conséquent de déduire une valeur de la densité électronique égale à :

$$n_e = \mathbf{3,47 \cdot 10^{20} m^{-3}}.$$

En remplaçant ces deux valeurs calculées de l'élargissement Stark et de la densité électronique dans les relations IV.20 et IV.21 et en utilisant le code sur la plateforme Python pour résoudre l'équation IV.20, nous avons obtenu une valeur de la température électronique égale à :

$$T_e = \mathbf{8189,17 K}$$

Typiquement, la température des électrons dans les plasmas poudreux est dans l'ordre de 10 000 K [50]. En raison du refroidissement intense, les électrons subissent des collisions particulièrement près de la surface de l'anode, la température des électrons diminue alors considérablement [46]. C'est ce que nous avons observé dans notre cas où nous avons enregistré une valeur de 8189,17 K. Bien que cette valeur de la température des électrons est inférieure à celle publiée dans la littérature pour ce type de plasma [3], elle s'explique néanmoins par la conception de notre torche qui présente une très petite distance entre les électrodes (0.7 mm).

IV.3.5 Mesures de la densité d'hydrogène atomiques n_H

L'importance des radicaux CH_3 et des atomes d'hydrogènes dans le contrôle des processus de déposition de poudres carbonées par plasma, surtout pour le nanodiamant, nécessite l'étude de leurs concentrations. C'est pourquoi nous allons dans cette partie étudier la concentration de l'hydrogène atomique et l'effet des paramètres de dépôt sur cette dernière. Cela permet de prédire l'évolution de l'énergie des électrons du plasma créé par notre micro-torche en fonction des conditions opératoires.

Pour la mesure de la densité d'hydrogène atomique dans le plasma créé dans la torche microonde, nous avons utilisé la technique d'actinométrie. L'actinométrie est une méthode qui permet d'estimer les concentrations relatives et les fractions molaires d'une espèce d'état électronique fondamental X à partir de mesures fournies par la spectroscopie d'émission optique (OES). Le principe de la méthode repose sur les processus d'excitation de deux espèces, l'espèce X et l'actinomètre [51]. La relation entre les intensités I_X et I_{Act} de l'émission optique relative à l'espèce X et à l'actinomètre respectivement avec la concentration des espèces X et de la concentration de l'actinomètre s'écrit :

$$\frac{[X]}{[Act]} = k \frac{I_X}{I_{Act}} \quad (IV.26)$$

où [X] est la concentration de l'espèce X à caractériser, [Act] la concentration de l'actinomètre et k une constante.

Le choix de l'actinomètre est une procédure compliquée, il faut considérer plusieurs facteurs parmi lesquelles :

- l'actinomètre ne doit pas perturber le plasma.
- l'actinomètre doit présenter des états radiatifs avec des seuils d'excitation proches de celui de l'espèce à caractériser
- les processus d'excitation et désexcitation de l'actinomètre sont prédominants.
- tout processus d'actinométrie qui dépend de la température de gaz et de la pression doit être considéré tel que les processus non radiatifs « Quenching ».
- le niveau excité de l'actinomètre doit être principalement produit par impact électronique direct.

Comme nous cherchons à estimer la concentration d'hydrogène dans le plasma torche créé dans le mélange CH₄/H₂ et que l'énergie d'ionisation des atomes de l'argon est proche de celle de l'atome d'hydrogène (13,48 et 12,09 eV respectivement), nous avons utilisé comme gaz actinomètre l'argon. Une fois que ces conditions sont satisfaites, et que les processus principaux contribuant à la formation des atomes d'hydrogène (n=3) sont sélectionnés, la relation entre les intensités d'émission optiques et les atomes H peut être déterminée.

La relation de concentration des atomes d'hydrogène H au rapport $I_{H\alpha}/I_{Ar}$ s'écrit [51] :

$$\frac{[H]}{[Ar]} = \frac{x_H}{x_{Ar}} = \frac{k_e^{Ar^*}}{k_e^{H\alpha}} Q_T \frac{I_{H\alpha}}{I_{Ar}} F \quad (IV.27)$$

$k_e^{Ar^*}$: la constante de vitesse d'excitation de $Ar(3p) \rightarrow Ar(4p)$

$k_e^{H\alpha}$: la constante de vitesse d'excitation de $H(n = 1) \rightarrow H(n = 3)$
 x_{Ar} : fractions molaires Ar
 x_H : fractions molaires H
 Q_T : le terme de désexcitation
 F : un facteur optique du dispositif

Le facteur représentant l'effet de toute « Quenching » est donné par la relation [51] :

$$Q_T = \frac{\left\{1 + PT^{-1/2} \left[0,132\sigma_{H\alpha/H_2}x_{H_2} + 0,152\sigma_{H\alpha/H}^*(1 - x_{H_2})\right]\right\}}{\left\{1 + PT^{-1/2} \left[0,162\sigma_{Ar^*/H_2}x_{H_2} + 0,226\sigma_{Ar^*/H}^*(1 - x_{H_2})\right]\right\}} \quad (IV.28)$$

Le facteur représentant l'effet de « Quenching » par l'hydrogène moléculaire s'écrit [51] :

$$Q_{H_2} = \frac{\{1 + 0,132x_{H_2}\sigma_{H\alpha/H_2}PT^{-1/2}\}}{\{1 + 0,162x_{H_2}\sigma_{Ar^*/H_2}PT^{-1/2}\}} \quad (IV.29)$$

où $\sigma_{H\alpha/H_2}$ et σ_{Ar^*/H_2} désignent les sections efficaces d'excitation de l'hydrogène et de l'argon respectivement.

Nous avons reporté sur la figure IV.27 l'évolution de la concentration d'hydrogène atomique calculée par la méthode d'actinométrie en fonction de la puissance du plasma microonde créé par la micro torche mise en œuvre avec les conditions suivantes : pression totale dans l'enceinte : 100 mbar, Débit total : 100 sccm (H_2 :98 sccm, Ar : 2 sccm).

Nous remarquons que la densité de l'hydrogène atomique augmente d'une manière linéaire avec l'augmentation de la puissance du plasma et ce, jusqu'à la valeur de 70 watts, passant d'une valeur de près de $4,7 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ pour une puissance de 30 watts à environ $5,4 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ lorsque la puissance du plasma atteint 70 watts. Au-delà de 70 watts, cette densité tend vers une saturation, pour atteindre une valeur de $5,5 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ lorsque la puissance plasma appliquée est de 90 watts.

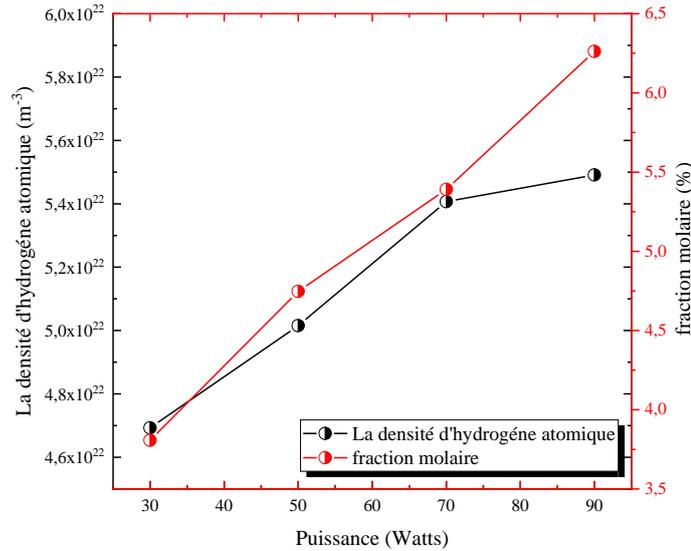


Figure IV.27: Evolution de la concentration de l'hydrogène atomique et de la fraction molaire en fonction de la puissance du plasma créé par la torche microonde. Conditions du plasma : Pression 100 mbar, débit H_2 : 98 sccm, débit Ar : 2 sccm.

IV.4 Etude du dépôt de poudres à partir du mélange CH_4/H_2 en utilisant la torche plasma microonde

Le dépôt de poudres par la torche plasma microonde a été fait en utilisant un mélange CH_4/H_2 . Les poudres ont été déposées sur des substrats en silicium préalablement nettoyés. Les conditions et paramètres du plasma qui ont permis le dépôt de poudres sont :

- débit de CH_4 : 4 sccm, débit de H_2 : 96 sccm,
- distance entre la torche plasma et le substrat : 5mm,
- fréquence micro-ondes : 2,45 GHz,
- pression du réacteur : 100 mbar,
- puissance injectée au plasma : 90 W,
- temps de dépôt : 60 min,
- température : température ambiante.

IV.4.1 Observations morphologiques et analyse élémentaire des poudres

La figure IV.28 montre une image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) d'un dépôt élaboré en utilisant les conditions ci-dessus. Cette image montre une morphologie poudreuse formant des agglomérats de nanoparticules répartis aléatoirement. Ces agglomérats semblent assez denses et leur taille varie de quelques dizaines de nm à près du micromètre pour ceux ayant les tailles les plus importantes.

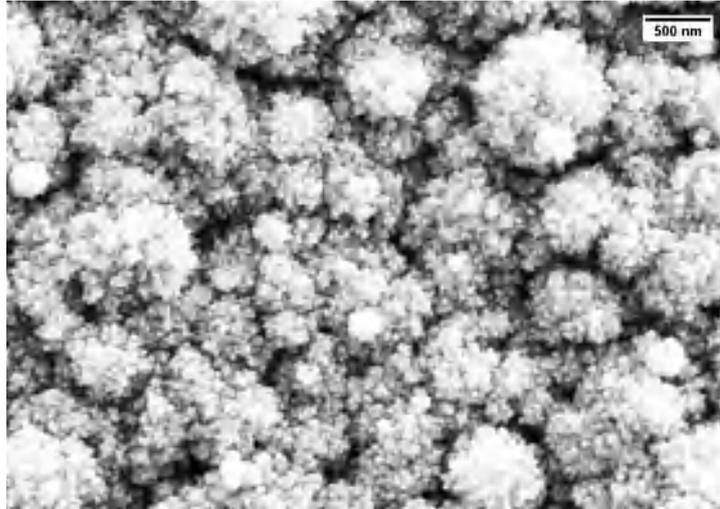


Figure IV.28: Image MEB de la surface d'un dépôt de poudres élaboré sur un substrat de silicium par plasma torche microonde à partir du mélange CH_4 (4sccm) / H_2 (96 sccm) (Puissance plasma : 90 W, Pression totale : 100 mbar, durée du dépôt : 60 min).

