

# **ETUDE DE L'ORIGINE ET DE LA CROISSANCE DE PARTICULES SUBMICROMÉTRIQUES DANS LES PLASMAS RADIOFRÉQUENCE RÉACTIFS**

THÈSE N° 2590 (2002)

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BASE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

DANS LE DOMAINE DE LA PHYSIQUE

PAR

**Christian DESCHENAUX**

ingénieur physicien diplômé EPF  
de nationalité suisse et originaire de d'Ursy (FR)

acceptée sur proposition du jury:

Dr Ch. Hollenstein, directeur de thèse  
Dr A. Granier, rapporteur  
Prof. H. Keppner, rapporteur  
Prof. Ph. Renaud, rapporteur

Lausanne, EPFL  
2002

*"The little things are infinitely the most important"*

Sir Arthur Conan Doyle

---

## Version abrégée

La formation de particules sub-micrométriques a été étudiée dans un plasma créé par une décharge capacitive à haute fréquence (13.56 MHz) et basse pression (0.1 mbar). Ces particules ont été observées in situ par absorption infrarouge, illumination laser et par la méthode de la cavité Ring Down tandis que des mesures par microscopie à transmission électronique ont été menées ex situ sur des particules collectées pendant la décharge.

Nous proposons que deux mécanismes principaux soient à l'origine de ces particules: la formation et le piégeage d'ions négatifs en phase gazeuse et le recyclage du matériel déposé sur les électrodes pendant la décharge, par des processus d'érosion ou de délamination. L'importance relative de ces deux mécanismes a été étudiée dans des plasmas de silane, de méthane, d'éthylène et d'acétylène.

En silane, l'étude de la croissance des particules par absorption infrarouge in situ et par la méthode de la cavité Ring Down nous a permis de confirmer une phase initiale de croissance de leur volume total dans le réacteur, suivie d'une phase d'agglomération sans augmentation de leur volume, en accord avec la littérature préexistante. Un léger effet de recyclage des particules et du matériel déposé sur les électrodes d'une expérience à l'autre a été observé sous la forme d'une augmentation de la taille des particules.

La concentration en hydrogène des particules a été estimée in situ par absorption infrarouge et des changements dans le spectre d'absorption ont été relevés en fonction de la dilution du silane dans de l'hydrogène et de l'argon. En particulier, le caractère poreux des particules est observé par l'importance du taux de liaisons chimiques liées à la surface des particules vis à vis du taux de liaisons correspondant au volume des particules. La structure partiellement cristalline des particules pourrait éventuellement être à l'origine d'une bande de photoluminescence observée à 2.15eV.

La mesure par absorption infrarouge in situ et par spectrométrie de masse des espèces formées a montré que les composés acétyléniques sont préférentiellement formés dans les plasmas de méthane, acétylène et éthylène et que l'hydrogénation des autres espèces formées dans le plasma dépend de l'hydrogénation du monomère initial.

La présence d'ions négatifs a été mise en évidence dans ces mêmes plasmas et une réaction de polymérisation entre les ions négatifs de la forme  $C_{2n}H_x^-$  et l'acétylène est proposée pour expliquer la formation de précurseurs de particules. La formation d'espèces aromatiques est suggérée pour  $n>3$ . Leur abondance relative différente selon le gaz initial utilisé ou le flux de gaz utilisé, est proposée pour expliquer les différents taux de production de particules. L'hydrogène pourrait inhiber la formation d'ions négatifs de haute masse comme la formation de particules.

La croissance rapide de particules sphériques de carbone amorphe ( $\sim 100s$ ) a été étudiée pour un plasma d'acétylène à basse pression (0.1 mbar). La structure  $sp^3$  de ces particules a été vérifiée in situ par absorption infrarouge. Pour des conditions semblables de flux, de pression et de puissance, une croissance lente ( $\sim 1000s$ ) de particules de forme aléatoire est observée pour un plasma de méthane. L'hétérogénéité de ces particules a été étudiée par microscopie à transmission électronique et a montré la présence d'oignons graphitiques, de nanotubes, d'écaillés, d'agglomérats, attribués à des phénomènes d'érosion et de délamination de la couche de carbone déposée sur les électrodes.

L'influence du recyclage du matériel déposé d'une expérience à l'autre a été observée in situ dans des plasmas de méthane et d'acétylène sous la forme d'une accélération de la formation des particules avec la répétition des expériences. Cette influence a également été observée dans un milieu d'hexaméthylsiloxane, oxygène et hélium.

Tout en rappelant que le contrôle de l'homogénéité des particules passe nécessairement par le contrôle de l'état des surfaces du réacteur, nous concluons qu'une part importante des particules formées dans le type de décharges étudiées est déterminée par des réactions en phase gazeuse, contrôlées par la chimie du plasma.

## Abstract

The formation of sub-micron sized particulates has been studied in a low pressure (0.1 mbar) radio-frequency (13.56 MHz) capacitively coupled plasma discharge. Particles are studied in situ by infrared absorption spectroscopy, laser illumination and Cavity Ring Down Absorption Spectroscopy. Transmission Electron Microscopy was applied ex situ for particulates collected during the plasma.

We propose that two principal mechanisms may be involved in the formation of these particulates: formation and trapping of negative ions in the gaseous phase, and the recycling of material deposited on the electrodes during the discharge, by film erosion or delamination. The relative importance of these two mechanisms was studied in silane, methane, ethylene and acetylene plasmas.

The growth of the particulates in silane plasmas, monitored with Infrared and Cavity Ring Down Absorption Spectroscopy, allowed us to distinguish an increasing volume growth phase followed by an agglomeration phase at constant volume, in agreement with the literature. A slight powder and film recycling effect is detected as the experiments are repeated, as observed by an increasing particle size.

The hydrogen content of powder formed in silane plasmas was estimated in situ by infrared absorption spectroscopy and changes in the infrared absorption spectrum could be observed for silane diluted with hydrogen and argon. In particular, the porous structure of the powder was observed from the high content of surface related vibration bonds relative to bulk related bonds. Photoluminescence was detected for the particles at 2.15eV that could possibly be attributed to the crystalline structure of the particles.

Infrared Absorption Spectroscopy and mass spectrometry applied in situ showed that acetylenic compounds are preferentially produced in methane, ethylene and acetylene plasmas and that the hydrogen content of the other species produced in these plasmas depends on the initial gas hydrogen content.

Negative ions were evidenced in these plasmas and a polymerization reaction is proposed between acetylene and  $C_{2n}H_x^-$  negative ions to explain the formation of particle's precursors. The formation of aromatic structures is suggested for  $n>3$ . The different relative abundance of  $C_2H_x^-$  ions is proposed to explain the different powder production rates with different initial gases or different fluxes. Hydrogen may inhibit the formation of high-mass negative ions and particles.

Fast growth of spherical amorphous carbon particles (~100s) was observed for a low pressure (0.1 mbar) acetylene plasma. The  $sp^3$  structure was confirmed in situ by infrared absorption spectroscopy. Slow growth (~1000s) of irregularly shaped particles is observed for methane plasmas at the same pressure and power. Particle heterogeneity was studied with Transmission Electron Microscopy and showed graphitic onions, multiwalled nanotubes, flakes and agglomerates attributed to the erosion or the delamination of the deposited carbon layer.

The influence of the recycling of the deposited layer on the powder formation was observed in situ from enhanced particle formation as the experiments were repeated. A similar behavior was observed for discharges containing mixtures of hexamethyldisiloxane, oxygen and helium.

Keeping in mind that the control of powder homogeneity implies a control over the reactor contamination and its history, we conclude that an important part of the particulates formed in the discharges studied depends on the gas phase reactions, determined by the plasma chemistry.

## Remerciements

Je remercie le professeur Francis Troyon et le professeur Minh Quang Tran de m'avoir accueilli et soutenu avec bienveillance dès mon premier stage au CRPP, de m'avoir permis de chercher très librement pendant les années de ma thèse, et d'avoir mis à disposition pour celle-ci un matériel unique et conséquent.

Je remercie le Dr Christophe Hollenstein pour m'avoir accepté comme doctorant dans son équipe, pour le temps qu'il a accordé à mes recherches et à ma thèse, et pour tous ses encouragements. Je le remercie également pour l'ouverture qu'il a apportée aux recherches en physique des plasmas vers le monde industriel.

Je remercie la Dr Agnès Granier, le professeur Jean-Luc Martin, le professeur Philippe Renaud ainsi que le professeur Herbert Keppner de bien avoir voulu faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie le Dr David Magni, coéquipier et "aîné" scientifique pour les questions, les réflexions et le temps partagés autour de l'expérience. Je le remercie en particulier pour toutes les connaissances transmises dans le domaine de l'absorption infrarouge et de la spectrométrie de masse ainsi que pour l'initiation au monde de "Dune".

Je remercie le Dr Pierre Fayet, de l'entreprise TetraPak pour la mise à disposition d'un spectromètre de masse ainsi que d'un spectromètre à transmission infrarouge par transformation de Fourier, et également pour les questions et les idées apportées sur la table de discussion.

Merci à Catherine Courteille pour ses encouragements à mes débuts dans le groupe, au Dr Fred Grangeon et au Dr Jean-Luc Dorier pour tout leur travail sur la méthode de la cavité Ring-Down, à Thierry Maire et Alban Sublet pour leur aide bienvenue pendant les derniers mois de ma thèse. Merci également à Thierry Delachaux, Malko Gindrat, Antoine Descoedres, Juliette Ballutaud, Hannes Schmidt, au Dr Alan Howling et au Dr Laurent Sansonnens pour leur aide, le partage de leurs connaissances, que ce soit pour des plasmas RF ou pour des plasmas d'arc.

Merci au centre de microscopie électronique de l'EPFL, pour les analyses de particules par microscopie à transmission électronique, aux opérateurs Christian Verdon, Danièle Laub et au professeur Pierre Stadelmann.

Merci aux collaborateurs des différentes équipes techniques, aux mécaniciens, aux électriciens et électroniciens pour le temps et le souci du détail qu'ils accordent aux grandes comme aux petites pièces, pour la patience et la gentillesse avec laquelle ils ont accepté et arrangé les câbles démontés ou brûlés, les vis coincées, les pompes cassées...

Merci à Edith Grueter, Paula Halter, Elizabeth Braham et Raymonde Vincent pour leur aide dans les tâches administratives

Un grand, grand merci à Alain Affolter, dont le diplôme fructueux a servi de base à ce travail.

Un grand, grand merci pour leur cœur grand "comme ça" au chœur Laudate, à mes parents, à mes frères Bernard et Yves, et à mon amie Irène, pour tous ces encouragements qui aident à passer les obstacles et les hésitations.

---

## Table des matières

<b>Version abrégée</b>	<b>I</b>
<b>Abstract</b>	<b>III</b>
<b>Remerciements</b>	<b>V</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Généralités sur les plasmas</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Origine de la poudre dans les plasmas RF</b>	<b>4</b>
<b>1.3. Les plasmas RF d'hydrocarbures</b>	<b>5</b>
<b>1.4. Objectifs de la recherche</b>	<b>6</b>
<b>1.5. Méthodologie</b>	<b>7</b>
<b>1.6. Structure de la thèse</b>	<b>9</b>
<b>2. Charge électrique et force sur les grains, modélisation de l'agglomération</b>	<b>11</b>
<b>2.1. Longueur de Debye</b>	<b>11</b>
<b>2.2. Charge portée par les grains en suspension dans le plasma</b>	<b>13</b>
2.2.1. Equilibre des courants ioniques et électroniques	13
2.2.2. Photodétachement	15
2.2.3. Emission thermoïonique	17
2.2.4. Emission de champ	18
2.2.5. Ionisation par impact, émission secondaire	18
2.2.6. Fluctuations de charge	19
2.2.7. Fluides et solides coulombiens	20
<b>2.3. Forces sur une particule chargée dans un plasma RF</b>	<b>21</b>
2.3.1. Force électrostatique	21
2.3.2. Force d'entraînement des ions	21
2.3.3. Force d'entraînement des neutres	23
2.3.4. Thermophorèse	23
2.3.5. Gravité	24

---

<b>2.4. Modèles de formation de poudre dans les plasmas RF</b>	<b>25</b>
2.4.1. Clusters et Nucléation	25
2.4.2. Coagulation	28
<b>3. Description du réacteur et des diagnostics</b>	<b>33</b>
<b>3.1. Description du réacteur RF</b>	<b>33</b>
<b>3.2. Transmission et diffusion élastique de la lumière par les particules</b>	<b>35</b>
3.2.1. Mesure de la transmission par les particules	35
3.2.2. Mesure de la diffusion	36
<b>3.3. Mesure du coefficient d'extinction par la méthode de la Cavité Ring Down</b>	<b>39</b>
<b>3.4. Absorption Infrarouge</b>	<b>42</b>
<b>3.5. Mesure de la diffusion inélastique de lumière par les particules</b>	<b>44</b>
3.5.1. Rayonnement du à la température	45
3.5.2. Effet Raman et photoluminescence	46
<b>3.6. Spectrométrie de masse</b>	<b>49</b>
<b>4. Formation de particules dans un plasma RF de silane</b>	<b>51</b>
<b>4.1. Le spectre d'absorption infrarouge des particules dans les plasmas de silane</b>	<b>52</b>
<b>4.2. Hydrogène dans les poudres: effet de la dilution</b>	<b>61</b>
<b>4.3. Evolution temporelle des particules dans un plasma de silane pur</b>	<b>66</b>
<b>4.4. Analyse du spectre de la lumière diffusée inélastiquement par les particules</b>	<b>70</b>
<b>4.5. Conclusions pour les particules en silane</b>	<b>72</b>
<b>5. Les plasmas d'hydrocarbures</b>	<b>75</b>
<b>5.1. Distribution spatiale des poudres en plasma de méthane</b>	<b>78</b>
5.1.1. Particules visibles par illumination laser	78
5.1.2. Particules ou précurseurs détectés par la méthode de la cavité Ring Down	81

---

<b>5.2. Forme, taille et structure des particules dans les plasmas d'hydrocarbure</b>	<b>87</b>
5.2.1. Diffusion Mie: non-sphéricité des particules visibles par illumination laser	87
5.2.2. Analyse ex situ des particules produites dans un plasma de méthane	93
5.2.3. Analyse ex-situ des particules produites dans un plasma d'acétylène	99
5.2.4. Conclusions obtenues de l'observation des particules	100
<b>5.3. L'origine chimique des particules</b>	<b>101</b>
5.3.1. Plasma de méthane pur	101
5.3.2. Plasma d'acétylène	107
5.3.3. Plasma d'éthylène	112
5.3.4. Discussion	116
5.3.5. Rôle de l'hydrogène	118
<b>5.4. L'origine hétérogène des particules</b>	<b>120</b>
5.4.1. Effet de la répétition des expériences dans un plasma de méthane	120
5.4.2. Effet de la répétition des expériences pour un plasma d'acétylène	124
5.4.3. Effet du traitement des surfaces avec un plasma d'oxygène/hélium.	125
<b>5.5. Changements du plasma en présence de poudre</b>	<b>127</b>
5.5.1. Variation de la puissance transmise	127
5.5.2. Changements de la composition des ions	129
<b>5.6. Conclusions pour les plasmas d'hydrocarbures</b>	<b>132</b>
<b>6. Conclusions générales</b>	<b>133</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>137</b>
<b>Constantes et symboles</b>	<b>149</b>
<b>Curriculum Vitae</b>	<b>153</b>



## **1. Introduction**

### **1.1. Généralités sur les plasmas**

Sur terre, la matière se présente communément sous la forme solide, liquide ou gazeuse, alors que la matière dans l'univers visible se présente principalement sous une forme gazeuse, même si une part importante de sa masse non directement observable est sujette à différentes spéculations<sup>1,2</sup>. Ce gaz est essentiellement contenu dans les étoiles, dans lesquelles le confinement de la matière par la force de gravitation induit une pression, une densité et une température largement suffisante pour dissocier toute forme de molécule et pour arracher la plus grande part de leurs électrons aux atomes<sup>3</sup>. La matière est alors principalement sous une forme ionisée, appelé plasma, c'est à dire sous la forme d'un ensemble d'électrons, et d'atomes chargés électriquement, qui se comporte globalement comme un fluide, sensible aux forces électriques et magnétiques. Au cœur des étoiles, la température et la densité des particules sont suffisantes pour entretenir un cycle de réactions de fusion (chaînes p-p, cycle CNO, triple alpha) qui transforment progressivement les noyaux atomiques légers en noyaux d'hélium, de carbone, d'oxygène ou en éléments plus lourds<sup>4</sup>.

Ces réactions dégagent l'énergie nécessaire au maintien du cycle ainsi qu'un surplus que nous mesurons sur terre sous forme de rayonnement électromagnétique, comme la lumière visible ou ultraviolette, mais aussi sous la forme d'un flux de particules partiellement chargées, appelé vent solaire, qui interagit entre autres avec le champ magnétique terrestre<sup>5</sup> et perturbe les communications ou les systèmes de positionnement par satellite<sup>6</sup> lors des périodes de forte activité solaire.