L'analyse élémentaire de la composition de ces poudres a été faite par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX pour Energy Dispersive X-ray) sur des particules de taille autour de 10 nm. Nous avons reporté sur la figure IV.29 un exemple de spectres EDX caractérisant ces nanoparticules. Il montre un pic très intense de carbone, un pic de très faible intensité attribué à la présence d'oxygène et un pic de silicium sous forme de traces. L'analyse stœchiométrique de la nanoparticule montre que cette dernière est composée de plus de 99% de carbone, 0,9% d'oxygène et de Si sous forme de traces provenant vraisemblablement du substrat.

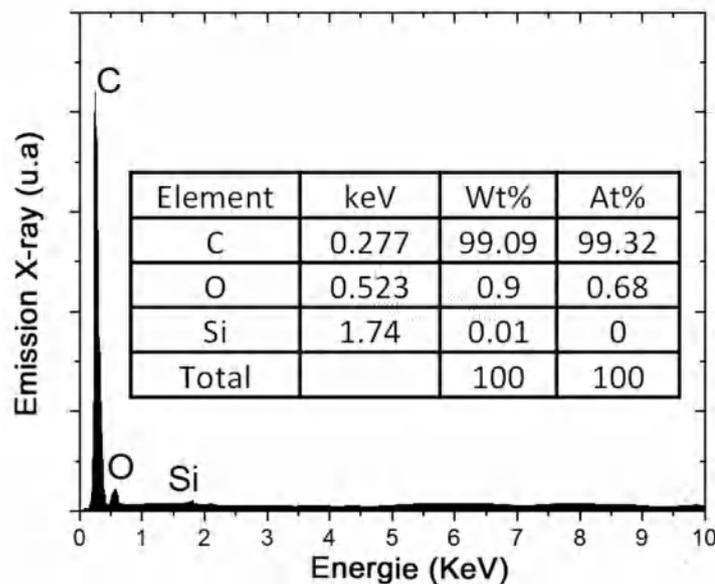


Figure IV.29: Spectre EDX et analyse stœchiométrique caractérisant une nanoparticule de taille proche de 10 nm de l'échantillon dont l'image MEB est reporté sur la figure IV.28 (conditions de

dépôt : CH₄ (4sccm) /H₂ (96 sccm), puissance plasma : 90 W, pression totale : 100 mbar, durée du dépôt : 60 min).

Sur la figure IV.30 nous avons reporté un spectre micro Raman enregistré avec une excitation laser à 473 nm. Ce spectre montre la présence de trois pics principaux dans la gamme de nombres d'ondes 1000 – 1700 cm⁻¹. Le pic le plus intense situé à 1129 cm⁻¹ et que nous avons attribué au mode ν_1 du transpolyacétylène [52] comporte un épaulement aux alentours de 1066 cm⁻¹. Signalons que le transpolyacétylène est formé de doubles et simples liaisons carbone-carbone (-C*=C*-) et de liaisons C-H. Les atomes d'hydrogène dans le plasma riche en hydrogène terminent les liaisons pendantes (*) pour la stabilisation et forment le transpolyacétylène. Les deux autres pics sont formés d'une bande entre 1280 et 1480 cm⁻¹ centrée aux alentours de 1330 cm⁻¹ et d'un pic de forme gaussienne situé à 1598 cm⁻¹. La déconvolution du pic le plus intense centré à 1129 cm⁻¹ et de la bande de vibration entre 1280 et 1480 cm⁻¹ a permis de révéler la présence d'un pic situé à 1066 cm⁻¹ ainsi que de deux pics situés à 1328 et 1383 cm⁻¹.

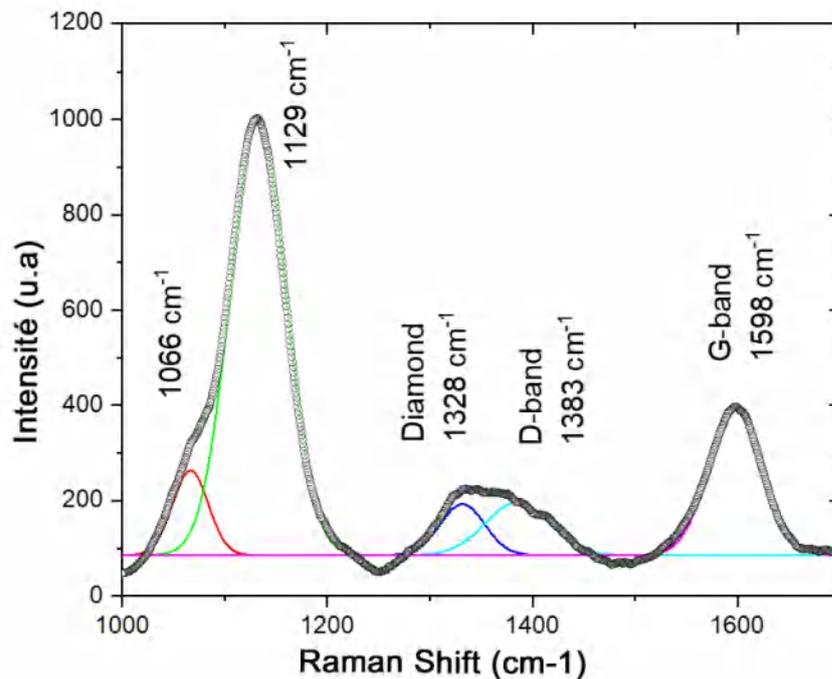


Figure IV.30: Spectre micro Raman caractérisant une nanoparticule de taille proche de 10 nm de l'échantillon dont l'image MEB est reportée sur la figure IV.29 (conditions de dépôt : CH₄ (4sccm) /H₂ (96 sccm), puissance plasma : 90 W, pression totale : 100 mbar, durée du dépôt : 60 min).

Il est connu que pour le diamant ayant une qualité cristalline élevée, un pic à 1332 cm⁻¹ est couramment utilisé comme signature de cette forme de carbone [53]. Néanmoins, dans notre cas (température ambiante et basse pression), la formation du diamant ne s'est pas faite dans des conditions optimales qui permettent d'obtenir des grains de petite taille. Par conséquent, en

raison du confinement des phonons, un élargissement asymétrique a été observé et ce pic de diamant a été décalé vers le bleu à 1329 cm^{-1} . Il caractérise en fait le diamant à l'échelle nanométrique [54]. Les pics de 1385 et 1598 cm^{-1} correspondent respectivement au sp^2 du pic de carbone D (bande de défauts) et au sp^2 du pic de carbone de la bande G [55, 56]. Ces résultats nous montrent que les poudres que nous avons déposées à partir du mélange CH_4/H_2 dans les conditions citées plus haut sont formées de diamant nanocristallin.

La taille des nanodiamants a été estimée par les images MET présentées sur la figure IV.31. Les observations MET montrent une microstructure sous forme d'agglomérats de nanoparticules de carbone d'un diamètre d'environ 10 nm comme celles déjà révélée par l'observation MEB (figure IV.28). Le plasma généré par la torche dans le mélange CH_4/H_2 a permis de synthétiser comme le montre la figure IV.31b, une nanostructure hybride dans laquelle à la fois du carbone graphitique et du cristal de diamant ont été observées. Les « d-spacings » de $0,21\text{ nm}$ et $0,35\text{ nm}$ montrés sur l'image MET sont cohérents avec le plan diamant (111) [57] et le plan graphite (002) [58, 59], respectivement.

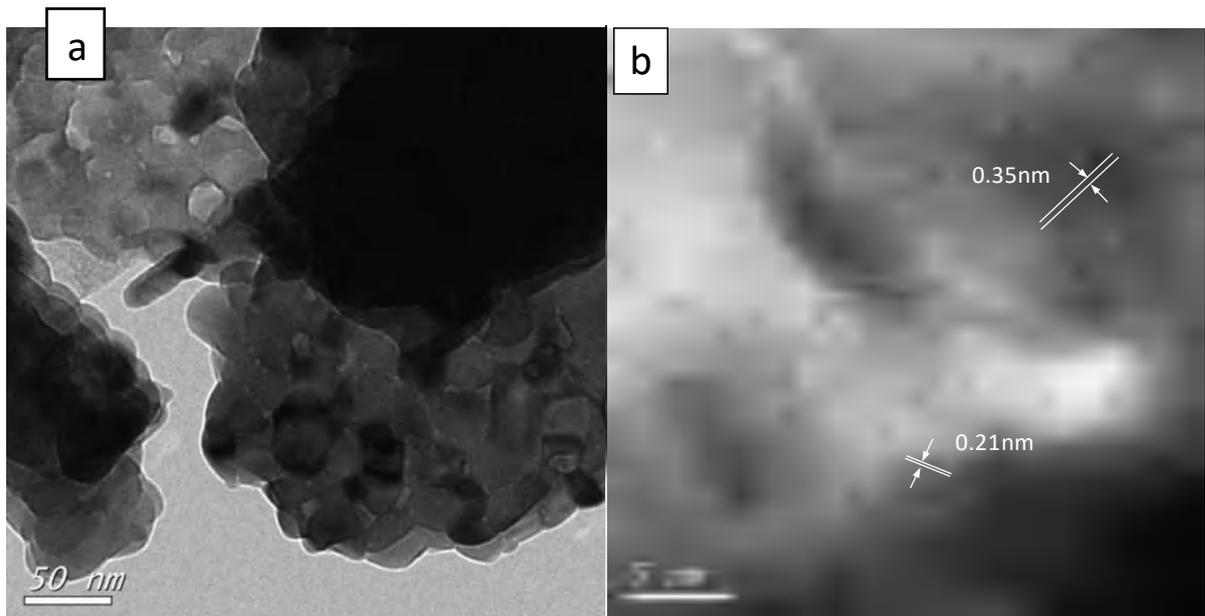


Figure IV.31: Image MET de nanoparticules de carbone de différentes résolutions a) 50 nm et b) 5 nm .