Même si la température de la couronne solaire est de l'ordre du million de degrés<sup>7</sup>, la température moyenne de l'univers est très proche du zéro absolu, à environ 3K<sup>8</sup>. Dans les régions intermédiaires plus froides de la périphérie des étoiles (~2000K), les collisions entre particules peuvent créer progressivement des molécules stables, qui jouent alors le rôle de noyaux de nucléation sur lesquels se condensent les gaz éjectés par l'étoile<sup>9</sup>. Avec le temps, les grains ainsi formés peuvent s'agglomérer et former des poussières de taille micrométrique.

Le spectre d'absorption infrarouge de ces poussières montre ainsi que selon l'environnement, l'âge des étoiles ou l'éloignement, on observe des caractéristiques typiques de silicates, de glace, de molécules poly-aromatiques hydrogénées ou de chaînes linéaires de carbone comme les poly-acétylènes<sup>10</sup>. On attribue à ces poussières un rôle important dans la formation d'hydrogène diatomique à partir d'hydrogène monoatomique, abondamment présent dans l'univers<sup>9</sup>, mais aussi dans la formation des planètes<sup>11,12</sup> ou des anneaux planétaires<sup>13</sup>. La composition des poussières dans l'espace a ainsi suscité une recherche importante<sup>9</sup> qui a débouché notamment sur la découverte de nouvelles molécules comme les fullérènes<sup>14-16</sup>. Des expériences envoyées dans l'espace ont ainsi été spécialement dédiées à l'étude de la poussière dans le système solaire, c'est à dire à la composition du vent solaire, des comètes ou des micrométéorites (<http://stardust.jpl.nasa.gov/science/details.html>).



Figure 1.1.1. Image de la "Tête de Cheval" dans la constellation d'Orion, prise par le télescope Hubble. La présence de poussières dans l'espace masque la luminosité des étoiles (STScI/AURA-PRC01-12)

Plus généralement, et sans parler de sa signification en médecine ou en physique nucléaire, on désigne sous le terme de plasma un ensemble de particules libres chargées électriquement, mais globalement neutres<sup>17</sup>, présentant un comportement collectif<sup>18</sup>, et par extension tout gaz totalement ou partiellement ionisé, même à des faibles ordres de grandeur. Le vent solaire, la foudre étudiée par Benjamin Franklin en 1752 ou les aurores boréales peuvent alors être considérés comme des plasmas. Sur terre, de nombreux procédés utilisent les propriétés électriques et thermiques des plasmas. Par le biais de champs électriques et magnétiques, il est ainsi possible d'ioniser, de chauffer et de confiner des gaz de deutérium et de tritium à des températures et des densités suffisamment élevées pour générer des réactions de fusion comme à l'intérieur du soleil et la communauté scientifique cherche actuellement à réaliser un réacteur expérimental<sup>19</sup> qui démontrerait que ces réactions de fusion peuvent assurer la production sûre et durable d'énergie électrique.

Certaines applications industrielles utilisent au contraire des gaz faiblement ionisés à température ambiante, notamment pour la déposition de couches minces (silicium, carbone...) sur des substrats qui ne supportent pas les températures élevées<sup>17</sup>. Le plasma est alors utilisé pour activer les réactions chimiques produisant les radicaux et les ions qui se déposent sur le substrat. Sous des conditions différentes de composition, de température et de densité électronique et ionique, les plasmas sont utilisés dans des domaines d'application variés<sup>20</sup> tels que l'éclairage, l'électro-érosion, la stérilisation<sup>21</sup>, le traitement des déchets spéciaux<sup>22</sup>, la fabrication des semi-conducteurs<sup>17</sup>, des écrans plats, des cellules solaires, des emballages<sup>23</sup>, des revêtements décoratifs<sup>24</sup>, bio-compatibles<sup>25</sup>, hydrophobes<sup>22</sup>, anti-bactériens<sup>26</sup>...

Comme dans les nébuleuses, mais dans des conditions de densité et de température différentes, on peut observer la formation de grains de poussière dans certains de ces procédés. Ces grains peuvent modifier l'état du plasma<sup>27,28</sup> et la qualité du matériau formé (Figure 1.1.2) ou traité. Ils ne sont a priori pas désirables dans un environnement industriel<sup>29,30</sup>. De grands efforts ont donc été menés sur leur description, les techniques

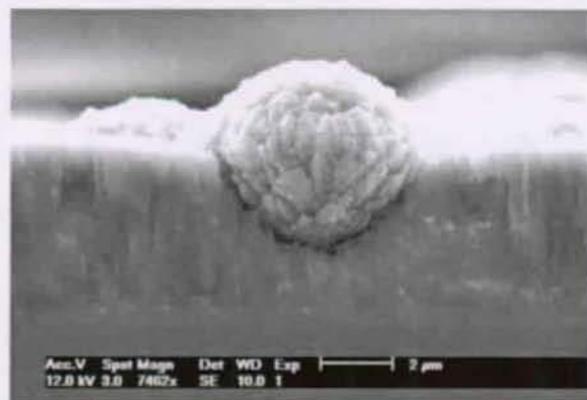


Figure 1.1.2. Image SEM d'une particule sur une couche de silicium cristallin, déposée par plasma d'arc (avec l'autorisation de T. Delachaux)

d'observation, ainsi que sur la compréhension de leur origine et de leurs mécanismes de formation, en particulier dans les plasmas contenant des composés à base de silicium. L'influence de ces grains sur la qualité et l'homogénéité des couches minces fabriquées, sur la température, la densité électronique et autres propriétés de ces plasmas a été ainsi étudiée de manière très approfondie dans les plasmas Radiofréquence (RF) de silane<sup>27</sup>.

Pourtant, la poudre observée dans les plasmas n'est pas forcément un ennemi<sup>31</sup> des couches minces. Certaines applications pourraient bénéficier des propriétés de confinement quantique des grains nanométriques<sup>32,33</sup>, de leur grand rapport de surface sur volume ou de leur structure différente de celle du dépôt. Des chercheurs ont ainsi mis en évidence l'intérêt de l'inclusion de nanostructures cristallines dans les dépôts de silicium amorphe utilisés pour les cellules solaires<sup>34-36</sup>. La matière sous forme de poudre, non nécessairement produite dans des plasmas est largement utilisée dans l'industrie, pour la fabrication d'alliages, de céramiques, de peintures, de fibres, de pigments... Dans certains cas, c'est la poudre elle-même qui est soumise à un plasma pour y être traitée<sup>37</sup>, fondue ou projetée sur des surfaces à recouvrir.

## 1.2. Origine de la poudre dans les plasmas RF

Dans les années huitante, la contamination des composants électroniques causée par des grains de poussière a été reconnue comme un problème très sérieux par l'industrie des semi-conducteurs<sup>30</sup>. Cette contamination influence la topographie des circuits, leur performance, leur fiabilité et finalement le rendement de la production. Alors que l'industrie cherche à réaliser des circuits de plus en plus fins, les plus petits grains peuvent devenir ainsi "des tueurs". Toutes les étapes de la fabrication ont donc été déplacées dans des salles blanches dans lesquelles le taux de poussières dans l'air peut être contrôlé et mesuré. De plus, plusieurs autres sources de pollution des échantillons comme la manipulation des disques de silicium et l'érosion du matériel déposé sur les parois des réacteurs ont été identifiées. Par exemple, pendant la gravure de disques de silicium, les irrégularités dues à de la contamination à petite échelle sont traitées à vitesse plus faible que le reste de la surface. En fin de traitement, ces structures peuvent subsister sous la forme de petites colonnes, se casser et rentrer dans le plasma ou elles sont piégées. Une seule d'entre elles peut alors détruire tout un circuit intégré<sup>38</sup>. Le recyclage du matériel érodé a été observé par exemple pour un plasma

---

d'argon entre deux électrodes en graphite, sous forme de grains micrométriques de carbone piégés dans le plasma<sup>39</sup>. Ces problèmes ont été corrigés par des procédés de nettoyage des réacteurs et une amélioration de la maintenance.

Pourtant des impuretés d'origine chimique subsistent encore dans le procédé lui-même: ce sont les réactions dans le plasma qui peuvent générer une importante quantité de contaminants, comme par exemple dans un milieu de silane<sup>40,41</sup>. Ce plasma est utilisé pour déposer des couches minces de silicium destinées aux cellules solaires, aux écrans plats ou à la fabrication de transistors. Alors que les meilleurs taux de déposition sont obtenus, on observe la formation de poudre, qui peut mener à une détérioration de la qualité du film<sup>42,43</sup>. Des recherches qui ont été menées, la formation de ces structures solides en phase gazeuse peut être décomposée en trois phases. 1) Des ions négatifs<sup>44,45</sup> sont piégés dans le plasma et se recombinent avec des radicaux (de silane). Alors que ces ions croissent en taille, leur charge totale commence à fluctuer<sup>46</sup>. Les agrégats obtenus sont alors alternativement positifs, négatifs ou neutres et leur taille est de l'ordre de quelques nanomètres<sup>47,48</sup>. 2) Ils peuvent coalescer puisque les fluctuations de charge les empêchent de se repousser totalement les uns les autres. 3) Après la phase de coalescence, les espèces ainsi formées acquièrent une charge négative permanente et une part importante des électrons du plasma. Pendant cette phase, les particules croissent par déposition de silicium amorphe sur leur surface<sup>49</sup>. Lorsque ces particules sont éventuellement expulsées du plasma, une nouvelle génération de particules peut se former.

### **1.3. Les plasmas RF d'hydrocarbures**

Les plasmas contenant des hydrocarbures comme le méthane ou l'acétylène sont de plus en plus largement utilisés dans l'industrie, par exemple pour la fabrication de couches minces de carbone amorphe destinées à l'emballage<sup>23</sup> ou de couches minces de diamant<sup>50</sup>. Celles-ci sont utilisées pour améliorer les qualités des pointes à émission de champ dans la fabrication de nouveaux écrans plats<sup>51,52</sup>. On peut les utiliser pour la dispersion de la chaleur dans les microprocesseurs, pour la détection du rayonnement ultraviolet ou pour des dispositifs électroniques à onde acoustique de surface<sup>53</sup>.

Bien que l'on ait observé depuis longtemps la formation de poudre dans les plasmas d'hydrocarbures<sup>54</sup>, elle y a été encore relativement peu étudiée, au contraire de celle que l'on observe dans des plasmas contenant des espèces à base de silicium, utilisés dans l'industrie des microprocesseurs et des cellules solaires. La détection de cette poudre, particulièrement quand elle est formée de grains de petite taille, prend de plus en plus d'importance pour l'industrie des semi-conducteurs et des couches minces<sup>30</sup>. Selon les applications choisies, on a besoin d'une très grande homogénéité de surface qui risque d'être perdue si ces grains modifient les propriétés spatiales du plasma ou se déposent sur la couche mince en phase de croissance. Il apparaît donc nécessaire de développer et confirmer des diagnostics qui permettent de mesurer la quantité et la taille de ces grains, pour dégager les conditions favorables ou défavorables à leur formation<sup>55</sup>.

Les caractéristiques de la poussière observée dans l'espace présentent des similarités avec celles de la poudre observée dans les plasmas d'hydrocarbures terrestres. Des fullerènes ont été observés dans des plasmas d'hydrocarbures RF<sup>56</sup> alors que ces mêmes structures ont été proposées pour expliquer certaines caractéristiques de la poussière interstellaire<sup>15,16</sup>. Des questions sont ouvertes notamment sur la forme et la polarisabilité de telles particules, capables de s'aligner selon le champ magnétique dans l'espace et de polariser la lumière observée depuis l'espace<sup>9,10</sup>. Plusieurs modèles de formation pour la suie provenant de différentes réactions de combustion comme par exemple dans les flammes impliquent aussi des espèces aromatiques sous forme d'ions négatifs<sup>57</sup>. Les plasmas RF d'hydrocarbure permettent de créer des molécules ou des grains modèles dont les propriétés pourront éventuellement être comparées à des observations dans l'espace ou dans les flammes.

#### **1.4. Objectifs de la recherche**

La prévention ou le contrôle de la production de poudre dans les plasmas d'hydrocarbures nécessite la détermination des conditions expérimentales favorables ou défavorables à la production de poudre. Il faut aussi déterminer comment la présence de cette poudre modifie les caractéristiques du plasma. L'étude des plasmas RF de silane a déjà montré que la génération et la phase d'agglomération des particules sont accompagnées par des changements des propriétés électriques de ces plasmas<sup>27,58</sup>.

La poudre dans les plasmas peut avoir principalement deux origines, le piégeage d'ions négatifs issus de réactions chimiques en phase gazeuse ou le recyclage de matériel arraché aux électrodes par le plasma<sup>59</sup>. Le recyclage de larges structures issues de la fragmentation du dépôt<sup>60</sup> a déjà été observé. Il faut vérifier quelle est l'importance relative de ces deux origines selon les conditions expérimentales utilisées, et leur influence sur le développement de la poudre.

Plusieurs modèles de croissance pour les grains de poussière existent pour différents plasmas RF<sup>43,61</sup>. Il faut vérifier l'applicabilité d'un de ces modèles de formation de poudre dans les plasmas RF d'hydrocarbures, en étudiant quelles sont les réactions chimiques initiales qui favorisent ou inhibent la formation de précurseurs, puis en observant comment ils croissent jusqu'à former des larges agglomérats. Il faut notamment vérifier si la composition ou la structure des grains change durant les différentes phases de croissance<sup>9,27</sup>.

Il faut ensuite vérifier si l'on retrouve dans les processus de formation de poudre en plasma d'hydrocarbures des mécanismes intervenant dans d'autres gaz comme le silane ou des molécules plus complexes comme les organo-silicés<sup>62</sup>. Réciproquement, certaines observations sur les plasmas d'hydrocarbures seront éventuellement applicables à d'autres plasmas.

## 1.5. Méthodologie

Les plasmas étudiés dans cette thèse sont produits par une décharge électrique Radiofréquence (RF) dans un gaz à basse pression (<1.6 mbar) entre deux électrodes planes. A partir d'électrons primaires, issus de l'espace par exemple, et accélérés par le champ électrique, le plasma est créé et entretenu par un processus d'émission d'électrons secondaires à la surface des électrodes. Le plasma est constitué d'une zone centrale quasi-neutre et de deux gaines au voisinage des électrodes. Dans ces gaines, la densité électronique est très inférieure à la densité ionique et un fort champ électrique existe<sup>27</sup> (jusqu'à 50Volts/mm), du à la mobilité différente des électrons et des ions. Dans ce type de plasma, seule une faible partie du gaz (de l'ordre du millionième) est ionisée<sup>17</sup>.

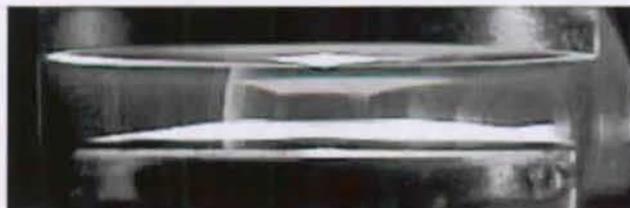
Le déséquilibre entre l'énergie moyenne des électrons et la faible température du gaz est alors utilisé pour produire une chimie dite "hors équilibre thermodynamique", utilisée typiquement pour la déposition de couches minces<sup>63</sup>. Dans le cadre de cette thèse, nous avons cherché à observer les différentes étapes du développement de la poudre dans les plasmas réactifs, des précurseurs aux larges agglomérats finaux. Pour ceci, différents diagnostics ou combinaisons de diagnostics permettent de mesurer des grains de différentes tailles et la chimie du plasma.

La spectrométrie de masse quadripolaire est employée pour observer les espèces neutres et chargées impliquées dans les réactions chimiques initiales, puis pour analyser les éventuels précurseurs, les ions négatifs, dont on a montré le rôle important dans le processus d'agglomération observé en silane<sup>43,64-67</sup>. Les désavantages de ce diagnostic sont l'impossibilité de mesurer des masses très élevées, l'absence d'information sur les liaisons chimiques ainsi que la fragmentation des espèces neutres induites par le processus d'ionisation inhérent à la mesure. La détermination par spectrométrie de masse des espèces présentes dans le plasma n'y est pas univoque.

La spectroscopie d'absorption infrarouge par transformation de Fourier (FTIR) donne des informations complémentaires sur les liaisons chimiques des espèces les plus abondantes dans le réacteur RF. Ce diagnostic ne permet pas d'observer les molécules symétriques comme  $H_2$ ,  $N_2$ , ... Par contre, la spectroscopie infrarouge a déjà été appliquée pour la détermination de la composition de la poudre produite dans différents plasmas RF<sup>68-71</sup>.

Les techniques comme la mesure de l'extinction d'un faisceau laser et la diffusion Rayleigh-Mie sont utilisées pour détecter les grains quand ceux-ci sont suffisamment grands et nombreux, pour vérifier leur sphéricité, et le cas échéant estimer leur taille et densité moyennes<sup>27,63,72,73</sup>. La mesure locale de l'absorption par la méthode de la cavité

Ring Down (CRDS) est appliquée<sup>74,75</sup> pour les particules plus petites ou en densité moins élevée.



*Figure 1.5.1. Visualisation des particules piégées entre les deux électrodes d'un réacteur plasma RF pour un mélange de gaz d'hexaméthylidisilazane et oxygène par illumination avec un faisceau laser à 488 nm*

Des mesures de photoluminescence sont appliquées in situ sur les plasmas poudreux pour confirmer ou préciser les structures amorphes ou cristallines non discriminables par absorption infrarouge.

## **1.6. Structure de la thèse**

Le chapitre 2 présente un rappel théorique du mécanisme d'acquisition de la charge portée par une particule dans un plasma, des principales forces auxquelles les particules sont soumises, ainsi que des principaux modèles de nucléation et d'agglomération appliqués à la croissance des particules et le chapitre 3 détaille les diagnostics utilisés dans cette étude.

Le chapitre 4 présente les informations obtenues en observant par absorption infrarouge et transmission optique in-situ la poudre produite en plasma de silane et en plasma de silane dilué dans de l'argon et de l'hydrogène. Le chapitre 5 présente les études effectuées sur les plasmas d'hydrocarbures avec les diagnostics décrits dans la méthodologie ci-dessus, et une expérience menée dans un plasma contenant des composés organosilicés (HMDSO). Les conclusions de cette étude sont présentées au chapitre 6.



## **2. Charge électrique et force sur les grains, modélisation de l'agglomération**

En reprenant la définition proposée au chapitre précédent, les plasmas poudreux peuvent généralement être définis comme des gaz totalement ou partiellement ionisés, constitués d'électrons, d'ions, de grains (particules) de poussière, de molécules et d'atomes neutres<sup>76</sup>. Les grains sont massifs (des milliers de fois plus lourds qu'un proton) et leur dimension va du nanomètre au micromètre.

### **2.1. Longueur de Debye**

L'interaction des grains entre eux dépend de leur taille, de leur charge électrique, ainsi que de la faculté du plasma à écranter le champ électrique associé à cette charge<sup>18</sup>. Cette propriété caractéristique est mesurée par une distance, appelée rayon ou longueur de Debye,  $\lambda_D$ , au-delà de laquelle l'influence du champ électrique exercée par le grain n'est plus ressentie par les autres espèces présentes dans le plasma.

Dans un plasma poudreux, on peut définir le rayon de Debye comme<sup>76</sup>

$$\lambda_D = \frac{\lambda_{De} \lambda_{Di}}{\sqrt{\lambda_{De}^2 + \lambda_{Di}^2}}$$

où  $\lambda_{De} = (\epsilon_0 k_B T_e / n_e e^2)^{1/2}$  et  $\lambda_{Di} = (\epsilon_0 k_B T_i / n_i e^2)^{1/2}$  sont les rayons de Debye associés aux électrons et aux ions.  $T_e$ ,  $n_e$ ,  $T_i$  et  $n_i$  sont les températures et densités électroniques et ioniques moyennes du plasma, et  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

Si  $a$  est la distance moyenne entre les grains et  $r_p$  leur rayon moyen, on considère qu'ils forment un ensemble de grains isolés les uns des autres quand  $r_p \ll \lambda_D \ll a$ . L'écrantage du champ électrique est alors principalement assuré par les électrons dont la mobilité est plus élevée que celle des ions, et la charge électrique totale portée par les grains n'influence que peu la densité électronique et ionique moyenne du plasma:

$$\lambda_D \cong \lambda_{De} = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e}}$$

Dans le cas contraire, la charge totale portée par les grains peut modifier sensiblement l'équilibre des densités d'ions et d'électrons. En se rappelant qu'en l'absence de perturbations extérieures, un plasma poudreux est aussi globalement neutre<sup>76</sup>, une grande densité de grains chargés négativement implique une densité d'électrons faible, une température électronique plus élevée<sup>76</sup> et un écrantage principalement assuré par les ions.

Pour des plasmas RF (13.56 MHz) de méthane entre 0.1 et 1 mbar, et des puissances de 10 à 100W, quelques valeurs expérimentales trouvées dans la littérature (Table 2.1.11 ci-dessous) donnent pour la longueur de Debye une valeur entre  $\lambda_D \cong 300 \mu\text{m}$  et  $\lambda_D \cong 50 \mu\text{m}$ . Les grains peuvent donc être considérés comme isolés les uns par rapport aux autres si leur densité est inférieure à  $n_p = 10^6 / \text{cm}^3$ .

Paramètres\Références	Pastol et al <sup>3</sup>	Schulz-von der Gathen et al <sup>4</sup>
Gaz	CH <sub>4</sub> (2-20 sccm)	CH <sub>4</sub> (16.5 sccm) + H <sub>2</sub> (39.5 sccm)
Pression	0.11 mbar	1 mbar
Puissance RF	30W	100W
Température du gaz		650K
Méthode	Double sonde	Interférométrie micro-ondes
Densité des électrons	1.5*10 <sup>9</sup> /cm <sup>3</sup>	5*10 <sup>10</sup> /cm <sup>3</sup>
Diamètre des électrodes	12.7 cm	10 cm
Espace entre les électrodes	6.5 cm	2.5 cm
Energie moyenne des électrons	2-3eV	-

Table 2.1.1. Densité et température électronique pour des plasmas RF de méthane (et d'hydrogène)

## 2.2. Charge portée par les grains en suspension dans le plasma

### 2.2.1. Equilibre des courants ioniques et électroniques

Les grains immergés dans le plasma subissent les flux d'ions et d'électrons à leur surface et l'évolution temporelle de la charge  $q_p$  d'un grain est déterminée par la balance de ces flux :

$$\frac{\partial q_p}{\partial t} = \sum_s I_s$$

où  $s$  représente les différentes espèces du plasma (ions et électrons) et  $I_s$  est la courant associé à l'espèce  $s$ . Les courants dépendent de la charge portée par les grains. On observe généralement que les grains dans les plasmas sont chargés négativement, la mobilité des électrons étant plus élevée que celle des ions<sup>27,76</sup>.

La théorie OML ("orbital motion limited"), est souvent utilisée pour décrire la charge acquise par un grain isolé dans un plasma. Le grain est alors supposé satisfaire la relation  $r_p \ll \lambda_D \ll \lambda_{ipm}$  où  $\lambda_{ipm}$  est le libre parcours moyen entre les molécules neutres du gaz et les ions<sup>38,77</sup>, respectivement les électrons. Ce qui revient à imposer l'absence de collision à l'intérieur de la sphère définie par le rayon de Debye.

En assumant une distribution d'énergie de type Maxwell pour les ions, il est possible de déterminer le courant ionique

$$I_{p,i} = n_{i0} e \pi r_p^2 \int_0^{\infty} \left( 1 - \frac{eV(r_p)}{E_{i0}} \right) \sqrt{\frac{2E_{i0}}{m_i}} \frac{2\pi}{(\pi k_B T_{i0})^{3/2}} \sqrt{E_{i0}} \exp(-E_{i0}/k_B T_{i0}) dE_{i0}$$

où  $T_i$  représente la température des ions,  $m_i$  leur masse et  $n_{i0}$  leur densité moyenne. Par intégration on obtient

$$I_{p,i} = n_{i0} e \pi r_p^2 \sqrt{\frac{8k_B T_i}{\pi m_i}} \left( 1 - \frac{eV(r_p)}{k_B T_i} \right)$$

où  $V(r_p)$  est le potentiel à la surface du grain. De la même manière, le courant électronique peut être déterminé. Toutefois, les électrons doivent passer une barrière de potentiel  $eV(r_p)$  ce qui implique que seuls les électrons avec une énergie supérieure vont atteindre le grain. Les autres électrons sont défléchis. Ce qui donne un courant électronique égal à

$$I_{p,e} = -n_{e0} e \pi r_p^2 \sqrt{\frac{8k_B T_e}{\pi m_e}} \exp\left(\frac{eV(r_p)}{k_B T_e}\right)$$

où  $T_e$  représente la température des ions,  $m_e$  la masse de l'électron et  $n_{e0}$  leur densité moyenne. A l'état d'équilibre, la charge  $Q_p$  des grains ne change pas sous l'influence de ces courants et la balance du courant ionique et du courant électronique est égale à zéro:

$$\frac{\partial Q_p}{\partial t} = I_{p,i} + I_{p,e} = 0$$

En résolvant l'équation des courants, on peut déterminer le potentiel  $V_f(r_p)$  du grain à l'équilibre:

$$1 - \frac{eV_f(r_p)}{k_B T_e} = \sqrt{\frac{m_i T_e}{m_e T_i}} \frac{n_{e0}}{n_{i0}} \exp\left(\frac{eV_f(r_p)}{k_B T_e}\right)$$

Il existe plusieurs manières d'exprimer le potentiel électrostatique à la surface du grain en fonction de la charge et de l'écrantage<sup>27,78</sup>. Mais pour les petites valeurs de  $a/\lambda_D$ , il a été montré qu'un potentiel coulombien reproduit bien les résultats obtenus par des méthodes plus rigoureuses<sup>77,78</sup>. En exprimant le potentiel à la surface comme le potentiel coulombien associé à la charge contenue dans le grain,

$$V_f(r_p) = \frac{Q_p}{4\pi\epsilon_0 r_p}$$

le grain est assimilé à une capacité sphérique telle que  $C=4\pi\epsilon_0 r_p$ . La charge du grain peut alors être obtenue à partir de la formule des condensateurs  $Q_p=CV_f(r_p)$ . En première approximation, le potentiel à la surface du grain ne dépend donc pas du rayon du grain tandis que la charge de la particule est proportionnelle au rayon.

Avec  $T_i=T_{\text{gaz}}=650\text{K}$ ,  $k_b T_e=2\text{eV}$ ,  $n_{e0}=n_{i0}=5 \cdot 10^{10}/\text{cm}^3$  (section précédente) et  $m_i=40\text{amu}$ , on obtient une valeur  $V_f=-11\text{V}$ ,  $I_p=-I_e=9.7 \cdot 10^{-17}\text{A}$  et le nombre de charges négatives élémentaires portées par un grain est égal à  $Z_p=-Q_p/e=7.6r_p$  où  $r_p$  est le rayon du grain en nanomètres.

### 2.2.2. Photodétachement

D'autres mécanismes interviennent dans l'acquisition ou la libération de charges par les grains. Lorsqu'il est illuminé par flux de photons avec une énergie ( $h\nu$ ) individuelle plus grande qu'une énergie de seuil ( $W_{f,\infty}$ ), un grain peut émettre des électrons. Le photodétachement dépend de la longueur d'onde des photons incidents, de la surface du grain et des propriétés du matériau constitutif du grain. Pour libérer un électron d'un grain positivement chargé, le photon incident doit approximativement avoir une énergie  $h\nu > W_{f,\infty} + eV(r_p)$  où  $r_p$  est le rayon du grain et  $V(r_p)$  est le potentiel à la surface du grain. On trouve pour plusieurs métaux<sup>76</sup> que la valeur de l'énergie de seuil est inférieure à 5eV, comme pour l'argent ( $W_{f,\infty} < 4.46\text{eV}$ ), le cuivre ( $W_{f,\infty} < 4.45\text{eV}$ ) ou l'aluminium ( $W_{f,\infty} < 4.2\text{eV}$ ).

Il en est de même pour le carbone amorphe hydrogéné ( $W_{f,\infty} \leq 3.1 \text{ eV}$ )<sup>79</sup>, le graphite ( $W_{f,\infty} < 4.6 \text{ eV}$ )<sup>80,81</sup> ou le silicium ( $W_{f,\infty} < 4.05 \text{ eV}$ )<sup>77</sup>. Pour le cluster de carbone  $C_{60}$  ("fullerène"), l'énergie de seuil est située entre 2.6 et 2.8 eV<sup>82</sup>. Il a été proposé<sup>77,83,84</sup> que l'énergie de seuil  $W_{f,rp}$  pour l'émission d'électrons est diminuée pour des clusters de taille nanométrique chargés négativement, selon une formule approximative

$$W_{f,rp} = W_{f,r_\infty} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(r_p + \delta)} \left( Z_p + \frac{1}{2} \left( \frac{\epsilon_{p,r} - 1}{\epsilon_{p,r}} \right) \right)$$

où  $W_{f,r_\infty}$  est l'énergie de seuil pour le matériau brut (rayon infini),  $r_p$  le rayon du grain,  $Z_p$  le nombre de charges négatives électriques élémentaires portées par le grain,  $\epsilon_{p,r}$  la permittivité diélectrique associée au grain de rayon  $r_p$  et  $\delta$  un terme de correction sur le rayon du grain. Pour le silicium, les valeurs  $\epsilon_{p,r} = \epsilon_{p,\infty} = 11.8$  et  $\delta = 0.05 \text{ nm}$  ont été proposées par Perrin et al<sup>77</sup>. Pour le graphite, on trouve des valeurs de  $\epsilon_{p,\infty} \cong 12-15$ , pour le diamant des valeurs de  $\epsilon_{p,\infty} \cong 5.5-10$  tandis que pour la suie ("Carbon Black"), on trouve des valeurs de  $\epsilon_{p,\infty} \cong 2.5-3$ . La figure 2.2.1 présente la valeur de l'énergie de seuil obtenue à l'aide de la formule précédente pour le silicium, la suie ( $\epsilon_{p,\infty} = 3$ ,  $W_{f,\infty} = 3 \text{ eV}$ ) et le graphite ( $\epsilon_{p,\infty} = 12$ ,  $W_{f,\infty} = 4.6 \text{ eV}$ ) en absence de charge électrique ( $Z_p = 0$ ).

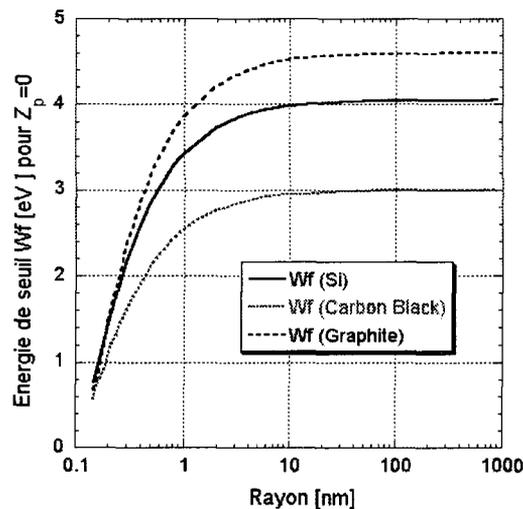


Figure 2.2.1. Energie de seuil pour l'émission d'électron en fonction du rayon du grain pour du silicium, du graphite ( $\epsilon_{p,\infty} = 12$ ,  $W_{f,\infty} = 4.6 \text{ eV}$ ) et de la suie ( $\epsilon_{p,\infty} = 3$ ,  $W_{f,\infty} = 3 \text{ eV}$ ), en absence de charge électrique

Il a été proposé que l'énergie de seuil d'émission détermine aussi le maximum de charges électriques porté par un grain contenant  $Z_p$  électrons<sup>77</sup>:

$$Z_{pMax} = (W_{f,r_\infty} - k_B T_p) \frac{4\pi\epsilon_0 (r_p + \delta)}{e^2} \left( 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{\epsilon_{p,r} - 1}{\epsilon_{p,r}} \right) \right)$$

où  $T_p$  est la température du grain. Pour un grain de carbone amorphe (suie) avec  $r_p=1\text{nm}$ ,  $\epsilon_p=3$ ,  $W_{f,\infty}=3\text{eV}$ ,  $T_p=650\text{K}$ ,  $Z_{pMax}\cong 2$ .

### 2.2.3. Emission thermoïonique

Un grain peut émettre des électrons ou des ions lorsqu'il est chauffé à haute température, par irradiation laser par exemple. La valeur du courant d'émission thermoïonique associé  $I_{th}$  peut être alors estimée par l'équation de Richardson, modifiée pour inclure l'effet du potentiel électrostatique du grain<sup>76,85</sup>:

$$I_{th} = 4\pi r_p^2 A_t T_p^2 \exp\left(-\frac{W_{f,r_p}}{k_b T_p}\right)$$

où  $A_t = 4\pi\epsilon_0 k_B^2 / h^3$  est une constante et  $T_p$  la température du grain. Pour un grain de carbone amorphe (suie) avec  $r_p=1\text{nm}$ ,  $\epsilon_p=3$ ,  $W_{f,\infty}=3\text{eV}$ ,  $T_p=650\text{K}$ ,  $Z_p=2$ , le courant d'émission obtenu vaut  $4 \cdot 10^{-3}\text{A}$ , c'est à dire une valeur largement supérieure au courant ionique et au courant électronique estimés précédemment, en accord avec la valeur maximale du nombre de charges portées par un petit grain estimée au point 2.2.2.

#### 2.2.4. Emission de champ

Un grain à un potentiel très élevé peut émettre des électrons (ou des ions). L'émission de champ peut ainsi se produire lorsque le champ électrique à la surface du grain est suffisamment important<sup>76</sup>, typiquement entre  $10^2$  et  $10^3$  V/ $\mu$ m. Pour des couches de carbone amorphe non hydrogéné ou pour des nanotubes, des valeurs de l'ordre de 5 à 10V/ $\mu$ m ont été mesurées<sup>52,86</sup>. En prenant l'exemple d'un grain de rayon  $r_p=1$ nm et de potentiel  $V_f(r_p)=-11$ V, le champ électrique à la surface déduit de l'approximation coulombienne vaut  $E_f(r_p)=V_f(r_p)/r_p=-11 \cdot 10^3$ V/ $\mu$ m, c'est à dire une valeur largement supérieure au seuil de l'émission de champ. L'émission de champ peut donc contribuer de façon importante à la limitation de la charge électrique portée par le grain, même pour des tailles de 10 à 100nm.