L'analyse des poudres par spectroscopie de pertes d'énergie X (EELS pour Electron Energy Loss Spectroscopy) correspondant au même endroit montré sur l'image MET de la figure IV.31b a révélé une transition du type $1s \rightarrow \sigma^*$ qui correspond au carbone hybridé sp^3 ainsi que la présence d'une certaine quantité de carbone hybridé sp^2 à travers la transition $1s \rightarrow \pi^*$ (Figure IV.32).

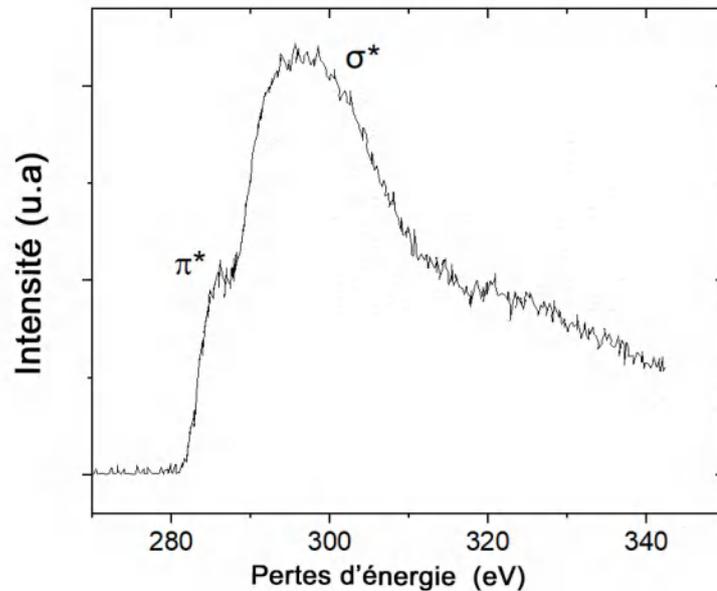


Figure IV.32: Spectre EELS des poudres montrant la présence du carbone hybridé sp^2 (transition $1s \rightarrow \pi^*$) et du carbone hybridé sp^3 (transition $1s \rightarrow \sigma^*$).

IV.4.2 Effet de la puissance microonde du plasma de la torche sur les propriétés des poudres élaborées à partir du mélange CH_4/H_2

En utilisant la technique de la spectroscopie d'émission optique, nous avons montré dans le paragraphe IV.3 que la température du gaz qui joue un rôle clé dans la chimie en phase gazeuse, dépend de la puissance injectée. La dissociation des molécules de CH_4 et H_2 est d'autant plus prononcée que la puissance injectée au plasma est importante et que la pression dans l'enceinte assez convenable pour ne pas réduire significativement le libre parcours moyen des espèces chargées. La bande H_2 Fulcher- α a été utilisée pour estimer la température de rotation expérimentale (considérée du même ordre de grandeur que la température du gaz). La valeur de cette température calculée à partir du tracé de Boltzmann augmente avec la puissance injectée dans le plasma (Fig.IV.33 a), atteignant des valeurs dans la gamme 525 - 760k lorsque la puissance injectée à la torche plasma passe de 30 à 90 watts. En augmentant la puissance injectée, plus d'énergie est transférée aux molécules du gaz par les électrons lors des collisions, induisant l'augmentation de sa température.

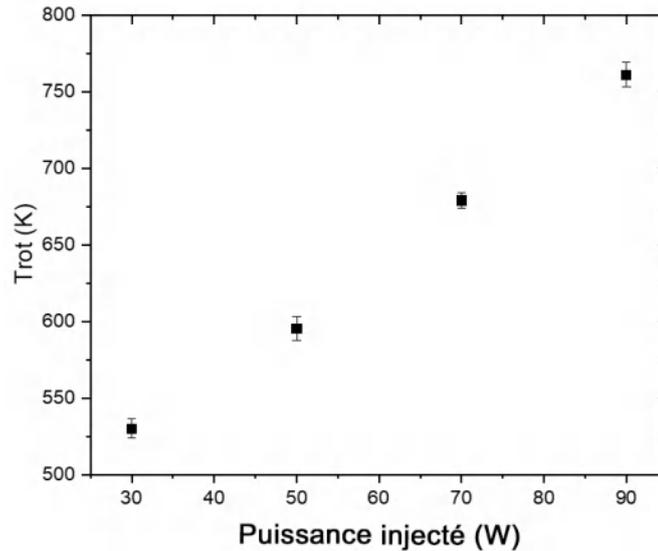


Figure IV.33: Variation de la température de rotation du gaz hydrogène mesurée par OES (tracé de Boltzmann) en fonction de la puissance micro-onde injectée. Condition du plasma ; pression : 100 mbar, débit de CH_4 : 4 sccm, débit de H_2 : 96 sccm, temp de dépôt : 60 min

Comme le montre les images MEB de la figure IV.34, cette augmentation de la puissance injectée au plasma a un effet considérable sur la croissance des poudres et la morphologie de la surface du matériau déposé. Ainsi, pour une faible valeur de puissance (30 watts), la surface du dépôt est relativement lisse si ce n'est la présence de seulement quelques poudres de faibles dimensions, suffisamment éloignées les unes des autres. L'augmentation de la puissance injectée au plasma jusqu'à une valeur de 70 watts favorise la formation de plus de poudres avec des tailles plus importantes et une plus large distribution sur la surface du substrat. A une puissance de 90 watts, la surface du substrat de silicium est complètement recouverte par les poudres formant des agglomérats de nanoparticules plus ou moins compacts et de tailles différentes mais beaucoup plus grandes que celles formées à 70 watts, atteignant pour certaines près du micromètre comme nous l'avons signalé plus haut.

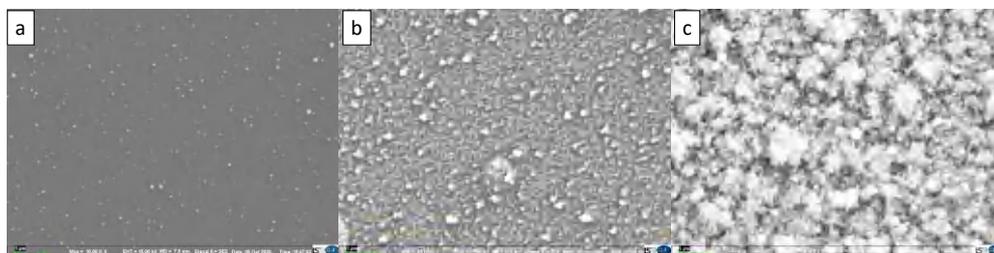
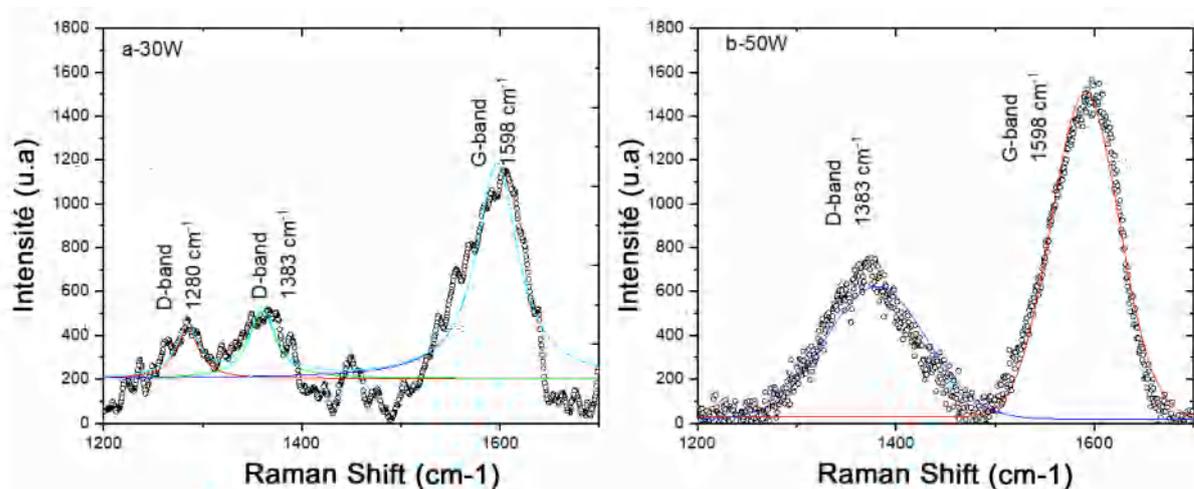


Figure IV.34: Images MEB montrant l'effet de la puissance du plasma injecté sur la morphologie de la surface du dépôt et la formation de nanoparticules de carbone (puissances injectées : a) 30W, b) 70W et c) 90W).

Signalons qu'aucun chauffage externe n'a été appliqué au substrat et seul l'effet du

bombardement de sa surface par les espèces énergétiques a induit une faible élévation de sa température. Cette dernière atteint une valeur autour de 343 K dans la gamme des valeurs de puissance utilisées. A cet effet, l'augmentation de la taille des poudres et de leur densification lorsque la puissance injectée au plasma passe de 30 à 90 watts ne peut être expliquée que par des processus se produisant dans la phase gaz du plasma. La formation des nanoparticules du diamant se produit donc principalement en phase gazeuse et le substrat sert comme un collecteur qui permet de les rassembler. Par conséquent, le changement de morphologie lorsque la puissance augmente (Figure IV.34) est certainement plus lié à une élévation de la température du gaz H₂ et/ou de la concentration des atomes d'hydrogène montrée sur la figure IV.27 et la figure IV.33 respectivement. Par ailleurs, une valeur plus élevée de la puissance injectée au plasma devrait fournir des conditions de plasma hautement réactives qui permettent une décomposition poussée des molécules de CH₄ pour produire suffisamment d'espèces chimiques C₁ (CH₃, CH₂ et CH). La présence d'espèces C₁ ainsi qu'une concentration élevée d'hydrogène devraient être propices à la croissance du nanodiamant [60, 61]. Des réacteurs similaires à plasma micro-ondes sans substrat ont été utilisés dans d'autres travaux pour synthétiser divers matériaux [62, 63].