#### 2.2.5. Ionisation par impact, émission secondaire

Lorsqu'un ion ou une molécule neutre du plasma suffisamment énergétique collisionne avec un grain, celui-ci peut sous l'impact céder un électron à l'ion, respectivement à la molécule ou directement relâcher des ions ou des électrons. L'ionisation par impact peut ainsi mener au chargement d'un grain. Cet effet augmente avec la densité ou la vitesse des molécules neutres du gaz<sup>76</sup>.

Les électrons très énergétiques qui collisionnent avec un grain peuvent causer l'émission d'électrons secondaires<sup>87,88</sup>. En fonction de la distance parcourue dans le grain, l'énergie initiale de l'électron est progressivement perdue au profit de la production d'électrons secondaires. Ceux-ci diffusent vers la surface et s'échappent éventuellement du grain s'ils ne sont pas absorbés entre le lieu d'émission et la surface. Le nombre d'électrons secondaires produits par électron primaire incident s'exprime sous la forme d'un coefficient d'émission secondaire, dépendant de l'énergie de l'électron incident et du rayon du grain.

En particulier, il a été calculé<sup>87-89</sup> que pour des grains de petite taille (~5nm), le coefficient d'émission secondaire de silicates ou de grains de carbone pouvait largement dépasser la valeur correspondante pour le matériau brut (de 2 à 3 fois cette valeur). Pour un grain de carbone sphérique de 1nm de rayon, la valeur du coefficient d'émission secondaire<sup>89</sup> est reportée sur la table 2.2.1 pour différentes énergies de l'ion incident.

Ion incident	Carbone			Silicate		
	1nm	3nm	100nm	1nm	4nm	100nm
50eV	0.8	0.7	0.4	1.3	1	0.6
100eV	1.6	1.3	0.7	2.6	2	1.3
200eV	2	2	1	4.1	3.6	2
300eV	2.4	2.4	1	3.3	4.7	2.4
400eV	1	2.4	0.9	2.5	5.5	2.5
1000eV	0.7	1.4	0.6	1.6	4.1	1.8

Table 2.2.1. Coefficient d'émission secondaire pour des grains de silicate et de carbones selon Kimura et al<sup>89</sup>

## 2.2.6. Fluctuations de charge

La charge portée par un grain est soumise à des fluctuations<sup>46,67,90-93</sup> qui peuvent être dues à des variations du plasma environnant comme la variation de la température électronique ou au caractère discret de la charge apportée par les collisions du grain avec les ions et les électrons du plasma: les ions et les électrons collisionnent avec un grain aléatoirement dans le temps. Selon les simulations numériques de Cui et al<sup>90</sup>, la fluctuation moyenne de la charge d'un grain  $Q_p$  peut être estimée à

$$\Delta Q_p / \langle Q_p \rangle = 0.5 \langle Z_p \rangle^{-1/2}$$

où  $Z_p$  est le nombre total de charges élémentaires portées par le grain. Ce modèle n'est toutefois pas valide pour des grains de taille inférieure à 1 nanomètre<sup>46,77</sup>.

Les fluctuations de charge sont donc beaucoup plus importantes pour les plus petits grains de l'ordre du nanomètre qui ne portent en moyenne que de 1 à 4 charges élémentaires<sup>46</sup>. Elles permettent partiellement d'expliquer que ces grains coagulent malgré que la barrière de potentiel coulombien due à leur charge moyenne les en empêche en principe.

### 2.2.7. Fluides et solides coulombiens

Les grains ne peuvent pas toujours être considérés comme isolés et lorsque leur concentration est élevée, ils peuvent avoir un comportement collectif et sont considérés alors comme un fluide ou un solide coulombien. De nombreuses recherches ont été menées sur les fluides et solides coulombiens ces dernières années<sup>77,94</sup>. On peut quantifier l'intensité du couplage par le paramètre de couplage coulombien  $\Gamma$  défini comme le rapport entre l'énergie électrostatique et l'énergie cinétique<sup>27</sup> des grains:

$$\Gamma = \frac{Q_p^2}{4\pi\epsilon_0 a k_b T_p} \exp\left(-\frac{a}{\lambda_D}\right)$$

où  $T_p$  est la température cinétique et  $Q_p$  la charge des particules. On parle de liquide de Coulomb pour  $\Gamma > 2$  et de solide de Coulomb lorsque  $\Gamma > 170$ . L'observation d'un comportement coulombien peut être une indication d'une densité élevée de grains faiblement chargés ou d'une faible densité de grains fortement chargés par rapport à la longueur de Debye.

## 2.3. Forces sur une particule chargée dans un plasma RF

### 2.3.1. Force électrostatique

Il a été montré<sup>95</sup> que même si le plasma écran la charge portée par le grain, il n'annule pas l'effet du champ électrostatique moyen. Dans les plasmas étudiés dans cette thèse, un fort champ électrique existe au voisinage des électrodes, due à la mobilité différente des électrons et des ions. Pour un grain de rayon  $r_p$  et de charge  $Q_p$  la force sur un grain associée au champ électrique peut s'exprimer sous la forme<sup>76</sup>

$$\vec{F}_{p,e} = Q_p \vec{E}_0 \left( 1 + \frac{1}{3} \left( \frac{r_p}{\lambda_D} \right)^2 \cdot \left( 1 + \frac{r_p}{\lambda_D} \right)^{-1} \right) \cong Q_p \vec{E}_0$$

où  $\vec{E}_0$  est le champ électrostatique moyen.

### 2.3.2. Force d'entraînement des ions

Cette force est causée par le transfert de la quantité de mouvement des ions aux grains piégés dans le plasma, lors de la capture d'un ion par un grain ou par interaction coulombienne<sup>77</sup> lors de la déflexion de la trajectoire d'un ion par le champ électrique autour du grain. Un flux d'ions accélérés du bord de la gaine vers l'électrode transfère ainsi une partie de sa quantité de mouvement aux grains piégés en bordure de gaine et crée une force opposée à celle du champ électrostatique moyen. A cause du caractère coulombien de l'interaction, la section efficace d'interaction entre le grain et les ions est largement supérieure à la surface apparente  $\pi r_p^2$  du grain<sup>27</sup>.

Une formulation générale de la force d'entraînement peut se faire comme suit<sup>27,96</sup>

$$\vec{F}_{id} = n_{i0} m_i \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{v}_i |\vec{v}_i| \sigma_{p,mi}(|\vec{v}_i|) f(\vec{v}_i) d^3 \vec{v}_i$$

où  $\vec{v}_i$  est la vitesse relative des ions par rapport au grain,  $n_{i0}$  la densité moyenne et  $m_i$  la masse moyenne des ions.  $\sigma_{p,mi}(|\vec{v}_i|)$  est la section efficace de transfert de la quantité de mouvement des ions et  $f(\vec{v}_i)$  est une distribution tri-dimensionnelle en vitesse des ions, dans le référentiel du grain. On admet généralement qu'il s'agit d'une Maxwellienne décalée d'une valeur égale à la vitesse de dérive  $\vec{u}_i$  des ions par rapport au grain. Il a été montré par des méthodes numériques<sup>96</sup> que la section efficace de transfert de quantité de mouvement pouvait être bien approximée sous la forme

$$\sigma_{p,mi}^0 = c_1 b^2 \ln \left( 1 + \frac{c_2}{\beta} \right)$$

Dans ce cas,  $c_1=0.94$ ,  $c_2=61$ ,  $b = (e^2 Z_p) / (4\pi \epsilon_0 m_i v_i^2)$ ,  $\beta = b / (2\lambda_D)$  et  $Z_p$  est le nombre de charges élémentaires portées par le grain.  $\lambda_D$  est alors la longueur de Debye linéarisée définie par

$$\frac{1}{\lambda_D} = \frac{1}{\lambda_L} = \left[ \frac{e^2 n_{i0}}{\epsilon_0} \left( \frac{1-\eta}{kT_e} + \frac{\eta}{kT_{in}} + \frac{1}{2E_0} \right) \right]^{1/2}$$

où  $n_{i0}$  représente la densité moyenne du plasma loin du grain,  $T_e$  la température des électrons,  $T_{in}$  la température des ions négatifs,  $E_0$  l'énergie des ions positifs et  $\eta$  le rapport entre la densité des ions négatifs et la densité des ions.

### 2.3.3. Force d'entraînement des neutres

Les molécules de gaz neutres transfèrent une partie de leur quantité de mouvement aux grains piégés dans le plasma lorsqu'elles sont animées d'un mouvement directionnel (flux) relativement au grain. Selon la valeur du nombre de Knudsen ( $K_n = \text{Libre parcours moyen du gaz} / \text{rayon du grain}$ ), on distingue le régime hydrodynamique ( $K_n \ll 1$ ) ou cinétique ( $K_n \gg 1$ ). Lorsque les grains ont des dimensions de beaucoup inférieures au libre parcours moyen des molécules de gaz, la force peut s'exprimer comme<sup>27,97</sup>.

$$\bar{F}_{p,nd} = \frac{4}{3} \pi r_p^2 n_n m_n v_{th} (\bar{v}_n - \bar{v}_p)$$

avec

$$v_{th,n} = \sqrt{\frac{8k_B T_{gaz}}{\pi m_n}}$$

où  $\bar{v}_n$  est la vitesse moyenne des molécules neutres et  $\bar{v}_p$  celle du grain.  $n_n$ ,  $m_n$ ,  $v_{th}$  et  $T_{gaz}$  représentent la densité des molécules neutres, leur masse, leur vitesse thermique moyenne et leur température. Dans la limite de très grands grains<sup>27,76</sup>, on peut appliquer la force visqueuse de Stokes, proportionnelle à  $r_p$  :

$$\bar{F}_{p,nd} = \bar{F}_{p,S} = 6\pi\eta r_p (\bar{v}_n - \bar{v}_p)$$

où  $\eta$  est la viscosité du gaz.

### 2.3.4. Thermophorèse

Cette force est causée par un gradient de température du gaz. Comme la quantité de mouvement des molécules incidentes sur le grain venant du côté chaud est plus grande que celle des molécules venant du côté froid, il en résulte un transfert net de quantité de mouvement au grain, qui le pousse vers les régions froides.

La force de thermophorèse est exprimée par<sup>27,38</sup>

$$\vec{F}_{p,th} = -\frac{32}{15} \left( 1 + \frac{5\pi}{32} (1 - \alpha_{th}) \right) \frac{r_p^2 k_{trans}}{v_{th,n}} \vec{\nabla} T_{gaz}$$

où  $k_{trans}$  est la part translationnelle de la conductivité thermique du gaz.  $\alpha_{th}$  est un coefficient qui tient compte du fait que les molécules de gaz adsorbées sur la particule n'atteignent pas nécessairement l'équilibre thermodynamique avant d'être désorbées<sup>27</sup>. A forte puissance RF, un gradient de température peut être induit par le chauffage du gaz par le plasma. Les particules subissent alors une force dirigée du centre vers les électrodes. Il a été suggéré que lorsque la température ne dépasse pas 500K, on peut admettre  $\alpha_{th}=1$ .

### 2.3.5. Gravité

Une particule est soumise à l'influence de la gravité. La dépendance en  $r_p^3$  de la force de gravité la rend essentiellement significative pour les grandes particules<sup>27</sup> qu'elle attire vers l'électrode inférieure.

$$\vec{F}_{p,g} = m_p \vec{g} = \frac{4}{3} e\pi r_p^2 \rho_p \vec{g}$$

où  $r_p$  est le rayon d'un grain sphérique,  $m_p$  sa masse et  $\rho_p$  sa masse volumique,  $g$  la constante de la gravitation.

## 2.4. Modèles de formation de poudre dans les plasmas RF

Malgré que le plasma soit le lieu de nombreuses réactions différentes<sup>17,27</sup>, on peut tenter de distinguer plusieurs étapes dans le processus de formation de poudre<sup>75,77</sup> en phase gazeuse, décrites dans les paragraphes suivants.

### 2.4.1. Clusters et Nucléation

Dans son sens le plus général<sup>77</sup>, la nucléation de clusters (amas de quelques atomes) neutres ou ioniques est défini par une taille critique au-delà de laquelle le taux de croissance des clusters formés dans le plasma excède leur taux de décroissance. La croissance des clusters est déterminée par la condensation, par les réactions des espèces produites dans le plasma avec les clusters ou par l'agglomération de ceux-ci avec des clusters de taille sous-critique. La décroissance des clusters est déterminée par leur évaporation, leur dissociation ou leur migration hors de la zone de réaction par les différents mécanismes de transport (diffusion, convection, thermophorèse, force d'entraînement ionique...). La nucléation peut être physique, c'est à dire contrôlée par les mécanismes de condensation et d'évaporation, due à la supersaturation du gaz, donc déterminée par la température. Mais la nucléation peut aussi être chimique lorsque des réactions chimiques sont à l'origine de la formation des clusters (de taille sous-critique).

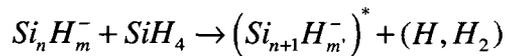
La nucléation est homogène lorsqu'elle est due uniquement à des espèces et des clusters neutres. Les clusters d'atomes formés par nucléation homogène dans un gaz supersaturé sont classiquement modélisés par le passage de l'état gazeux à l'état liquide d'un certain nombre d'atomes ou de molécules, sous la forme d'une gouttelette dont la tension de surface ne dépend pas du rayon (approximation capillaire). A ce changement d'état et à la surface ainsi créée correspond une variation d'énergie (Energie libre de Gibbs:  $\Delta G = +\Delta H - T_{\text{gaz}} \Delta S_{\text{entropie}}$ ), qu'on modélise sous la forme

$$\Delta G = +4\pi (r_p^2 - r_1^2) \gamma_p - \frac{4\pi (r_p^3 - r_1^3) k_b T_{\text{gaz}} \ln(S_{\text{supersat}})}{3 v_1}$$

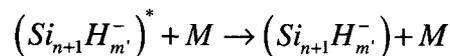
où  $S_{\text{supersat}}$  est le coefficient de supersaturation du gaz,  $T_{\text{gaz}}$  est la température,  $\gamma_p$  est la tension de surface de la gouttelette,  $r_p$  son rayon,  $r_1$  et  $v_1$  correspondent au volume et au rayon du monomère initial, atome ou molécule. Le rayon critique de nucléation  $r_p^*$  d'une gouttelette stable est alors le rayon pour lequel la variation d'énergie de Gibbs est maximum:

$$r_p^* = \frac{8\pi\gamma_p r_1^3}{3k_b T_{\text{gaz}} \ln(S_{\text{superstat}})}$$

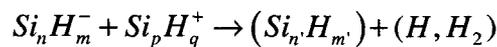
De nombreuses recherches ont été menées sur les plasmas RF contenant du silane pour déterminer l'origine de la poudre. Les ions négatifs et les radicaux neutres ont ainsi été proposés comme précurseurs. Plusieurs évidences expérimentales<sup>64-66,77</sup> confirment que les ions négatifs sont les précurseurs les plus probables de la formation de poudre pour les plasmas de silane à basse pression. Une des voies de réactions les plus probables pour la formation de clusters à partir des ions négatifs est la réaction de ceux-ci avec le silane<sup>64</sup> (polymérisation anionique):



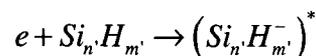
Les ions négatifs excités issus de la réaction peuvent relaxer leur énergie sous forme de modes rovibrationnels internes ou lors d'une collision ultérieure avec un troisième corps:



Une voie secondaire de réaction peut être la recombinaison mutuelle d'un ion et d'un anion telle que