Les spectres Raman relatifs aux dépôts réalisés avec des puissances injectées au plasma de 30, 50, 70 et 90 watts et une pression de 100 mbar et un débit de méthane de 4 sccm, un débit d'hydrogène de 96 sccm, sont reportés sur la figure IV.35. La déconvolution des pics apparaissant sur ces spectres montre que le pic relatif à la présence de diamant « massif » (1332 cm⁻¹) ou de diamant à l'échelle nanométrique (1329 cm⁻¹) ne commence à être décelé que pour des puissances de 70 watts et au-delà. A une puissance de 90 watts, ce pic apparait à un nombre d'onde de 1330 cm⁻¹, proche de celui caractérisant le diamant « massif ».



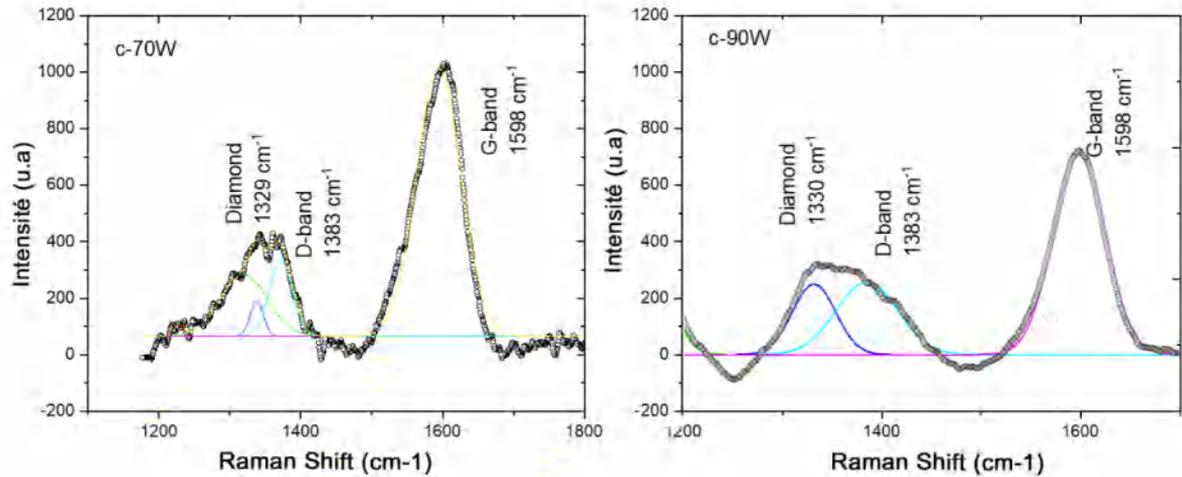


Figure IV.35: Spectres Raman des échantillons élaborés avec différentes puissances : a) 30W, b) 50W c)70W et d) 90W

Pour mieux comprendre l'influence de la puissance injectée au plasma sur la croissance du diamant, nous avons fait une analyse des intensités des pics issus de la déconvolution des pics apparaissant sur les spectres Raman (Figure IV.35). L'évolution du rapport I_D/I_G où I_D et I_G représentent les intensités des pics relatifs au carbone de la bande D et des pics relatifs au carbone graphitique (bande G) respectivement, et du rapport sp^3/sp^2 en fonction de la puissance injectée au plasma (Figure IV.36), montre que cette dernière favorise la formation de carbone sp^3 du fait que lorsque la puissance injectée est plus élevée, plus d'atomes d'hydrogène sont dissociés. Ces atomes d'hydrogène jouent un rôle important dans la réaction H-shifting de CH_4 , produisant des radicaux CH_x . Le rapport entre $[H]$ et $[CH_x]$ est crucial pour la nucléation et la croissance du diamant [61] et aucun carbone sp^3 n'a été détecté dans des dépôts élaborés avec une puissance inférieure à 70W. De plus, le rapport I_D/I_G diminue de 0,53 à 0,33 avec l'augmentation de la puissance. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature montrant que le rapport I_D/I_G diminue avec l'augmentation de la fraction sp^3 dans les films de carbone amorphe [64, 65].

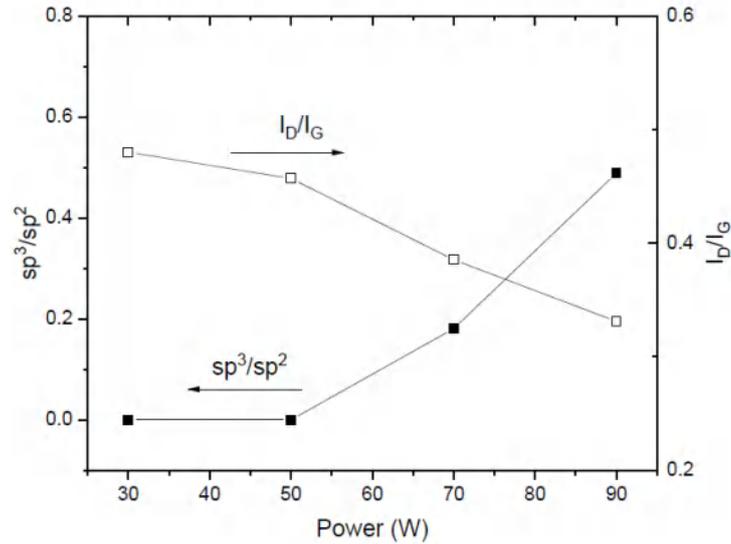


Figure IV.36: Evolution des rapports sp^3/sp^2 (à gauche) et I_D/I_G (à droite) en fonction de la puissance injectée au plasma (le rapport de liaisons sp^3/sp^2 est calculé à partir de l'intensité du pic du diamant à 1328 cm^{-1} et de l'intensité de la bande G vers 1598 cm^{-1})

Des études antérieures par nucléation homogène ont produit des nanoparticules de diamant utilisant du $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ [66] ou de l'éthanol [62]. Les atomes H et les radicaux CH_3 sont généralement considérés comme des constituants clés dans la plupart des environnements CVD du diamant. Les atomes d'hydrogène pourraient préférentiellement graver le carbone non-diamant et permettre la croissance du carbone en phase diamant [67]. Cette réaction devrait contribuer à la formation par notre procédé de nanodiamants que les observations MET présentées sur la figure IV.31 ont révélé. Outre la gravure préférentielle du carbone non-diamant, une quantité suffisante d'atomes d'hydrogène pourrait aider à initier les processus responsables de la croissance du diamant en empêchant l'espèce C_1 de produire du carbone autre que le diamant.

La connaissance de distribution granulométrique (PSD pour Particle Size Distribution) des nanoparticules dans un matériau est importante pour comprendre ses propriétés physiques et chimiques. La PSD affecte la réactivité des solides en participant aux réactions chimiques, c'est pourquoi elle doit être étroitement contrôlée dans de nombreux produits industriels [68]. L'étude de la diffusion dynamique de la lumière (DLS pour Dynamic Light Scattering) est une technique qui permet de fournir des informations sur la dispersion des nanoparticules, c'est-à-dire si ces dernières sont monodispersées ou polydispersées. La figure IV.37 montre la distribution granulométrique des nanoparticules de diamant synthétisées dans nos dépôts élaborés à partir du mélange CH_4/H_2 pendant des durées de 20, 40 et 60 min, à une pression de 100 mbar, une puissance de 25 W, un débit d'Ar de 10 sccm, un débit de CH_4 de 1.5 sccm et un

débit de H₂ de 20 sccm. Les observations MEB montrent que l'augmentation de la durée du dépôt favorise la croissance de la taille de grains, passant de 5 nm pour des durées de dépôt de 20 min jusqu'à atteindre 80 nm pour des durées de dépôt de 60 min. L'étude de la distribution en taille des nanoparticules montre que pour une durée de dépôt de 20 min, leur taille moyenne est de l'ordre de 7 nm, elle augmente à près de 15 nm pour une durée de 40 min jusqu'à atteindre une taille de près de 30 nm lorsque la durée du dépôt est de 60 min. Les histogrammes de la figure IV.37 montrent que tant que le temps de dépôt est autour de 20 min, la distribution granulométrique est étroite (taille autour de 7 nm) et ainsi nous avons une dispersion des nanoparticules de type monodispersé.

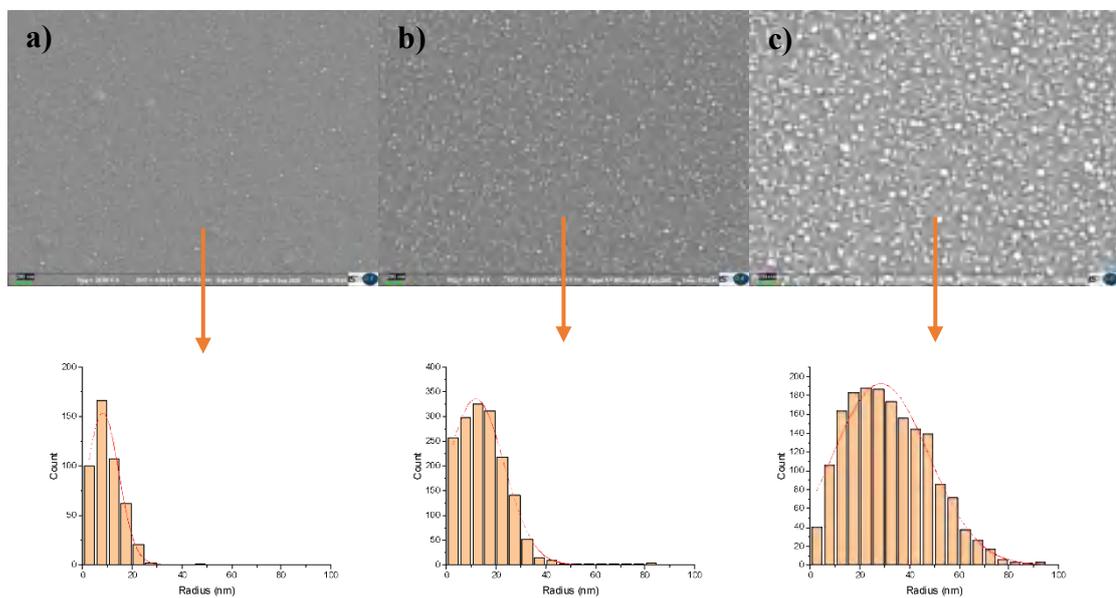


Figure IV.37: Distribution granulométrique des NPs déposées, a) 20 min, b) 40 min et c) 60 min. Conditions du plasma ; pression : 100 mbar, puissance 25 W, débits (Ar :10 sccm, CH₄: 1.5 sccm et H₂: 20 sccm).