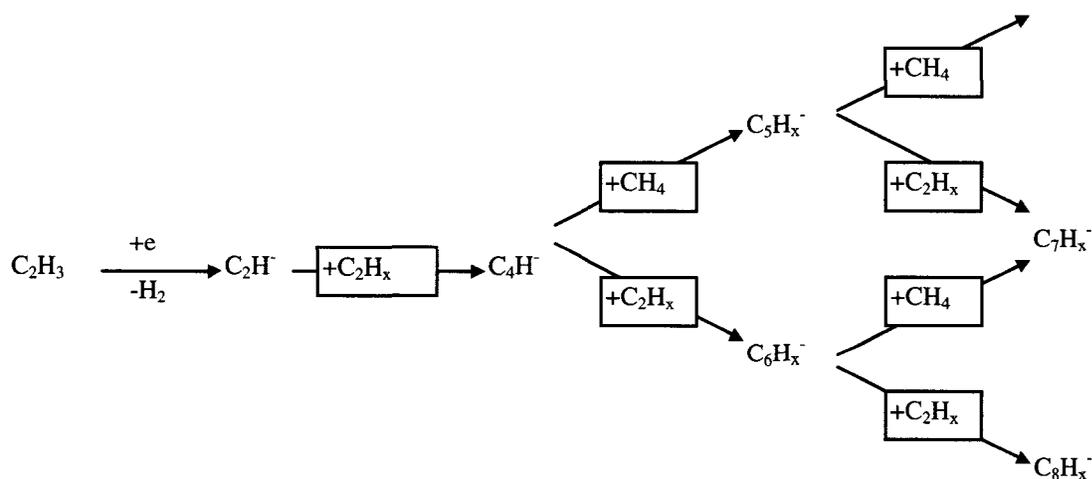


suivie par une réaction de ré-attachement d'un électron<sup>98</sup>

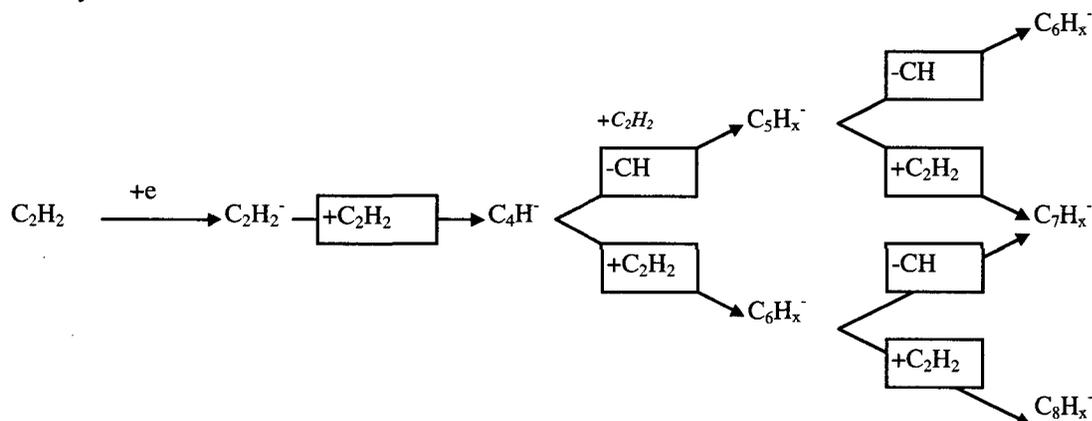


Les clusters créés par voie chimique peuvent atteindre une taille au-delà de laquelle leur section efficace de collision est suffisante pour collecter les ions et les radicaux neutres du plasma, et croître par un mécanisme de condensation. Dans les plasmas RF contenant du méthane, de l'acétylène ou de l'éthylène<sup>61,99,100</sup>, la mesure du spectre d'absorption infrarouge et du spectre de masse ont mis en évidence le rôle possible de l'acétylène ainsi que des ions négatifs  $C_2H_x^-$  dans le processus de formation de poudre. Dans sa thèse, A.Leuken<sup>61</sup> a ainsi observé des ions négatifs dans des plasmas contenant des hydrocarbures, dont la masse était supérieure à 600 amu et a proposé des réactions de polymérisation d'ions négatifs sur le modèle des réactions proposées en silane (une réaction d'attachement électronique sur les radicaux neutres produits dans le plasma est proposée pour créer les premiers anions):

En méthane:



En acétylène:



(Le terme  $-CH$  sur le schéma représente une réaction de polymérisation dissociative entre les ions négatifs et l'acétylène)

Les spectres de masse acquis en plasma de méthane, acétylène, éthylène et éthane par A.Leuken n'ont pas montré la présence d'anions de type  $\text{CH}_x^-$  et un rôle-clé a été attribué à l'acétylène dans la formation de poudre, comme observé dans les réactions de combustion<sup>57</sup>. Le schéma de réactions présenté ci-dessus ne distingue cependant pas l'importance relative des différents isomères, alors que la formation de molécules aromatiques a été établie dans les plasmas d'acétylène<sup>100</sup>.

#### 2.4.2. Coagulation

Après une première phase de nucléation de grains nanométriques formés par des réactions chimiques, ceux-ci atteignent une densité et une taille critique, telle que leur charge électrique pourrait encore fluctuer<sup>46</sup>. Dans les plasmas de silane<sup>101</sup>, cette phase est suivie par l'observation de grains de taille rapidement croissante dans le plasma, couplé à une baisse de plusieurs ordres de grandeur de leur densité totale. Le seuil de cette phase de coagulation dépend de plusieurs paramètres tels que la composition du gaz, la température, le flux et la puissance RF. Les phénomènes d'agglomération sous leurs différentes formes, coagulation ou floculation, sont courants dans les systèmes de colloïdes<sup>77</sup> comme les aérosols et plusieurs auteurs<sup>43,102</sup> ont utilisé des modèles inspirés de la physique des aérosols pour modéliser les phénomènes d'agglomération dans les plasmas poudreux. Le modèle généralement utilisé est l'équation générale dynamique<sup>103-106</sup>. Le taux de formation dépend de la distribution en volume des grains  $n_p(v_p)$  et d'une fonction dépendante du volume des grains  $K(v_p-u_p, u_p)$ . L'équation de coagulation dynamique (coagulation pure, sans terme de source ou de perte par diffusion) est alors présentée sous sa forme intégrale:

$$\frac{\partial n_p(v_p, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^{v_p} K(v_p - u_p, u_p) n_p(v_p - u_p, t) n_p(u_p, t) du_p - n_p(v_p, t) \int_0^{\infty} K(v_p, u_p) n_p(u_p, t) du_p$$

La fonction de coagulation dépend aussi d'autres propriétés du système étudié telles que la charge portée par les grains, la température et la pression.

Les impacts aléatoires sur la surface des grains en suspension dans l'aérosol, dus à l'agitation thermique des molécules du gaz porteur, sont à l'origine de petits mouvements irréguliers pour un grand nombre de grains, qui mènent inévitablement à des collisions, correspondant à la coagulation Brownienne. La fonction correspondante dans l'équation générale dynamique dépend alors de la valeur du coefficient de Knudsen. Dans le régime cinétique, avec  $\eta$  la viscosité du gaz, cette fonction vaut<sup>77,104</sup>

$$K(u_p, v_p) = \frac{2k_B T}{3\eta} \left( \frac{1}{u_p^{1/3}} + \frac{1}{v_p^{1/3}} \right) (u_p^{1/3} + v_p^{1/3})$$

Pour un régime fluide ou dans le cas d'un plasma où les grains sont petits (ordre du nanomètre) par rapport au libre parcours moyen des molécules de gaz, cette fonction vaut<sup>77</sup>

$$K(u_p, v_p) = \left( \frac{6k_B T}{\rho_p} \right)^{1/2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/6} \left( \frac{1}{u_p} + \frac{1}{v_p} \right)^{1/2} (u_p^{1/3} + v_p^{1/3})^2$$

où  $\rho_p$  est la masse volumique des grains. De nombreux traitements et adaptations de l'équation générale dynamique existent<sup>43,104,105,107-110</sup>. En particulier, la croissance de grains par agglomération a déjà été modélisée de façon simplifiée pour des plasmas de silane par le modèle de coagulation brownienne libre en régime moléculaire ("Brownian Free Molecular Coagulation")<sup>102,104</sup>. Ce modèle suppose en première approximation une taille monodisperse pour les grains et un volume constant au cours du temps. Il en résulte les équations suivantes:

$$\frac{n_p}{n_{p,c}} = \left( 1 + C \cdot K \cdot b \cdot v_{p,c}^{1/6} \cdot n_{p,c} \cdot t \right)^{6/5}$$

$$\frac{r_p}{r_{p,c}} = \left( 1 + C \cdot K \cdot b \cdot v_{p,c}^{1/6} \cdot n_{p,c} \cdot t \right)^{2/5}$$

avec

$$K = \left( \frac{6k_B T}{\rho_p} \right)^{1/2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/6}$$

$$C = \frac{5}{6} (2^{5/12} + 2^{13/12} + 2^{1/60}) = 3.271 \quad \text{et } b=0.7415$$

où  $\rho_\pi$  est la masse volumique des particules,  $T$  la température,  $v_{p,c}$  le volume initial des particules et  $n_{p,c}$  leur densité initiale. Il a été montré que ce modèle simple permettait de bien reproduire certains résultats expérimentaux en plasma de silane<sup>77,102</sup>. Les différences relevées vis à vis du modèle pourraient être expliquées par le fait que les grains de grande taille peuvent porter une charge élevée, non prise en compte dans ce modèle, ce qui limite l'agglomération (répulsion électrostatique).

Pour tenir compte de la charge portée par les grains, plusieurs auteurs<sup>43,108,111</sup> ont proposé de multiplier la fonction-noyau par un terme supplémentaire qui tient compte de la charge portée par les deux grains de volume  $u_p$  et  $v_p$ .

$$K(u_p, v_p) = \left( \frac{6k_B T_p}{\rho_p} \right)^{1/2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/6} \left( \frac{1}{u_p} + \frac{1}{v_p} \right)^{1/2} (u_p^{1/3} + v_p^{1/3})^2 \bullet \alpha(v_p, u_p)$$

Kortshagen et al proposent pour  $\alpha$

$$\alpha(v_p, u_p) = \sum_{k=-\infty}^{k=\infty} \sum_{k'=-\infty}^{k'=\infty} F_k(v_p) F_{k'}(u_p) C(k, k', u_p, v_p)$$

avec

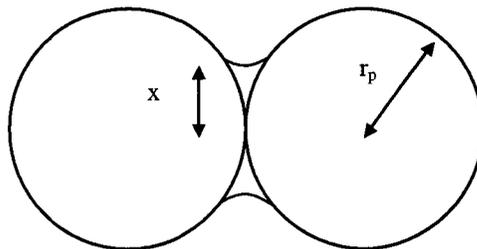
$$C(k, k', u_p, v_p) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{kk'e^2}{4\pi\epsilon_0 R_s k_B T_p}\right), & kk' > 0 \\ 1 - \frac{kk'e^2}{4\pi\epsilon_0 R_s k_B T_p}, & kk' \leq 0 \end{cases}$$

et  $R_s = (3/4\pi)^{1/3} (v_p^{1/3} + u_p^{1/3})$ .

Dans ce modèle,  $F_k(v_p)$  représente la fraction de grains de volume  $v_p$  portant une charge égale à  $k \cdot e$  ( $e$  correspond à la charge d'un électron), telle que  $\sum_k F_k(v_p) = 1$ .  $T_p$  est la température des grains.

Les agglomérats formés pendant la phase de coagulation ne se présentent pas nécessairement sous forme sphérique<sup>112</sup>. Il faut au contraire un temps caractéristique à deux grains agglomérés initialement distincts pour coalescer, c'est à dire former progressivement un agglomérat sphérique. L'évolution temporelle de la coalescence pour deux sphères accolées de rayon  $r_p$  peut s'exprimer sous la forme<sup>108</sup>

$$\left( \frac{x}{r_p} \right)^n = \frac{C(T)}{r_p^m} t$$



où  $x$  est la largeur du joint qui se forme entre les deux sphères. La fonction  $C(T)$ ,  $m$  et  $n$  sont spécifiques de la composition de la sphère et de sa température. Dans de telles structures, le rapport entre le volume  $v$  d'un agglomérat et son rayon de mobilité  $r$  est fixé par le coefficient  $D_{p,f}$  tel que

$$\frac{v}{v_0} = A \left( \frac{r}{r_0} \right)^{D_{f,p}}$$

où  $v_0$  est le volume et  $r_0$  le rayon moyen des grains primaires formant l'agglomérat. Pour les agglomérats proches de la forme sphérique, la valeur du coefficient  $A$  est souvent proche de l'unité<sup>108,113</sup>. Plusieurs auteurs<sup>108,110</sup> ont proposé de modifier la fonction noyau de l'équation générale dynamique pour tenir compte de la structure fractale des agglomérats.



### 3. Description du réacteur et des diagnostics

#### 3.1. Description du réacteur RF

Les expériences sont menées à température ambiante dans un réacteur RF à 13.56 MHz, constitué principalement de deux électrodes circulaires de 130 mm de diamètre, distantes de 25mm, et reliées à une source de tension RF par le biais d'une boîte d'accord (Figure 3.1.1).

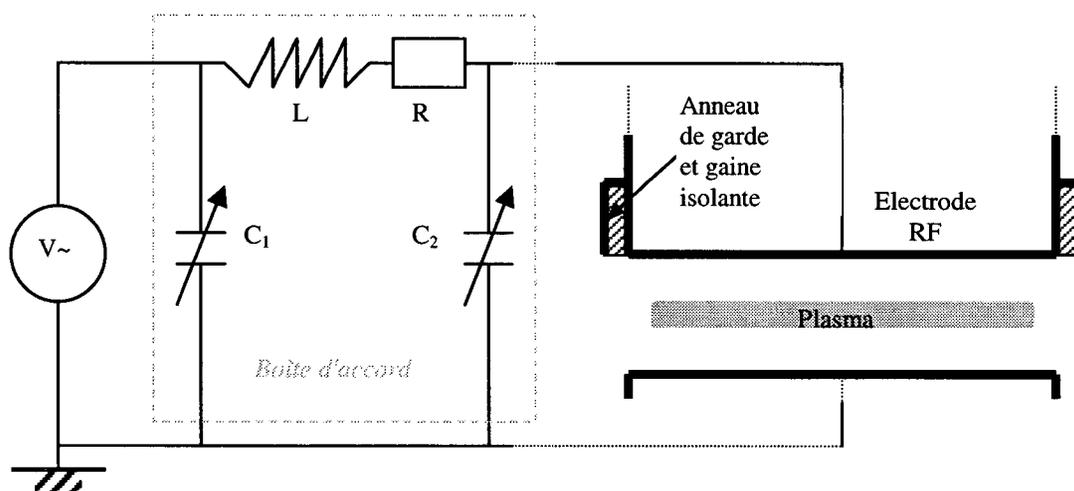


Figure 3.1.1. Schéma électrique du réacteur BEPEX

L'électrode RF supérieure comporte un anneau de garde à la masse, isolé par une gaine diélectrique, de façon à limiter l'excitation d'un plasma parasite le long de la surface latérale de l'électrode.

La figure 3.1.2 présente deux vues en coupe et une vue de dessus du réacteur. Les deux électrodes sont disposées coaxialement à l'intérieur d'une enceinte à vide cylindrique, de 40 cm diamètre et de 40 cm de hauteur (soit un volume de 50 litres), équipée de 6 ouvertures latérales pour diagnostics, positionnées à différents angles (0,45,90,135,180 et 270°). Le volume défini par l'ensemble du réacteur avec ses extensions est de 100 litres.

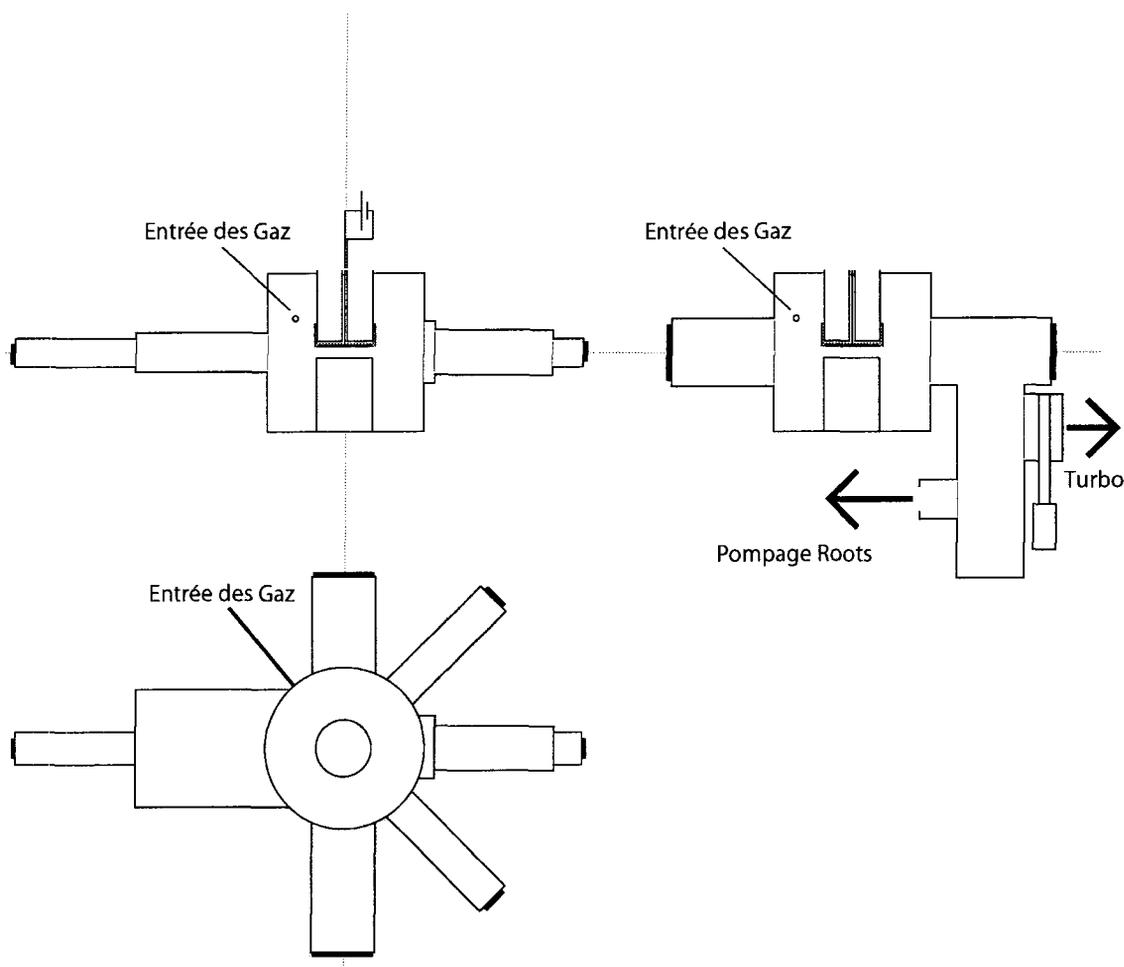


Figure 3.1.2. Schéma expérimental de la chambre à vide et des extensions du réacteur BEPEX

L'injection de gaz dans le réacteur, contrôlée par des débitmètres massiques, se fait par un orifice radial de l'enceinte à vide. Le vide est assuré par deux groupes de pompage indépendants, dont l'action est mutuellement exclue par des vannes d'isolation. Le premier, composé d'une pompe turbomoléculaire et d'une pompe primaire assure le vide de base ( $10^{-6}$  mbar).