IV.5 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté une procédure dédiée à l'analyse des résultats de diagnostic de plasma créés dans des vapeurs de molécules de CH₄ avec un mélange d'hydrogène et d'argon grâce à l'utilisation d'une torche plasma microonde que nous avons mis en place. Le diagnostic de la phase gazeuse par spectroscopie d'émission optique, nous a permis de mesurer la température du gaz, la densité électronique par deux approches différentes ainsi que la mesure de la température électronique et de la densité des atomes d'hydrogène excités. Les résultats obtenus ont contribué à la compréhension de certains processus amenant à la formation par ce procédé de poudres collectées sur un substrat. Les analyses physico-chimiques par

microscopies MEB et MET ainsi que par spectroscopie Raman, EELS et EDX ont révélé la formation de nanodiamants de taille d'environ 10 nm. Leur formation est favorisée par l'augmentation de la puissance injectée au plasma au-delà d'une certaine valeur.

IV.6 Référence :

- [1] E. KNUTSON AND K. WHITBY, "AEROSOL CLASSIFICATION BY ELECTRIC MOBILITY: APPARATUS, THEORY, AND APPLICATIONS," JOURNAL OF AEROSOL SCIENCE, VOL. 6, NO. 6, PP. 443-451, 1975.
- [2] P. INTRA AND N. TIPPAYAWONG, "AN OVERVIEW OF DIFFERENTIAL MOBILITY ANALYZERS FOR SIZE CLASSIFICATION OF NANOMETER-SIZED AEROSOL PARTICLES," SONGKLANAKARIN JOURNAL OF SCIENCE & TECHNOLOGY, VOL. 30, NO. 2, 2008.
- [3] N. DERKAOUI, C. ROND, T. GRIES, G. HENRION, AND A. GICQUEL, "DETERMINING ELECTRON TEMPERATURE AND ELECTRON DENSITY IN MODERATE PRESSURE H₂/CH₄ MICROWAVE PLASMA," JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS, VOL. 47, NO. 20, P. 205201, 2014.
- [4] K. HASSOUNI, O. LEROY, S. FARHAT, AND A. GICQUEL, "MODELING OF H₂ AND H₂/CH₄ MODERATE-PRESSURE MICROWAVE PLASMA USED FOR DIAMOND DEPOSITION," PLASMA CHEMISTRY AND PLASMA PROCESSING, VOL. 18, NO. 3, PP. 325-362, 1998.
- [5] V. GAROFANO, R. BÉRARD, X. GLAD, C. JOBLIN, K. MAKASHEVA, AND L. STAFFORD, "TIME-RESOLVED ANALYSIS OF THE PRECURSOR FRAGMENTATION KINETICS IN AN HYBRID PVD/PECVD DUSTY PLASMA WITH PULSED INJECTION OF HMDSO," PLASMA PROCESSES AND POLYMERS, VOL. 16, NO. 11, P. 1900044, 2019.
- [6] M. ABDEL-RAHMAN, T. GANS, V. SCHULZ-VON DER GATHEN, AND H. DÖBELE, "SPACE AND TIME RESOLVED ROTATIONAL STATE POPULATIONS AND GAS TEMPERATURES IN AN INDUCTIVELY COUPLED HYDROGEN RF DISCHARGE," PLASMA SOURCES SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOL. 14, NO. 1, P. 51, 2005.
- [7] V. N. OCHKIN, SPECTROSCOPY OF LOW TEMPERATURE PLASMA. JOHN WILEY & SONS, 2009.
- [8] E. BRINKMAN, G. RAICHE, M. BROWN, AND J. JEFFRIES, "OPTICAL DIAGNOSTICS FOR TEMPERATURE MEASUREMENT IN A DC ARCJET REACTOR USED FOR DIAMOND DEPOSITION," APPLIED PHYSICS B, VOL. 64, NO. 6, PP. 689-697, 1997.
- [9] 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, VOL. 2010, 2010.
- [10] T.-L. ZHAO ET AL., "DETERMINATION OF VIBRATIONAL AND ROTATIONAL TEMPERATURES IN A GLIDING ARC DISCHARGE BY USING OVERLAPPED MOLECULAR EMISSION SPECTRA," JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS, VOL. 46, NO. 34, P. 345201, 2013.
- [11] U. K. A. L. D. TSENDIN, ELECTRON KINETICS AND APPLICATIONS OF GLOW DISCHARGES. SERIES B: PHYSICS, 2002.
- [12] M. VASILJEVIĆ, G. L. MAJSTOROVIĆ, D. SPASOJEVIĆ, AND N. KONJEVIĆ, "Q-BRANCH OF FULCHER-A DIAGONAL BANDS FOR DETERMINATION OF THE AXIAL TEMPERATURE DISTRIBUTION IN THE CATHODE SHEATH REGION OF HYDROGEN AND HYDROGEN-ARGON ABNORMAL GLOW DISCHARGE," JOURNAL OF QUANTITATIVE SPECTROSCOPY AND RADIATIVE TRANSFER, VOL. 254, P. 107195, 2020.
- [13] L. TOMASINI, A. ROUSSEAU, G. GOUSSET, AND P. LEPRINCE, "SPECTROSCOPIC TEMPERATURE MEASUREMENTS IN A MICROWAVE DISCHARGE," JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS, VOL. 29, NO. 4, P. 1006, 1996.
- [14] G. LOMBARDI, "DIAGNOSTICS SPECTROSCOPIQUES D'ESPECES CARBONEES ET MODELISATION PHYSICO-CHEMIQUE DE PLASMAS MICRO-ONDES DANS LES MELANGES H₂/CH₄ ET AR/H₂/CH₄ UTILISES POUR LE DEPOT DE DIAMANT," UNIVERSITE PARIS SUD-PARIS XI, 2003.
- [15] G. L. MAJSTOROVIĆ, N. ŠIŠOVIĆ, AND N. KONJEVIĆ, "ROTATIONAL AND VIBRATIONAL TEMPERATURES OF MOLECULAR HYDROGEN IN A HOLLOW CATHODE GLOW DISCHARGE," PLASMA SOURCES SCIENCE AND

- TECHNOLOGY, VOL. 16, NO. 4, P. 750, 2007.
- [16] G. HERZBERG AND J. W. T. SPINKS, MOLECULAR SPECTRA AND MOLECULAR STRUCTURE: INFRARED AND RAMAN SPECTRA OF POLYATOMIC MOLECULES. VAN NOSTRAND REINHOLD, 1945.
- [17] K. GAZELI, G. LOMBARDI, X. AUBERT, C. Y. DULUARD, S. PRASANNA, AND K. HASSOUNI, "PROGRESSES ON THE USE OF TWO-PHOTON ABSORPTION LASER INDUCED FLUORESCENCE (TALIF) DIAGNOSTICS FOR MEASURING ABSOLUTE ATOMIC DENSITIES IN PLASMAS AND FLAMES," PLASMA, VOL. 4, NO. 1, PP. 145-171, 2021.
- [18] B. XIAO, S. KADO, S. KAJITA, AND D. YAMASAKI, "ROVIBRATIONAL DISTRIBUTION DETERMINATION OF H₂ IN LOW TEMPERATURE PLASMAS BY FULCHER-A BAND SPECTROSCOPY," PLASMA PHYSICS AND CONTROLLED FUSION, VOL. 46, NO. 4, P. 653, 2004.
- [19] R. GARG, T. ANDERSON, R. LUCHT, T. FISHER, AND J. GORE, "GAS TEMPERATURE MEASUREMENTS IN A MICROWAVE PLASMA BY OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY UNDER SINGLE-WALL CARBON NANOTUBE GROWTH CONDITIONS," JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS, VOL. 41, NO. 9, P. 095206, 2008.
- [20] Z. QING, D. OTORBAEV, G. BRUSSAARD, M. VAN DE SANDEN, AND D. SCHRAM, "DIAGNOSTICS OF THE MAGNETIZED LOW-PRESSURE HYDROGEN PLASMA JET: MOLECULAR REGIME," JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, VOL. 80, NO. 3, PP. 1312-1324, 1996.
- [21] K. PASHOVA, I. HINKOV, X. AUBERT, S. PRASANNA, F. BÉNÉDIC, AND S. FARHAT, "GRAPHENE SYNTHESIS BY MICROWAVE PLASMA CHEMICAL VAPOR DEPOSITION: ANALYSIS OF THE EMISSION SPECTRA AND MODELING," PLASMA SOURCES SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOL. 28, NO. 4, P. 045001, 2019.
- [22] E. J. MAHONEY, B. S. TRUSCOTT, M. N. ASHFOLD, AND Y. A. MANKELEVICH, "OPTICAL EMISSION FROM C₂-ANIONS IN MICROWAVE-ACTIVATED CH₄/H₂ PLASMAS FOR CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF DIAMOND," THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A, VOL. 121, NO. 14, PP. 2760-2772, 2017.
- [23] H. ZHOU, J. WATANABE, M. MIYAKE, A. OGINO, M. NAGATSU, AND R. ZHAN, "OPTICAL AND MASS SPECTROSCOPY MEASUREMENTS OF AR/CH₄/H₂ MICROWAVE PLASMA FOR NANO-CRYSTALLINE DIAMOND FILM DEPOSITION," DIAMOND AND RELATED MATERIALS, VOL. 16, NO. 4-7, PP. 675-678, 2007.
- [24] F. ROUX, F. MICHAUD, AND M. VERVLOET, "HIGH-RESOLUTION FOURIER SPECTROMETRY OF 14N₂ VIOLET EMISSION SPECTRUM: EXTENSIVE ANALYSIS OF THE C³Π_u→ B³Π_g SYSTEM," JOURNAL OF MOLECULAR SPECTROSCOPY, VOL. 158, NO. 2, PP. 270-277, 1993.
- [25] C. O. LAUX AND C. H. KRUGER, "ARRAYS OF RADIATIVE TRANSITION PROBABILITIES FOR THE N₂ FIRST AND SECOND POSITIVE, NO BETA AND GAMMA, N⁺ 2 FIRST NEGATIVE, AND O₂ SCHUMANN-RUNGE BAND SYSTEMS," JOURNAL OF QUANTITATIVE SPECTROSCOPY AND RADIATIVE TRANSFER, VOL. 48, NO. 1, PP. 9-24, 1992.
- [26] G. FAURE, "PARTITION FUNCTIONS FOR DIATOMIC MOLECULES IN PLASMAS OUT OF THERMAL EQUILIBRIUM," PLASMA SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOL. 14, NO. 3, P. 192, 2012.
- [27] Q. ZHANG ET AL., "DETERMINATION OF VIBRATIONAL AND ROTATIONAL TEMPERATURES IN HIGHLY CONSTRICTED NITROGEN PLASMAS BY FITTING THE SECOND POSITIVE SYSTEM OF N₂ MOLECULES," AIP ADVANCES, VOL. 5, NO. 5, P. 057158, 2015.
- [28] M. VELGHE AND S. LEACH, "DURÉE DE VIE RADIATIVE DE L'ÉTAT D 3Π_g DE LA MOLÉCULE C₂ EXCITÉE DANS UN PLASMA PRODUIT PAR LASER," LE JOURNAL DE PHYSIQUE COLLOQUES, VOL. 34, NO. C2, PP. C2-111-C2-116, 1973.
- [29] B. SISMANOGLU, J. AMORIM, J. SOUZA-CORRÊA, C. OLIVEIRA, AND M. GOMES, "OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY DIAGNOSTICS OF AN ATMOSPHERIC PRESSURE DIRECT CURRENT MICROPLASMA JET," SPECTROCHIMICA ACTA PART B: ATOMIC SPECTROSCOPY, VOL. 64, NO. 11-12, PP. 1287-1293, 2009.
- [30] S. HEJKERS, M. AGHAEI, AND A. BOGAERTS, "PLASMA-BASED CH₄ CONVERSION INTO HIGHER

- HYDROCARBONS AND H₂: MODELING TO REVEAL THE REACTION MECHANISMS OF DIFFERENT PLASMA SOURCES," THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, VOL. 124, NO. 13, PP. 7016-7030, 2020/04/02 2020, DOI: 10.1021/ACS.JPCC.0C00082.
- [31] A. BOLSHAKOV ET AL., "SINGLE CRYSTAL DIAMOND GROWTH BY MPCVD AT SUBATMOSPHERIC PRESSURES," MATERIALS TODAY COMMUNICATIONS, VOL. 25, P. 101635, 2020.
- [32] S. AVTAEVA AND T. LAPOCHKINA, "CHARACTERISTICS OF MOLECULAR HYDROGEN AND CH* RADICALS IN A METHANE PLASMA IN A MAGNETICALLY ENHANCED CAPACITIVE RF DISCHARGE," PLASMA PHYSICS REPORTS, VOL. 33, NO. 9, PP. 774-785, 2007.
- [33] J. LIN, S. ORAZBAYEV, M. HÉNAULT, T. LECAS, K. TAKAHASHI, AND L. BOUFENDI, "EFFECTS OF GAS TEMPERATURE, PRESSURE, AND DISCHARGE POWER ON NUCLEATION TIME OF NANO-PARTICLES IN LOW PRESSURE C₂H₂/AR RF PLASMAS," JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, VOL. 122, NO. 16, P. 163302, 2017.
- [34] M. HENAUULT, "METROLOGIE DES NANOPARTICULES DANS UN PLASMA FROID CAPACITIF BASSE PRESSION: DEVELOPPEMENT DE DIAGNOSTICS DE METROLOGIE DES NANOPARTICULES," UNIVERSITE D'ORLEANS, 2015.
- [35] R. VAN DER HORST, T. VERREYCKEN, E. VAN VELDHUIZEN, AND P. BRUGGEMAN, "TIME-RESOLVED OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY OF NANOSECOND PULSED DISCHARGES IN ATMOSPHERIC-PRESSURE N₂ AND N₂/H₂O MIXTURES," JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS, VOL. 45, NO. 34, P. 345201, 2012.
- [36] T. FUJIMOTO, "PLASMA SPECTROSCOPY," IN PLASMA POLARIZATION SPECTROSCOPY: SPRINGER, 2008, PP. 29-49.
- [37] H. GRIEM, "SPECTRAL LINE BROADENING BY PLASMAS ACADEMIC PRESS," NEW YORK, 1974.
- [38] S. G. BELOSTOTSKIY, T. OUK, V. M. DONNELLY, D. J. ECONOMOU, AND N. SADEGHI, "GAS TEMPERATURE AND ELECTRON DENSITY PROFILES IN AN ARGON DC MICRODISCHARGE MEASURED BY OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY," JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, VOL. 107, NO. 5, P. 053305, 2010.
- [39] E. BESUELLE, "CONTRIBUTION A L'ETUDE D'UN PLASMA CREE DE FACON CONTINUE PAR BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE ET DE SON MELANGE AVEC UN PHOTO-PLASMA PULSE. INFLUENCE DES COLLISIONS SUR LES CONES DE RESONANCE," PARIS 6, 1997.
- [40] M. A. GIGOSOS, M. Á. GONZALEZ, AND V. N. CARDEÑOSO, "COMPUTER SIMULATED BALMER-ALPHA, -BETA AND -GAMMA STARK LINE PROFILES FOR NON-EQUILIBRIUM PLASMAS DIAGNOSTICS," SPECTROCHIMICA ACTA PART B: ATOMIC SPECTROSCOPY, VOL. 58, NO. 8, PP. 1489-1504, 2003/08/15/2003, DOI: [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/S0584-8547\(03\)00097-1](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00097-1).
- [41] J. PALOMARES ET AL., "H_β STARK BROADENING IN COLD PLASMAS WITH LOW ELECTRON DENSITIES CALIBRATED WITH THOMSON SCATTERING," SPECTROCHIMICA ACTA PART B: ATOMIC SPECTROSCOPY, VOL. 73, PP. 39-47, 2012.
- [42] C. O. LAUX, T. SPENCE, C. KRUGER, AND R. ZARE, "OPTICAL DIAGNOSTICS OF ATMOSPHERIC PRESSURE AIR PLASMAS," PLASMA SOURCES SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOL. 12, NO. 2, P. 125, 2003.
- [43] B. SISMANOGLU ET AL., "SPECTROSCOPIC DIAGNOSTICS AND ELECTRIC FIELD MEASUREMENTS IN THE NEAR-CATHODE REGION OF AN ATMOSPHERIC PRESSURE MICROPLASMA JET," THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL D, VOL. 60, NO. 3, PP. 479-487, 2010.
- [44] X. TAO ET AL., "CH₄-CO₂ REFORMING BY PLASMA—CHALLENGES AND OPPORTUNITIES," PROGRESS IN ENERGY AND COMBUSTION SCIENCE, VOL. 37, NO. 2, PP. 113-124, 2011.
- [45] J. ASENJO-CASTILLO AND I. VARGAS-BLANCO, "EMISSION SPECTROSCOPY OF AN ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA," REVISTA TECNOLOGÍA EN MARCHA, VOL. 29, PP. 47-58, 2016.
- [46] J. TRELLES, C. CHAZELAS, A. VARDELLE, AND J. HEBERLEIN, "ARC PLASMA TORCH MODELING," JOURNAL