Le second groupe de pompage comprend successivement dans le sens du flux: une vanne papillon, une pompe Roots, une pompe primaire et une colonne de filtration (GRC). La vanne papillon est pilotée par un système adaptatif de contrôle de la pression de travail, mesurée par une jauge capacitive (Baratron).

### 3.2. Transmission et diffusion élastique de la lumière par les particules

#### 3.2.1. Mesure de la transmission par les particules

La présence de particules ou de molécules de gaz sur le chemin optique d'un faisceau de lumière visible (laser) ou infrarouge modifie l'intensité de la lumière transmise de la source du faisceau au détecteur. Si  $I_0$  est l'intensité de la lumière transmise en l'absence de particules ou de gaz, la transmittance est définie comme

$$T_R(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

où  $\lambda$  représente la longueur d'onde incidente. En ne tenant pas compte des effets inélastiques, la variation de l'intensité transmise le long du chemin optique dépend de la densité des espèces gazeuses ou solides ainsi que de leur coefficient d'extinction correspondant. En excluant la diffusion multiple (réflexions à l'intérieur du nuage de particules par exemple) et selon la loi de Lambert, la variation de l'intensité le long du chemin optique peut s'écrire

$$I(\lambda, x) = I_0(\lambda, x_0) \exp \left( - \int_{x_0}^x \sum_i N(i, x) C_{ext}(i, \lambda) dx \right)$$

où l'indice  $i$  représente les différentes espèces le long du chemin optique,  $C_{ext}(i)$  et  $N(i)$  la section efficace d'extinction et la densité associées. Le coefficient d'extinction regroupe les coefficients d'absorption, de diffusion, et de photodétachement.

En admettant que toutes les espèces sont uniformément réparties sur toute la longueur d'interaction  $L$  avec le faisceau, l'intensité transmise devient

$$I(\lambda, x) = \sum_i I_o(\lambda, x_0) \exp(-N(i)C_{ext}(i, \lambda)L)$$

L'absorbance est définie comme le logarithme de la transmittance:

$$A_B(\lambda) = \ln(T_R(\lambda)) = \ln\left(\frac{I(\lambda)}{I_o(\lambda)}\right) = \sum_i -N(i) \cdot C_{ext}(i) \cdot L$$

L'absorbance du gaz et des particules a été mesurée au moyen de trois diagnostics, par la mesure de l'intensité transmise du faisceau utilisé pour illuminer et visualiser les particules, par la méthode de la cavité Ring Down et par absorption infrarouge. La longueur d'interaction  $L$  entre le faisceau laser et les particules a été admise en première approximation comme étant égale au diamètre des électrodes.

### 3.2.2. Mesure de la diffusion

L'intensité et la polarisation de la lumière rediffusée élastiquement (à la même longueur d'onde) par la poudre piégée dans le plasma varient en fonction de la densité, de la taille moyenne des constituants de la poudre relativement à la longueur d'onde incidente, de leur forme, mais aussi en fonction de l'angle d'observation<sup>27,38,63,73,101,114</sup>. Selon la théorie de Mie/Rayleigh, il est possible pour certaines formes de particules de prédire théoriquement ce comportement. Un programme Matlab<sup>TM</sup> écrit par D.Barnett<sup>72</sup> a ainsi été utilisé pour simuler la diffusion par des particules sphériques et estimer la taille des particules à partir des mesures de l'intensité de la lumière diffusée<sup>27</sup> sous différents angles d'observation, pour différentes polarisations incidentes. Ce programme ne tient pas compte de la diffusion multiple, c'est à dire des éventuelles réflexions de la lumière d'une particule à l'autre à l'intérieur d'un nuage de particules.

En considérant une onde incidente plane polarisée dans un milieu linéaire, homogène et isotrope, le champ électrique est décomposé en deux polarisations particulières: parallèle et perpendiculaire au plan de diffusion et on exprime le champ diffusé par la particule ( $E_s$ ) en fonction du champ incident ( $I$ ) et des coefficients complexes d'une matrice de diffusion

$$\begin{bmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{bmatrix}_s = \frac{-e^{ik(R-z)}}{ikR} \begin{bmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{bmatrix}_i$$

où  $k$  est le vecteur d'onde dans le milieu environnant et  $R$  la distance d'observation, telle que  $R$  soit beaucoup plus grande que le rayon de la particule, et  $z$  est l'abscisse du point d'observation par rapport à la particule<sup>15</sup>. On définit le degré de polarisation  $P$  par

$$P = \frac{I_{\perp} - I_{\parallel}}{I_{\perp} + I_{\parallel}}$$

où  $I_{\perp}$  et  $I_{\parallel}$  représentent l'intensité mesurée pour une source et un détecteur de lumière polarisés perpendiculairement, respectivement parallèlement au plan d'observation.

La figure 3.2.1. présente l'intensité normalisée diffusée selon l'angle d'observation pour une particule de carbone amorphe ( $m=2.5+0.4i$ ) pour une longueur d'onde incidente à 488nm, de polarisation perpendiculaire (trait continu) ou parallèle (traitillé) au plan d'observation. Pour un même index de réfraction, les particules sphériques de grande taille diffusent plus fortement la lumière vers l'avant ( $0^{\circ}$ - $90^{\circ}$ ) que vers l'arrière ( $90^{\circ}$ - $180^{\circ}$ ).

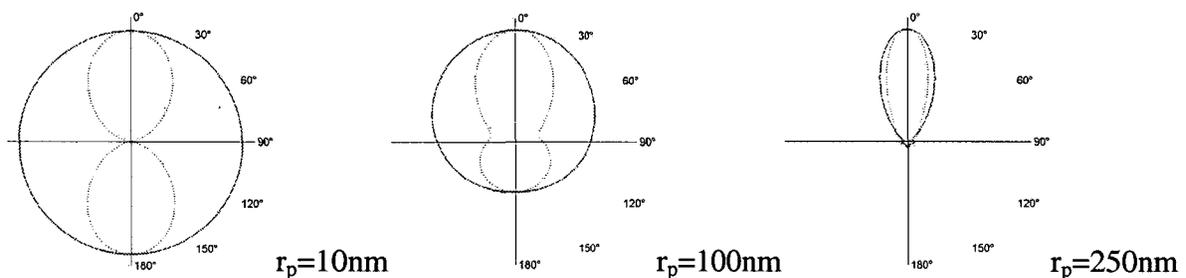


Figure 3.2.1. Dépendance de l'intensité (normalisée) de la lumière diffusée par une particule sphérique ( $m=2.5+0.4i$ ) selon l'angle vis à vis du faisceau incident (de longueur d'onde 488nm).

Il faut remarquer qu'en présence de particules non-sphériques, la polarisation de la lumière diffusée diffère de la polarisation de la lumière incidente (polarisations croisées) et ce programme n'est plus applicable<sup>27</sup>. De plus, l'index de réfraction et les constantes diélectriques du matériau constitutif des particules ne sont pas toujours justifiés pour des tailles nanométriques, pour lesquelles les effets associés avec la surface peuvent être importants vis à vis du volume<sup>27,73</sup>.

La figure 3.2.2 présente l'arrangement expérimental de la mesure de transmission et de l'intensité de la lumière diffusée par les particules. Un faisceau laser à 488nm ( $\varnothing$  2mm), polarisé parallèlement (horizontalement) ou perpendiculairement (verticalement) par rapport au plan d'observation, est dirigé sur le nuage de particules en suspension dans le plasma et l'intensité de la lumière diffusée de polarisation identique est mesurée sur trois angles différents à l'aide de photodiodes. La lumière collectée est préalablement filtrée en longueur d'onde par des filtres interférentiels à 488nm et filtrée en polarisation. Ceci permet de mesurer l'intensité de la lumière diffusée selon la même polarisation que le faisceau laser incident ou selon une polarisation perpendiculaire (polarisations croisées).

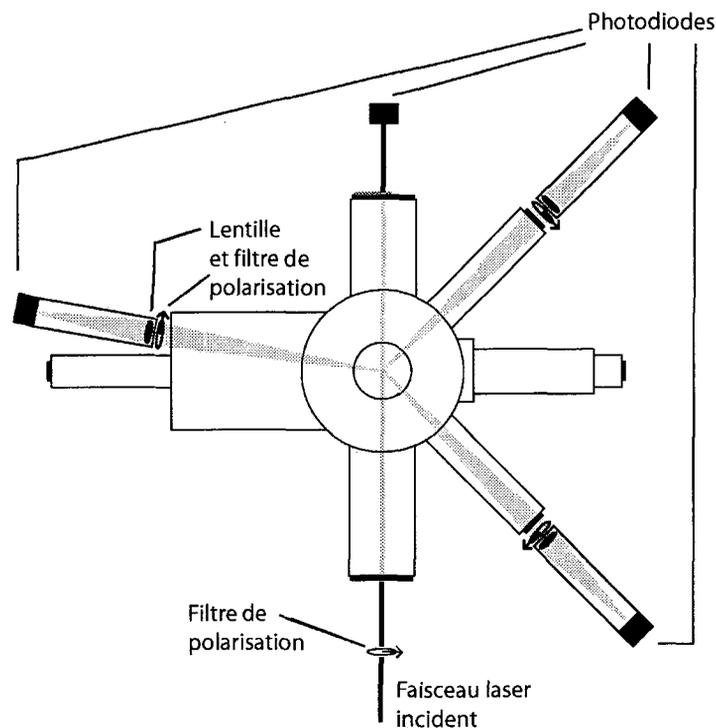


Figure 3.2.2. Arrangement expérimental du système de mesure de la diffusion de lumière par les particules. La lumière diffusée est collectée sous trois angles (45,85 et 135 degrés par rapport au faisceau incident) et filtrée selon la polarisation avant d'être mesurée en intensité au moyen de photodiodes.

### 3.3. Mesure du coefficient d'extinction par la méthode de la Cavité Ring Down

La cavité Ring Down consiste principalement en deux miroirs focalisant (rayon de courbure de 1m) à haute réflectivité(>99.99%) de Research Electro-Optics Inc. placés à l'intérieur de la chambre, distants de  $L=130$  cm, représentés sur la figure 3.3.1.

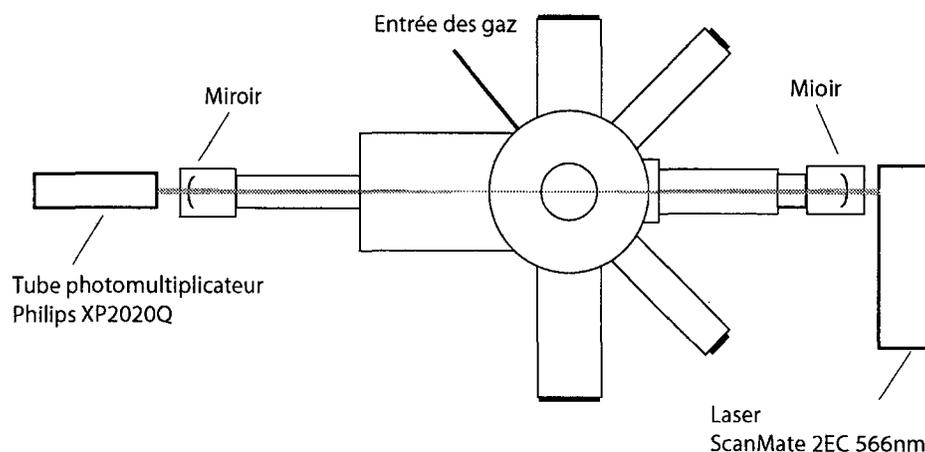


Figure 3.3.1. Arrangement expérimental de la cavité Ring Down

Des impulsions de lumière de 4 ns et 1mJ (5mm de diamètre) sont produites par un laser à colorant (Lambda Physik Scanmate 2EC avec colorant Rhodamine 6G) réglé à 566 nm et 10 Hz, et envoyées dans la cavité à travers la face arrière du premier miroir. La lumière sortante est mesurée à la sortie du deuxième miroir par un photomultiplicateur Philips XP2020Q.

Après le premier passage à travers la cavité, l'intensité de l'impulsion initiale  $I_0$  est atténué d'un facteur  $(T_M)^2 \exp(-\alpha_{ext}L)$  où  $T_M$  est la transmission du miroir,  $\alpha_{ext}$  est le coefficient d'extinction des espèces présentes entre les deux miroirs. A chaque voyage à travers la cavité, l'intensité décroît d'un facteur additionnel  $(R_M)^2$ , où  $R_M$  est la réflectivité des miroirs. L'intensité mesurée par le photomultiplicateur vaut donc  $I_n = [R_M \cdot \exp(-\alpha_{ext}L)]^{2n} I_0$  après  $n$  aller-retours. En incluant les pertes  $P_e$  dus à la diffraction et à la diffusion Rayleigh par le gaz<sup>116</sup>, et par conservation de l'énergie,  $P_e + T_M + R_M = 1$ . Pour des miroirs de bonne qualité,  $P_e \approx T_M < 0.001$ .  
Donc

$$I_n = I_0 \exp[2n(\ln R_M - \alpha_{ext}L)] \approx I_0 \exp[-2n(T_M + P_e + \alpha_{ext}L)]$$

Le photomultiplicateur filtre le signal avec une constante de temps choisie pour ne donner que l'enveloppe du train d'impulsions. En passant d'une valeur discrète de  $n$  à une valeur de temps  $t$  continue telle que  $n=t*c/L$ , on obtient

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - c\alpha_{ext}t\right) \text{ avec } \tau_0 = L/c(T_M + P_e).$$

Le signal de sortie du photomultiplicateur est enregistré et moyenné par un oscilloscope digital (Lecroy 9450) et analysé au moyen d'un programme LabView™ sur un Apple G3 qui cherche les paramètres de la fonction exponentielle  $I(t)$  qui reproduit le mieux le signal mesuré.

$$I(t) = I_{0exp} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{exp}}\right) + I_{offset}$$

Selon l'état des surfaces des miroirs<sup>74</sup> ou de la qualité de l'ajustement, le temps de décroissance  $\tau$  peut varier d'une expérience à l'autre et sa valeur  $\tau_0$  est toujours d'abord mesurée en absence de gaz et en absence de plasma dans le réacteur. La diminution de  $\tau$  est assimilée à un coefficient d'extinction  $\alpha_{ext}$  qui dépend de la section efficace de photodétachement  $C_{phot}$ , d'absorption  $C_{abs}$  ou de diffusion  $C_{scat}$  par les  $N$  espèces présentes dans le plasma:

$$\alpha_{ext} = \frac{1}{c} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \frac{L}{d} = (C_{abs} + C_{scat} + C_{phot}) N$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière,  $L$  la distance entre les miroirs,  $d$  l'extension du plasma.

Ce diagnostic a déjà été appliqué au CRPP à la détection de nanoparticules dans un réacteur RF de grande surface par Grangeon et al<sup>74</sup>. La sensibilité du diagnostic permet en principe de mesurer des variations du coefficient d'extinction plus faibles (de l'ordre de  $10^{-8}/\text{cm}$ ) qu'avec la mesure de la transmission d'un simple faisceau laser sans cavité ( $10^{-4}$ - $10^{-6}/\text{cm}$ ). Mais l'interprétation de la mesure n'est pas évidente du fait de la sensibilité du diagnostic à des phénomènes différents comme l'absorption de la lumière ou le photodétachement par des particules, des molécules ou des ions négatifs.

### 3.3.1. Extinction due à la l'absorption et à la diffusion de photons par les particules de poudre

La mesure du coefficient d'extinction est particulièrement sensible à la présence de particules de grande taille, dont la présence peut masquer la présence de particules de taille nanométrique. La figure 3.3.2. présente la taille et la densité d'un ensemble de particules de carbone amorphe correspondant à un coefficient d'extinction de  $5 \cdot 10^{-8}/\text{cm}$ , sans tenir compte de la section efficace de photodétachement, pour une longueur d'onde incidente de 566nm.