- OF THERMAL SPRAY TECHNOLOGY, VOL. 18, NO. 5, PP. 728-752, 2009.
- [47] K. TAKAHASHI, J. LIN, M. HÉNAULT, AND L. BOUFENDI, "MEASUREMENTS OF ION DENSITY AND ELECTRON TEMPERATURE AROUND VOIDS IN DUSTY PLASMAS," IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, VOL. 46, NO. 4, PP. 704-708, 2017.
- [48] K. TAKAHASHI, J. LIN, M. HÉNAULT, AND L. BOUFENDI, "MEASUREMENTS OF ION DENSITY AND ELECTRON TEMPERATURE AROUND VOIDS IN DUSTY PLASMAS," IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, VOL. 46, NO. 4, PP. 704-708, 2018, DOI: 10.1109/TPS.2017.2752209.
- [49] Y. WANG, X. ZHU, Z. CHEN, AND F. HUANG, "NUMERICAL STUDY ON THE INFLUENCE OF ELECTRON TEMPERATURE ON VOID FORMATION IN DUSTY PLASMA," PHYSICA SCRIPTA, VOL. 95, NO. 5, P. 055606, 2020.
- [50] J. PERRIN AND C. HOLLENSTEIN, "DUSTY PLASMAS: PHYSICS, CHEMISTRY AND TECHNOLOGICAL IMPACTS IN PLASMA PROCESSING," ED: WILEY CHICHESTER, 1999.
- [51] A. GICQUEL, M. CHENEVIER, K. HASSOUNI, A. TSEREPI, AND 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, VOL. 83, NO. 12, PP. 7504-7521, 1998.
- [52] A. FERRARI AND J. ROBERTSON, "ORIGIN OF THE 1 1 5 0- CM- 1 RAMAN MODE IN NANOCRYSTALLINE DIAMOND," PHYSICAL REVIEW B, VOL. 63, NO. 12, P. 121405, 2001.
- [53] C. HEBERT, "MATRICES DE MICROELECTRODES TOUT DIAMANT ET COMPOSITE DIAMANT/NANOTUBES DE CARBONE POUR LA NEUROPHYSIOLOGIE: DU MATERIAU AUX COMPOSANTS D'INTERFACE," GRENOBLE, 2012.
- [54] V. I. KOREPANOV ET AL., "CARBON STRUCTURE IN NANODIAMONDS ELUCIDATED FROM RAMAN SPECTROSCOPY," CARBON, VOL. 121, PP. 322-329, 2017.
- [55] A. C. FERRARI AND J. ROBERTSON, "RAMAN SPECTROSCOPY OF AMORPHOUS, NANOSTRUCTURED, DIAMOND-LIKE CARBON, AND NANODIAMOND," PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS OF THE ROYAL SOCIETY OF LONDON. SERIES A: MATHEMATICAL, PHYSICAL AND ENGINEERING SCIENCES, VOL. 362, NO. 1824, PP. 2477-2512, 2004.
- [56] A. MERLEN, J. G. BUIJNSTERS, AND C. PARDANAUD, "A GUIDE TO AND REVIEW OF THE USE OF MULTIWAVELENGTH RAMAN SPECTROSCOPY FOR CHARACTERIZING DEFECTIVE AROMATIC CARBON SOLIDS: FROM GRAPHENE TO AMORPHOUS CARBONS," COATINGS, VOL. 7, NO. 10, P. 153, 2017.
- [57] M. DE LA PIERRE, M. BRUNO, C. MANFREDOTTI, F. NESTOLA, M. PRENCIPE, AND C. MANFREDOTTI, "THE (100),(111) AND (110) SURFACES OF DIAMOND: AN AB INITIO B3LYP STUDY," MOLECULAR PHYSICS, VOL. 112, NO. 7, PP. 1030-1039, 2014.
- [58] A. POPOVA, "CRYSTALLOGRAPHIC ANALYSIS OF GRAPHITE BY X-RAY DIFFRACTION," COKE AND CHEMISTRY, VOL. 60, NO. 9, PP. 361-365, 2017.
- [59] M. SALVATORE, G. CAROTENUTO, S. DE NICOLA, C. CAMERLINGO, V. AMBROGI, AND C. CARFAGNA, "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HIGHLY INTERCALATED GRAPHITE BISULFATE," NANOSCALE RESEARCH LETTERS, VOL. 12, NO. 1, PP. 1-8, 2017.
- [60] M. TSUDA, M. NAKAJIMA, AND S. OIKAWA, "EPITAXIAL GROWTH MECHANISM OF DIAMOND CRYSTAL IN METHANE-HYDROGEN PLASMA," JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, VOL. 108, NO. 19, PP. 5780-5783, 1986.
- [61] P. MAY AND Y. A. MANKELEVICH, "EXPERIMENT AND MODELING OF THE DEPOSITION OF ULTRANANOCRYSTALLINE DIAMOND FILMS USING HOT FILAMENT CHEMICAL VAPOR DEPOSITION AND AR/CH 4/ H 2 GAS MIXTURES: A GENERALIZED MECHANISM FOR ULTRANANOCRYSTALLINE DIAMOND GROWTH," JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, VOL. 100, NO. 2, P. 024301, 2006.

- [62] A. KUMAR, P. A. LIN, A. XUE, B. HAO, Y. K. YAP, AND R. M. SANKARAN, "FORMATION OF NANODIAMONDS AT NEAR-AMBIENT CONDITIONS VIA MICROPLASMA DISSOCIATION OF ETHANOL VAPOUR," NATURE COMMUNICATIONS, VOL. 4, NO. 1, PP. 1-9, 2013.
- [63] A. DATO, V. RADMILOVIC, Z. LEE, J. PHILLIPS, AND M. FRENKLACH, "SUBSTRATE-FREE GAS-PHASE SYNTHESIS OF GRAPHENE SHEETS," NANO LETTERS, VOL. 8, NO. 7, PP. 2012-2016, 2008.
- [64] N. PAIK, "RAMAN AND XPS STUDIES OF DLC FILMS PREPARED BY A MAGNETRON SPUTTER-TYPE NEGATIVE ION SOURCE," SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, VOL. 200, NO. 7, PP. 2170-2174, 2005.
- [65] Y. CAI ET AL., "INVESTIGATION OF (Ti: N)-DLC COATINGS PREPARED BY ION SOURCE ASSISTED CATHODIC ARC ION-PLATING WITH VARYING TI TARGET CURRENTS," DIAMOND AND RELATED MATERIALS, VOL. 69, PP. 183-190, 2016.
- [66] L. VANDENBULCKE, T. GRIES, AND J. ROUZAUD, "NANODIAMONDS IN DUSTY LOW-PRESSURE PLASMAS," APPLIED PHYSICS LETTERS, VOL. 94, NO. 4, P. 044106, 2009.
- [67] J. BIENER, U. SCHUBERT, A. SCHENK, B. WINTER, C. LUTTERLOH, AND J. KÜPPERS, "A SURFACE REACTION WITH ATOMS: HYDROGENATION OF SP-AND SP²-HYBRIDIZED CARBON BY THERMAL H (D) ATOMS," THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, VOL. 99, NO. 4, PP. 3125-3128, 1993.
- [68] Y. ZHU ET AL., "THE BIOCOMPATIBILITY OF NANODIAMONDS AND THEIR APPLICATION IN DRUG DELIVERY SYSTEMS," THERANOSTICS, VOL. 2, NO. 3, P. 302, 2012.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail qui a été mené dans le cadre de cette thèse comporte deux parties. Dans la première partie qui s'intéresse à l'élaboration de poudres par plasma basse pression basse fréquence, nous avons dans un premier lieu réalisé une source de haute tension pour la création de plasmas poudreux dans un réacteur PECVD à partir de vapeurs de HMDSO et qui permet de délivrer une haute tension atteignant une valeur de 1.2 kV, de fréquences 19 -33 kHz sous forme de trames d'impulsions et de fonctionner comme moniteur permettant la détection de la formation des poudres à travers la variation de sa fréquence d'impulsions. Dans un second lieu, nous avons montré que la formation des poudres dépend des paramètres de la décharge plasma et peut être décelée à travers le diagnostic de la phase gazeuse. Ainsi, l'apparition de nouvelles espèces dans les spectres d'émission optique du plasma telles que SiH, CHO et CO n'est observée que pour les hautes pressions et peut être liée à une formation de nanoparticules lors du processus de dépôt. Les espèces SiH ont un effet prononcé sur la taille des nanoparticules et l'augmentation de leur présence dans le plasma a été attribuée à l'agrégation et à la croissance rapide des nanoparticules qui consomment les espèces SiO.

Les analyses par spectroscopie FTIR et observations MEB effectuées sur les dépôts élaborés à différentes durées et valeurs de puissance ont montré que les poudres déposées sont de type SiO_xCy : H et leur taille dépend de la durée du dépôt. Elles ont de plus petites tailles pour les faibles temps de déposition (< 5 min) ce qui permet de pouvoir contrôler la rugosité de la surface sur laquelle elles sont déposées (substrat ou couche mince en cours de formation), ce qui peut être d'une grande utilité pour certaines applications telles que, le revêtement antireflet pour la technologie des cellules solaires.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons réalisé un dispositif pour la création de plasma poudreux par micro-torche à plasma micro-onde sous basse pression (10^{-3} mbar – 1 atm). Nous avons étudié l'efficacité de ce dispositif pour la production de plasmas poudreux à travers un mélange de CH₄ et d'hydrogène. En utilisant la spectroscopie d'émission optique (SEO) et en appliquant la méthode de superposition des molécules diatomiques et la méthode de Boltzmann, nous avons à travers les résultats des mesures expérimentales que nous avons effectuées, calculé la température du gaz pour différents paramètres de dépôt telles que la pression et la puissance. Ainsi, pour une puissance entre 30 et 90 watts et une pression entre 50 et 125 mbar, la température de gaz mesurée se situe entre 500 et 800 K. L'étude de la densité électronique déduite également des résultats du diagnostic du plasma par la spectroscopie

d'émission optique, a montré que la puissance n'a pas une influence significative sur la densité électronique et sa valeur reste aux alentours de quelques 10^{20} m^{-3} . Par contre, une certaine proportionnalité a été trouvée entre la variation de la densité électronique et l'augmentation de la pression totale dans l'enceinte. La détermination de la température des électrons a été rendue possible grâce à la connaissance de la température du gaz et de la densité électronique et nous a permis de calculer par la suite la densité des atomes d'hydrogène.

Les résultats que nous avons obtenus concernant la caractérisation du plasma ont été corrélés avec les résultats de la caractérisation des poudres déposées par ce procédé et qui ont montré que ces dernières sont formées de nanodiamants. La bande à 1329 cm^{-1} observée sur les spectres Raman et les analyses réalisées par spectroscopie EELS nous ont confirmé la formation de ces nanoparticules à base de diamant et les observations MET et MEB ont révélé que leur taille est d'environ 10 nm. L'augmentation de la température de rotation de H_2 lorsque la puissance injectée au plasma augmente révélée par le diagnostic de la phase gaz en utilisant la spectroscopie d'émission optique, pourrait être à l'origine de l'augmentation du rapport sp^3/sp^2 .

Ce travail peut être complété par l'étude de l'influence du rapport CH_4/H_2 , de la pression totale dans l'enceinte et de l'ajout d'une pression partielle d'argon sur les qualités et les propriétés des nanodiamants synthétisés par ce procédé basse température très promoteur et sur les mécanismes rentrant dans leur formation.

Liste des travaux

Production scientifique :

PUBLICATIONS INTERNATIONALES

1. Y. FERMI, M. KIHÉL, S. SAHLI, P. RAYNAUD "SYNTHESIS OF NANOPOWDERS IN A PECVD REACTOR FROM ORGANOSILICON PRECURSOR", PHOSPHORUS, SULFUR, AND SILICON AND THE RELATED ELEMENTS (2019), 194 (10) (2019) 978-982, [HTTPS://DOI.ORG/10.1080/10426507.2019.1631311](https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631311)
[HTTPS://WWW.TANDFONLINE.COM/DOI/ABS/10.1080/10426507.2019.1631311?JOURNALCODE=GPS20](https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10426507.2019.1631311?journalcode=gps20)
2. Y. FERMI, S. SAHLI, M. KIHÉL, AND P. RAYNAUD, "PLASMA DUST DEPOSITION IN LOW-PRESSURE PARALLEL PLATES REACTOR," MATERIALS TODAY: PROCEEDINGS, (2021).[HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.MATPR.2021.08.113](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.08.113)
[HTTPS://WWW.SCIENCEDIRECT.COM/SCIENCE/ARTICLE/PII/S2214785321055498?VIA%3DIHUB](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785321055498?via%3DIHUB)
3. Z. JIA, Y. FERMI, O. BRINZA, K. HASSOUNI, AND S. PRASANNA, "FORMATION OF NANOCRYSTALLINE DIAMOND AT LOW TEMPERATURE BY MICROWAVE PLASMA MICROTORCH," (2021). HAL ID: HAL-03205281, VERSION 1
[HTTPS://HAL.ARCHIVES-OUVERTES.FR/HAL-03205281](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03205281)
4. M. KIHÉL, S. SAHLI, Y. FERMI, P. RAYNAUD, AND M. BENHADDAD, "ELECTRICAL PROPERTIES OF THIN FILMS DEPOSITED FROM TMS/O₂ IN MICROWAVE MULTIPOLAR PLASMA REACTOR," JOURNAL OF PHYSICS: CONFERENCE SERIES, VOL. 987, P. 012016, 2018/03 2018, DOI: 10.1088/1742-6596/987/1/012016.
[HTTPS://IOPSCIENCE.IOP.ORG/ARTICLE/10.1088/1742-6596/987/1/012016](https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/987/1/012016)

COMMUNICATIONS INTERNATIONALES

1. Y FERMI, SALAH SAHLI, M. KIHÉL, S MOUISSAT, PATRICE RAYNAUD. « NANOPARTICLES GROWTH IN DUSTY PLASMAS FROM ORGANOSILICON PRECURSOR”. FIFTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENERGY, MATERIALS, APPLIED ENERGETICS AND POLLUTION. ICEMAEP 2019, CONSTANTINE, ALGERIA. PP.1649. FFHAL-03026860F [HTTPS://HAL.ARCHIVES-OUVERTES.FR/HAL-03026860/DOCUMENT](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03026860/document)
[HTTPS://HAL.ARCHIVES-OUVERTES.FR/HAL-03026860](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03026860)
ISBN: 978-9931-9229-7-1
2. Y FERMI, M. KIHÉL, SALAH SAHLI, PATRICE RAYNAUD. « STUDY OF NANO-POWDERS GROWTH KINETICS IN HMDSO PLASMA DISCHARGE”. INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHOSPHORUS, BORON AND SILICON. PBSI 2018, BARCELONE, ESPAGNE. PP.140.
[HTTPS://PREMC.ORG/CONFERENCES/PBSI2018/](https://premc.org/conferences/pbsi2018/)
ISSN : 2678 - 2766
3. Y FERMI, SALAH SAHLI, M. KIHÉL, PATRICE RAYNAUD. « PLASMA DUST DEPOSITION IN LOW-PRESSURE PARALLEL PLATES REACTOR.”. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MATERIALS CHEMISTRY, ISYMC'2021, BOUMERDES, ALGERIE. PP.179.
[HTTPS://ISYMC2020.WIXSITE.COM/UMBB](https://isyms2020.wixsite.com/umbb)
ISBN : 978-9931-9091-1-7

COMMUNICATIONS NATIONALES

1. Y FERMI, SALAH SAHLI, M. KIHÉL, PATRICE RAYNAUD,. « EFFET DES NANOPARTICULES SUR LES PROPRIETES OPTIQUES DES FILMS MINCES DEPOSES DANS UNE DECHARGE DE PLASMA PULSE PAR UN COUPLAGE CAPACITAIRE”. ECOLE THEMATIQUE, SISMOLOGIE-NANOSCIENCES ET NANOTECHNOLOGIES-ONCOLOGIE (2019), ALGER, ALERIE.

Résumé

Ce travail s'intéresse à l'étude de poudres créées dans un plasma basse pression dans des vapeurs d'hexamethyldisiloxane et à l'étude de poudres créées par torche plasma à partir d'un mélange de CH₄ / H₂.

La formation des poudres dans la phase gaz des vapeurs de HMDSO a été décelée par le suivi du signal électrique délivré par le générateur de plasma que nous avons réalisé et par l'étude de la luminescence du plasma par spectroscopie d'émission optique. Cette dernière technique de diagnostic a montré que l'évolution des intensités d'émission des espèces Si-O et Si-H est reliée à la formation des poudres. Les observations MEB des dépôts réalisés ont montrées la présence de poudres sur les substrats dont la taille et la forme dépendent des paramètres de dépôt. L'analyse de couches minces élaborées par spectroscopie FTIR et la microanalyse EDX des poudres ont montré que ces dernières sont de type SiO_xCy:H.

Nous avons développé une nouvelle voie pour synthétiser à température ambiante en partant d'un mélange méthane/hydrogène, des poudres riches en particules de nanodiamants en utilisant une micro-torche plasma micro-onde que nous avons réalisé localement. La phase gaz du plasma de la micro-torche a été caractérisée par spectroscopie d'émission optique haute résolution et a permis de déterminer la température du gaz ainsi que la densité électronique du plasma de la microtorche. La morphologie, la structure et la composition des nanoparticules que nous avons déposées par cette méthode a été faite par microscopie MEB et TEM, par spectroscopie Raman et EELS. Ces techniques de caractérisations ont bien confirmées la présence de nanodiamant pour certaines conditions de dépôts.

Mot clés : Plasmas basse pression, Poudres, PECVD, HMDSO, Nanoparticules, Torche, CH₄, nanodiamant.

Abstract

This work is concerned with the study of powders created in low pressure plasma in hexamethyldisiloxane vapors and the study of powders created by plasma torch from a mixture of CH₄ / H₂.

The formation of powders in the gas phase of the HMDSO vapors was detected by monitoring the electrical signal delivered by the plasma generator that we carried out and by studying the luminescence of the plasma by optical emission spectroscopy. This latest diagnostic technique has shown that the evolution of emission intensities of Si-O and Si-H species is related to the formation of powders. The SEM observations of the deposits made, showed the presence of powders on the substrates, the size and shape of which depend on the deposit parameters. Analysis of thin layers produced by FTIR spectroscopy and EDX microanalysis of powders have shown that the latter are of the SiO_xCy: H type.

We have developed a new way to synthesize at room temperature, starting from a methane / hydrogen mixture, powders rich in nanodiamond particles using a microwave plasma microtorche that we have produced locally. The gas phase of the micro-torch plasma was characterized by high-resolution optical emission spectroscopy and determined the gas temperature as well as the electron density of the micro-torch plasma. The morphology, structure and composition of the nanoparticles that we deposited by this method were made by SEM and TEM microscopy, by Raman spectroscopy and EELS. These characterization techniques have clearly confirmed the presence of nanodiamond for certain deposition conditions.

Keywords: Low pressure plasmas, Powders, PECVD, HMDSO, Nanoparticles, Torch, CH₄, nanodiamond.

المخلص

يهتم هذا العمل بدراسة المساحيق التي تم إنشاؤها في بلازما الضغط المنخفض في أبخرة هيكساميثيلديسيلوكسان ودراسة المساحيق التي تم إنشاؤها بواسطة شعلة البلازما من خليط الهيدروجين والميثان.

تم الكشف عن تكوين المساحيق في المرحلة الغازية لأبخرة هيكساميثيلديسيلوكسان من خلال مراقبة الإشارة الكهربائية التي يرسلها مولد البلازما الذي قمنا ببنائه ومن خلال دراسة توهجات البلازما عن طريق التحليل الطيفي للانبعاثات الضوئية. أظهرت هذه التقنية التشخيصية الأخيرة أن تطور شدة الانبعاث لأنواع Si-O و Si-H مرتبط بتكوين المساحيق. أظهرت ملاحظات SEM للشرائح الرقيقة وجود المساحيق، والتي يعتمد حجمها وشكلها على معايير الترسيب. أظهر تحليل الطبقات الرقيقة الناتجة عن التحليل الطيفي FTIR والتحليل الدقيق للمساحيق EDX أن الأخيرة من نوع SiO_xCy: H.

لقد طورنا طريقة جديدة للتوليف في درجة حرارة الغرفة، بدءاً من خليط الميثان / الهيدروجين، تحصلنا على المساحيق الغنية بجزيئات الماس النانوي باستخدام شعلة بلازما مصغرة ميكروويف أنتجناها محلياً. تميزت المرحلة الغازية لبلازما الشعلة الدقيقة بمطياف انبعاث ضوئي عالي الدقة وحددت درجة حرارة الغاز بالإضافة إلى كثافة الإلكترون لبلازما الشعلة الصغيرة. تم إجراء التشكل والبنية والتكوين للجسيمات النانوية التي أودعناها بهذه الطريقة بواسطة الفحص المجهر SEM و TEM، بواسطة مطياف Raman و EELS. أكدت تقنيات التوصيف هذه بوضوح وجود الماس النانوي لظروف ترسيب معينة.

الكلمات المفتاحية: بلازما الضغط المنخفض، المساحيق، الترسيب الكيميائي للغاز المحسن بالبلازما، سداسي ميثيل ثنائي أكسيد السليسيوم، الجسيمات النانوية، الشعلة، الميثان، الماس النانوي.