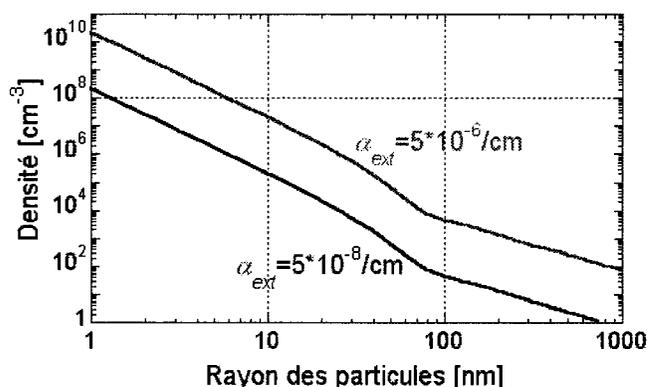


Figure 3.3.2. Rayon et densité des particules (carbone) correspondant à la limite inférieure et à la limite supérieure du coefficient d'extinction mesurable pour une longueur d'onde incidente de 566nm.

La limite inférieure de la sensibilité de la cavité Ring Down correspond alors environ à une particule de carbone, d'indice de réfraction  $m=2.55+0.77i$  et de 800nm de rayon sur le chemin optique.

### 3.3.2. Extinction due au processus de photodétachement sur les ions négatifs.

Des électrons peuvent être détachés de ions négatifs lorsque l'énergie de  $N_d$  photons incidents est supérieure à un seuil d'énergie, l'affinité électronique  $E_A$ , c'est à dire lorsque  $N_d h\nu > E_A$ . En particulier, l'affinité électronique des clusters de  $\text{Si}_n\text{H}_x^-$  (de 1 eV à 3.5eV)<sup>84</sup> dépend de leur taille et peut être inférieure à l'énergie de seuil de photodétachement du silicium amorphe (4.05eV). Pour un faisceau laser de longueur d'onde incidente de 530 nm (2.3eV), le photodétachement par un photon ( $N_{\text{phot}}=1$ ) est limité<sup>84</sup> à des clusters pour lesquels  $n \leq 10$ . Pour ces anions, une section efficace de photodétachement<sup>74,84</sup> a été mesurée, de l'ordre de  $10^{-17} \text{ cm}^2$  et ces clusters sont donc observables si leur densité se situe entre  $10^9$  et  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . La longueur d'onde utilisée dans le cadre de l'expérience présentée ci-dessus étant légèrement supérieure (566nm $\equiv$ 1.99eV), nous avons admis que l'effet de photodétachement est limité à des clusters pour lesquels  $n \leq 10$ .

Les espèces du type  $C_{2n}H^-$  sont les principaux ions négatifs que nous avons observés dans les plasmas de méthane et d'acétylène. Pour  $n \leq 4$ , ces ions ont une affinité électronique supérieure à  $2.9eV^{117,118}$ . Nous avons donc a priori exclu que le photodétachement dû à ces ions négatifs soit significatif pour les mesures avec la cavité Ring Down dans ces plasmas. Par contre, d'autres espèces à base de carbone ont une affinité électronique inférieure à  $2eV^{119}$ .

	Affinité Electronique	Section efficace	Référence
H <sup>-</sup>	0.776eV	$3 \cdot 10^{-17}$ (500nm)	120
C <sup>-</sup>	<0.5eV	$1.3 \cdot 10^{-17}$ (2.076eV)	120,121
CH <sup>-</sup>	0.74eV	$1 \cdot 10^{-17}$ (2eV)	120
C <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.95eV		119
C <sub>60</sub> <sup>-</sup>		$2.5 \cdot 10^{-18}$ (2eV-Théorique)	122

Table 3.3.1. Affinité électronique et section efficace de photodétachement de quelques ions négatifs

Malgré que l'affinité électronique de nombreux anions ait déjà été publiée, la littérature consultée ne propose que peu de valeurs pour la section efficace de photodétachement des composés anioniques à base d'hydrocarbures. Une valeur expérimentale de  $\sigma = 13 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  a été mesurée par Lee et al<sup>121</sup> pour l'ion négatif C<sup>-</sup> à 2.076eV et une valeur théorique de  $\sigma \approx 2.5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  a été proposée par Lohr et al<sup>122</sup> pour l'ion négatif fullerène C<sub>60</sub><sup>-</sup> à ces mêmes énergies. Comme pour les ions en plasma de silane, la méthode de la cavité Ring Down est donc sensible à des densités d'ions négatifs en plasmas d'hydrocarbures de l'ordre de  $10^9$  à  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

### 3.4. Absorption Infrarouge

Depuis les débuts de la spectroscopie par absorption infrarouge (de 2 à 20  $\mu\text{m}$ ), il a été reconnu que certains groupes d'atomes (groupes fonctionnels) pouvaient être associés avec des bandes d'absorption caractéristiques, c'est à dire avec une section efficace d'absorption plus élevée dans certains domaines de longueur d'onde. L'absorption est liée à la conversion de l'énergie des photons incidents sous forme de déformation ou d'élongation des différentes liaisons inter-atomiques à l'intérieur du groupe. L'interprétation du spectre d'absorption infrarouge d'une substance (molécule) quelconque est donc basée sur la connaissance des longueurs d'onde caractéristiques des différents groupes fonctionnels.

Les bandes d'absorption caractéristiques d'un groupe fonctionnel sont en principe localisées dans une région limitée du spectre, bien que des phénomènes d'interférence ou de perturbation puissent provoquer un déplacement des bandes caractéristiques, du à des différences d'électronégativité des liaisons inter-atomiques, de la géométrie de la molécule ou à un mélange des différents modes vibrationnels<sup>123</sup>. Les différents groupes peuvent avoir plusieurs bandes d'absorption dans des domaines de longueur d'onde différents de même ou des bandes d'absorption qui se chevauchent.

La figure 3.4.1 présente schématiquement l'arrangement expérimental de la spectroscopie par absorption infrarouge dans notre laboratoire. Un système commercial Bruker FTIR Equinox 55 est utilisé pour produire un faisceau infrarouge de 3 centimètres de diamètre, dans l'intervalle de 400 à 7000  $\text{cm}^{-1}$ . Ce faisceau est envoyé à travers des fenêtres en Zinc-Selenium et à travers l'espace entre les deux électrodes. A la sortie de la deuxième fenêtre, ce faisceau est focalisé en sortie par un miroir parabolique recouvert d'une couche d'or vers un détecteur externe en mercure-cadmium-tellurite refroidi à l'azote liquide.

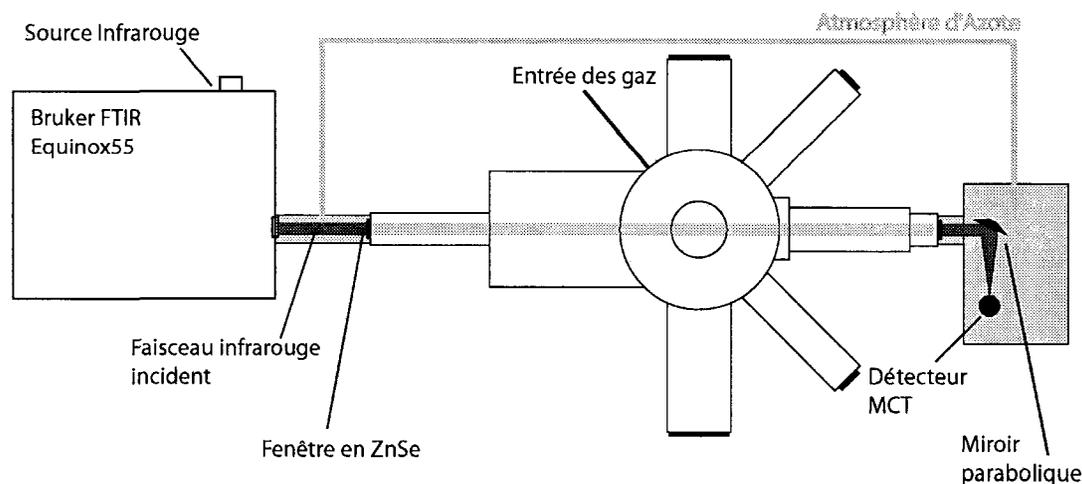


Figure 3.4.1. Arrangement expérimental de la spectroscopie par absorption infrarouge

Le spectre de la lumière infrarouge transmise à travers le réacteur est alors recueilli en absence et en présence de gaz, avec et sans plasma dans le réacteur. Les informations sur la modification de la composition du gaz en présence du plasma sont obtenues par la comparaison de ces spectres. Pour minimiser l'influence de l'eau et du gaz carbonique présents dans l'air, le chemin optique et le système de détection sont enfermés dans une atmosphère d'azote continuellement renouvelée. La sensibilité de ce diagnostic est limitée aux espèces

actives dans l'infrarouge les plus abondantes dans le réacteur. Les molécules mono-atomiques (l'argon, l'hélium) ou diatomiques (l'hydrogène) ne sont pas détectées. De plus, la densité des espèces gazeuses ionisées dans les plasmas étant de plusieurs ordres de grandeur inférieure à la densité des espèces neutres<sup>17</sup>, cela empêche en principe toute investigation sur la composition des ions dans le plasma. Par contre, si le volume de poudre piégée dans le plasma est suffisamment important, on peut l'observer au moyen de ce diagnostic<sup>49,62,68-70,99,100,124,125</sup>. La sensibilité du diagnostic que nous avons utilisé dans le cadre de cette thèse est principalement limitée par le temps nécessaire à l'acquisition d'un signal discriminable du bruit de la mesure.

En présence de poudre, le spectre d'absorption obtenu est une convolution de l'absorption par les espèces gazeuses et par les espèces solides. La possibilité de discriminer les bandes d'absorption dues à la poudre et celles dues aux espèces gazeuses dans le plasma dépend alors de leur non-chevauchement et de leur largeur respective vis à vis de la résolution du spectre. Selon la taille et la forme des particules la théorie de Mie-Rayleigh est applicable dans l'infrarouge, et la connaissance de l'index de réfraction du matériau des particules aux différentes longueurs d'onde permet de modéliser la part du spectre d'absorption due aux particules par une distribution de particules sphériques.

### **3.5. Mesure de la diffusion inélastique de lumière par les particules**

Selon sa structure, amorphe ou cristalline, un matériau exposé à une lumière monochromatique peut rediffuser la lumière sous des longueurs d'onde différentes de la longueur d'onde incidente. Dans cette thèse, nous avons essayé de mesurer un éventuel effet Raman sur les particules, même si d'autres effets existent tels que le rayonnement du à la température ou la photoluminescence, déjà observée dans des plasmas de silane<sup>33</sup>.

### 3.5.1. Rayonnement du à la température

Sous l'effet d'une illumination intense (de l'ordre du kW/cm<sup>2</sup>), les particules peuvent être chauffées, fondre et même s'évaporer (R.L. Armstrong<sup>126</sup>). Il est donc important de savoir si la puissance absorbée par les particules peut modifier leur propriétés, leur dynamique. Dans le cadre de cette thèse, la puissance du laser utilisée pour les expériences de diffusion inélastique a été limitée à une puissance de 1.5W pour une surface de 20mm<sup>2</sup>, c'est à dire 7.5 W/cm<sup>2</sup>. La structure et la composition des particules peuvent pourtant être modifiées sans que la température de fusion soit nécessairement atteinte. Le silicium amorphe a par exemple des seuils de désorption pour l'hydrogène<sup>27</sup> à 620K et 950K. Pour déterminer l'effet possible sur la température des particules par l'illumination laser, une température d'équilibre a été évaluée par J.-L. Dorier<sup>9,27</sup> à partir d'un bilan de puissance pour les particules:

$$T_{equ} = \sqrt[4]{\frac{I_{las}}{4\sigma_T} + T_{gaz}^4}$$

où  $T_{gaz}$  est la température ambiante,  $I_{las}$  l'intensité du faisceau laser incident,  $\sigma_T$  la constante de Stephan-Boltzmann ( $\sigma=5.6703 \cdot 10^{-8} \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \text{K}^{-4}$ ) et  $I_{las}$  la puissance laser incidente. Pour une puissance de 10W, on obtient une valeur de 720K. Nous avons donc a priori exclu des phénomènes de vaporisation ou de fusion, même si des effets sur la composition ne peuvent pas être exclus.

Pour une même température, le spectre de rayonnement d'une particule dépend fortement de sa taille, ce qu'on peut évaluer en examinant le rayonnement d'un corps noir équivalent. Lorsque la particule se chauffe suffisamment lentement, la loi de Kirchoff s'applique et l'émissivité  $\epsilon_\lambda$  est égale à l'efficacité d'absorption  $Q_{abs}(\lambda)$  à chaque longueur d'onde<sup>9,27</sup>:

$$I(\lambda) = \epsilon_\lambda B(\lambda, T_p) = Q_{abs}(\lambda) \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left( \exp\left(\frac{hc}{\lambda k_b T_p}\right) - 1 \right)^{-1}$$

où  $B(\lambda, T_p)$  est la fonction correspondant à la loi de rayonnement de Planck. L'émissivité  $\epsilon_\lambda$  pour un corps noir est égale à 1.

La figure 3.5.1 présente la forme du spectre de rayonnement ainsi modélisé pour des particules sphériques de rayon différent, à une même température de 800K. Nous avons admis l'index de réfraction du silicium amorphe hydrogéné<sup>127</sup>. Cette modélisation montre que le spectre de rayonnement de petites particules peut être fortement différent de celui d'un corps noir. A ces températures, le rayonnement simulé est confiné à des longueurs d'onde supérieures à 700 nm.

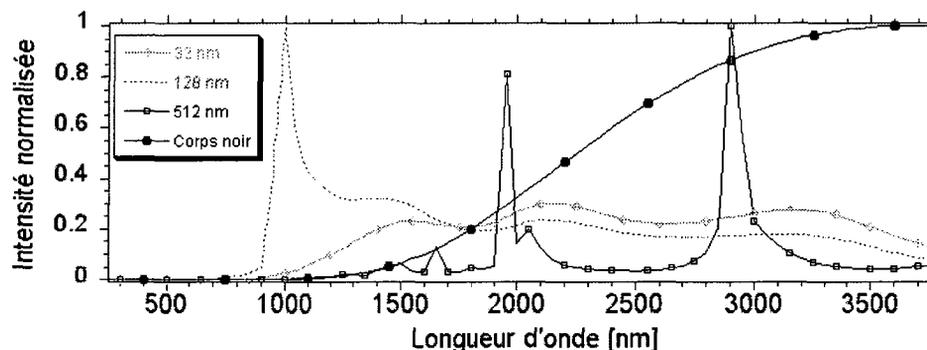


Figure 3.5.1. Simulation du spectre d'émission pour des particules de silicium amorphe sphériques, de 32nm, 128nm et 512nm de rayon, à 800K et comparaison avec le spectre du corps noir pour une même température.

### 3.5.2. Effet Raman et photoluminescence

L'effet Raman peut être considéré comme une collision inélastique entre un photon incident et une molécule, dont le résultat est un changement  $\Delta E_m$  de l'énergie vibrationnelle ou rotationnelle de la molécule<sup>128</sup>. Le photon émis diffère du photon incident d'une énergie équivalente à  $\Delta E_m$  :

$$hv_i - hv_s = \Delta E_m$$

Lorsque la molécule gagne de l'énergie, la longueur d'onde du photon émis  $hv_s$  est inférieure à la longueur d'onde incidente  $hv_i$ . Lorsque la molécule perd de l'énergie la longueur d'onde du photon émis est supérieure à la longueur d'onde du photon incident. Certains modes collectifs de vibration des molécules dans un solide, les phonons, sont caractéristiques de la phase amorphe ou cristalline du matériau.

Ce diagnostic a déjà été appliqué ex-situ sur de la poudre produite en plasma de silane<sup>129</sup>, confirmant la présence de structures cristallines dans le matériau ainsi formé.

La photoluminescence, soit l'émission lumineuse d'un matériau à une longueur d'onde différente de la longueur d'onde d'une lumière incidente correspond grossièrement dans le cas d'un semi-conducteur à l'excitation d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction et à sa relaxation. La longueur d'onde émise est déterminée par la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction et par les mécanismes de désexcitation. Les propriétés de photoluminescence du silicium poreux ont été l'objet de nombreuses recherches<sup>130-132</sup> et il a été proposé que la luminescence soit originaire du confinement des porteurs de charge dans des structures nanométriques dans le matériau, telles que des cristallites ou des nanofils. Plusieurs bandes de photoluminescence ont été observées, dont la position dépendrait de la porosité du matériau<sup>133</sup>. Une bande a été observée dans le domaine visible, entre 400 et 800 nm. Pour des nanocristaux de silicium, Ledoux et al<sup>32</sup> ont vérifié expérimentalement une relation entre leur taille et la position de la bande de luminescence proche de la relation proposée par Delerue et al<sup>131</sup>:

$$E_{PL} = E_0 + \frac{3.73}{d^{1.39}} + \frac{0.881}{d} - 0.245$$

où  $E_0=1.17\text{eV}$ , et  $d$  est le diamètre en nanomètres du nanocristal.

Récemment, Roura et al<sup>134</sup> ont rappelé le risque de confusion entre le rayonnement thermique par des particules nanométriques et la photoluminescence proprement dite. La simulation du spectre rayonné présentée sur la figure 3.5.1 montre effectivement que pour une même température, le spectre de rayonnement peut être très différent selon la taille des particules, sans qu'une explication de ce spectre par un mécanisme de photoluminescence soit nécessaire.

La figure 3.5.2 présente l'arrangement expérimental destiné à la mesure des effets inélastiques. La lumière diffusée par les particules est collectée par une lentille vers l'entrée d'un spectromètre devant lequel se trouve une cellule Raman. Dans la cellule Raman se trouve un filtre coupe-bande holographique à 488nm. Le spectre de la lumière filtrée est alors analysé au moyen d'un monochromateur et mesuré par une caméra CCD (Figure 3.5.2).

La lumière parasite due à la rediffusion de la lumière incidente sur la première fenêtre d'observation en quartz, a été limitée par un diaphragme à proximité de l'électrode et par un filtre passe-bande à 488nm en aval de la fenêtre. Pour une même expérience, nous avons vérifié que le spectre de la lumière diffusée par la poudre ne changeait pas si la première fenêtre en quartz était remplacée par une fenêtre en ZnSe.

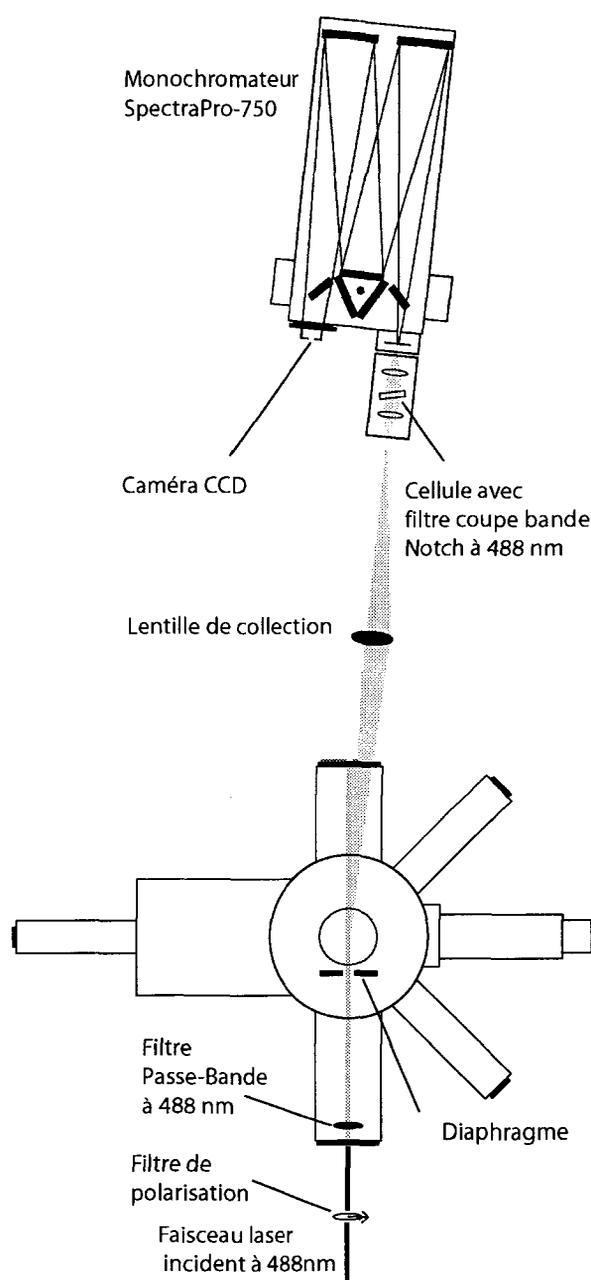


Figure 3.5.2. Arrangement expérimental de la mesure du spectre de la lumière diffusée par les particules. Un faisceau laser à 488nm est envoyé à travers l'une des fenêtres, un filtre passe-bande à 488nm, un diaphragme, et illumine les particules piégées dans le plasma. La lumière diffusée est collectée par une lentille vers l'entrée d'une cellule contenant un filtre holographique coupe-bande à 488nm. La lumière filtrée est analysée à travers un monochromateur et mesurée par un capteur CCD

Pour discriminer la lumière émise par le plasma et la lumière diffusée par les poudres, le plasma a été modulé en puissance, c'est à dire interrompu pendant de courtes périodes de l'ordre de 100ms pendant lesquelles le spectre de la lumière diffusée par les poudres a été mesuré.

### 3.6. Spectrométrie de masse

Pour détecter les espèces neutres, positives et négatives dans le plasma, un spectromètre de masse quadripolaire commercial Balzers QMS421 a été utilisé. Une pompe turbomoléculaire assure un pompage différentiel ( $10^{-5}$ ) entre le réacteur et l'intérieur du spectromètre, à travers un orifice d'extraction de 100 $\mu$ m de diamètre, placé à 1 cm de distance et à mi-hauteur de l'espace entre les deux électrodes (figure 3.6.1).

Pour la mesure des espèces neutres, le gaz extrait du réacteur est soumis à un flux d'électrons à 70eV dans une chambre d'ionisation. De là, les ions créés lors du processus d'ionisation des gaz sont accélérés et défléchis selon leur énergie dans un analyseur, pour être ensuite triés en masse à travers un champ électrique créé par un quadripôle. Les ions sélectionnés sont convertis en impulsions électroniques par un processus d'émission et de multiplication d'électrons secondaires.

Pour la mesure des ions du plasma, la tête du spectromètre de masse est connectée à la terre et la chambre d'ionisation est désactivée. Le processus de sélection des ions est alors le même que précédemment. Le potentiel électrique des différents éléments du spectromètre est optimisé pour la détection des ions.

Pour la détection des ions négatifs, des plasmas modulés en puissance ont été utilisés pour permettre aux espèces chargées négativement de s'échapper du plasma (chargé positivement par rapport à la terre). La tête du spectromètre a été connectée à une source de tension qui assure une différence de 3 à 6V avec la terre pour augmenter leur probabilité de capture.

Un désavantage de la spectrométrie de masse est que l'ionisation nécessaire pour la détection des espèces neutres fragmente partiellement les espèces neutres que l'on désire détecter, ce qui mène à un spectre complexe de fragments pour une seule molécule au départ. L'identification entre différents isomères n'est pas non plus possible et une information supplémentaire est nécessaire, comme la nature des liaisons chimiques, qui peut être déterminée par spectroscopie d'absorption infrarouge.

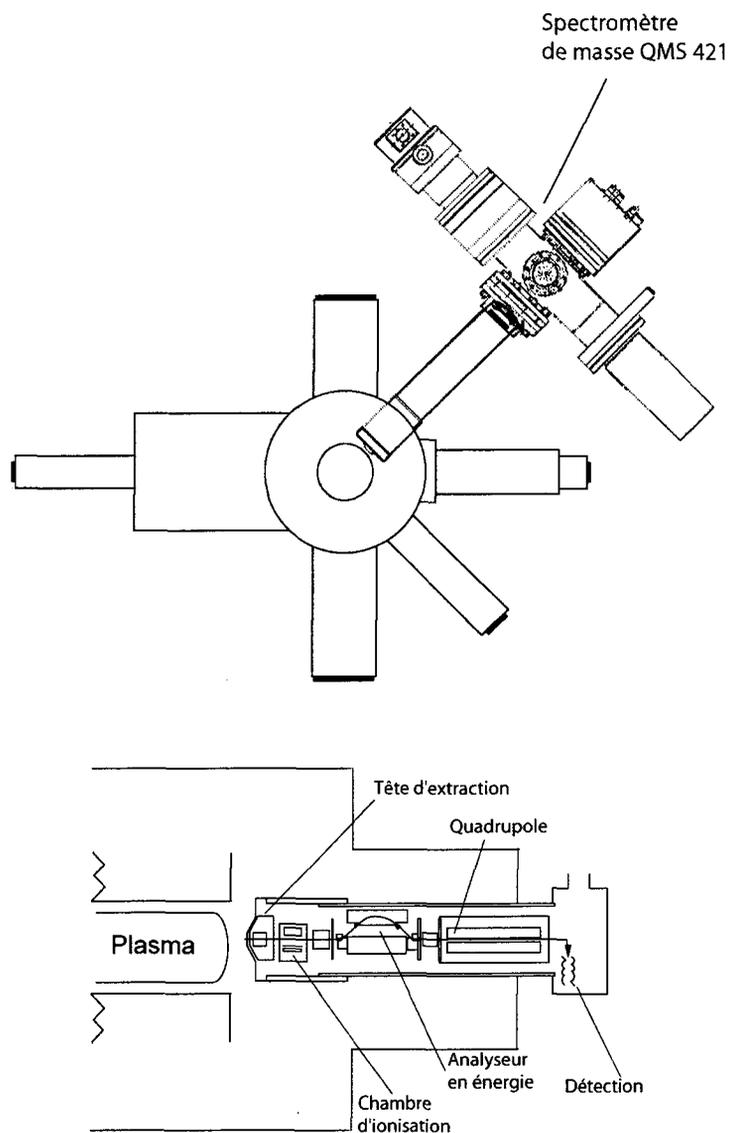


Figure 3.6.1. Arrangement expérimental de la spectrométrie de masse. Vues de dessus et de profil.

#### 4. Formation de particules dans un plasma RF de silane

L'étude des plasmas de silane et des dépôts de silicium microcristallin ou amorphe a été récemment relancée par un nouveau matériel, le silicium polymorphe, développé par Cabarrocas et al<sup>36</sup>. En particulier, Longeaud et al<sup>34</sup> ont montré que le silicium polymorphe a des propriétés de transport électronique et de stabilité renforcées, des qualités intéressantes pour les cellules solaires. Il a été observé que le silicium polymorphe contient des petites structures cristallines de l'ordre de quelques nanomètres<sup>35</sup> et il a été proposé que ces structures proviennent du plasma plutôt que d'une transition discontinue ordre-désordre dans le matériau<sup>135</sup>. Des particules chargées négativement ont effectivement été observées dans de nombreuses expériences de plasmas réactifs RF<sup>30,40,41,136,137</sup>. En particulier, il a été calculé que les plus petites d'entre ces particules peuvent être soumises à des oscillations de charge<sup>46</sup> et peuvent s'échapper du plasma. Les modèles récents et les simulations<sup>43,138,139</sup> de la formation de poudre par accumulation et agglomération d'ions négatifs<sup>67</sup>, soumis à des fluctuations de charge<sup>46,102,140</sup>, décrivent raisonnablement bien les différentes observations en plasma RF de silane. La possibilité d'incorporer des petites particules dans les couches de silicium déposées par plasma a déjà été démontrée<sup>47</sup>. La cristallinité de telles particules<sup>141</sup> a déjà été établie par

microscopie électronique à transmission. Elle pourrait être sujette à caution si l'énergie des électrons utilisés était suffisamment haute pour modifier localement le dépôt observé (Cristallisation). Cabarrocas et al.<sup>35</sup> ont suggéré que la connaissance de la chimie du plasma puisse être utile pour contrôler la morphologie, la taille et la densité de ces nanoparticules.

#### 4.1. Le spectre d'absorption infrarouge des particules dans les plasmas de silane

Les analyses par spectrométrie de masse des plasmas de silane<sup>65,142</sup>, et les mesures par diffusion Mie des particules dans les plasmas de silane, ont ainsi permis de montrer que la croissance de ces particules passe par plusieurs étapes: ions négatifs<sup>44,45,65</sup>, petits clusters, agglomérats de clusters. Les particules peuvent prendre une composition et une forme différente dans les différentes étapes de leur développement ou selon les conditions plasma<sup>27</sup>. La figure 4.1.1 illustre une des formes que peuvent prendre ces particules après la phase d'agglomération.

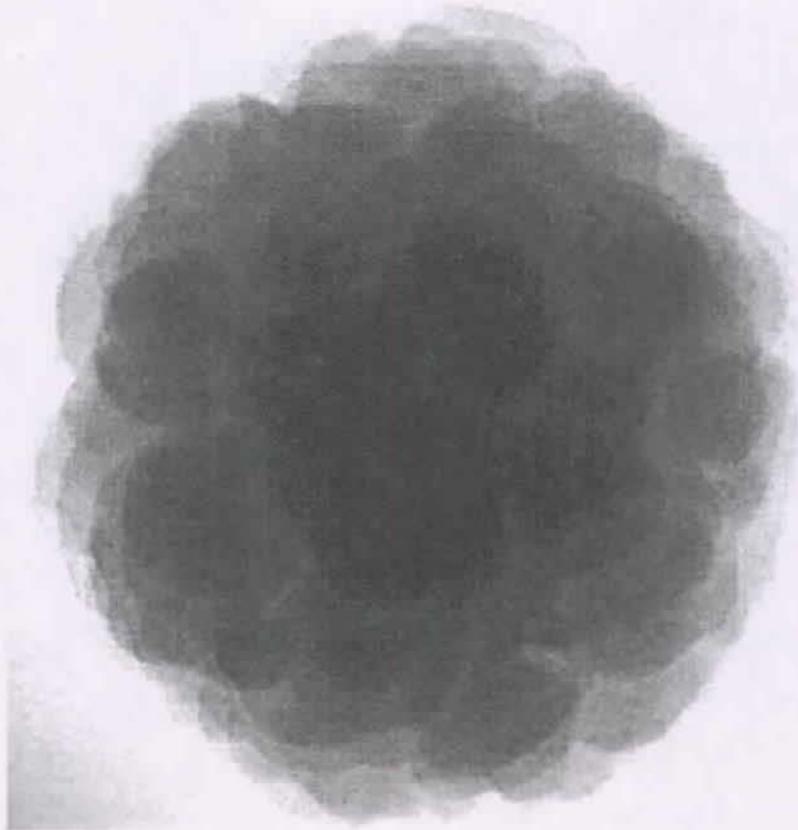


Figure 4.1.1. Image en microscopie par transmission électronique (TEM) d'une particule produite en plasma de silane, 30sccm, 0.1 mbar, 6W, Echelle 1cm=20nm (<sup>27</sup>).

Nous nous sommes intéressés à suivre la formation des particules et leurs éventuels changements de structure et composition au cours de la croissance par la mesure de leur spectre d'absorption infrarouge in situ et à observer les éventuels changements du spectre d'absorption. La spectroscopie par absorption infrarouge in situ a déjà été appliquée avec succès à l'étude des plasmas<sup>68,69,124,125,143</sup> ainsi qu'à l'étude de la formation des particules.

Les spectres d'absorption infrarouge des matériaux cristallins ou amorphes étant sensiblement différents<sup>144,145</sup>, nous nous sommes intéressés aux changements possibles de la structure des poudres en fonction de la dilution de silane dans de l'hydrogène ou de l'argon. Le silane est ainsi dilué avec de l'hydrogène ou avec de l'argon pour déposer des couches microcristallines ou nanocristallines<sup>144,146</sup>. Les spectres présentés sur la figure 4.1.2 illustrent la méthode utilisée pour détecter et caractériser les particules dans un plasma de silane au moyen de l'absorption infrarouge. (Les conditions correspondant à ces spectres sont 0.2 mbar, 55sccm de silane pur et une puissance RF de 17W).

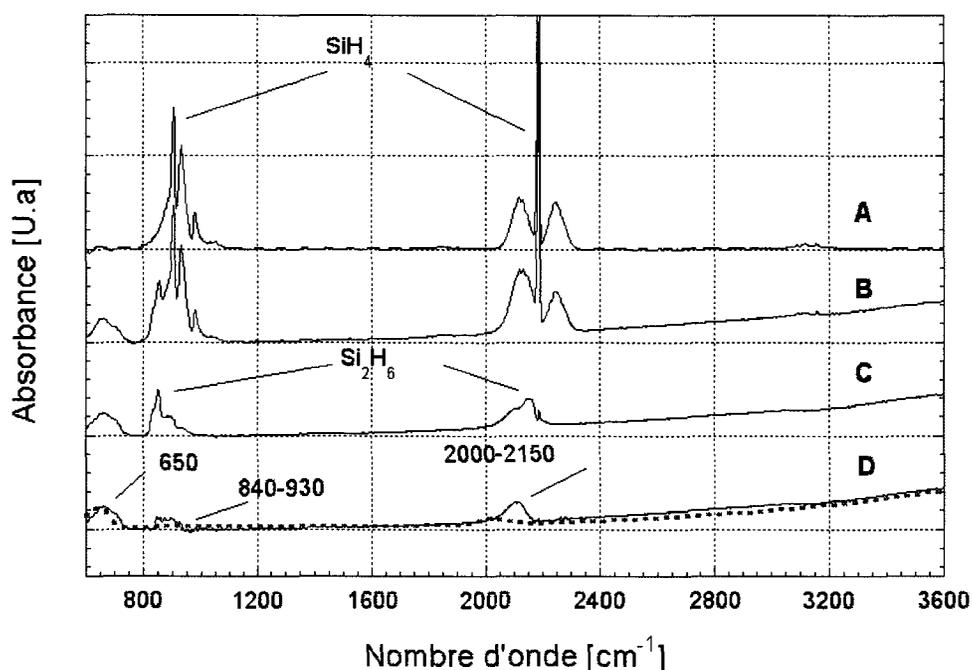


Figure 4.1.2. A) Spectre d'absorption infrarouge du silane dans le réacteur sans plasma. B) Spectre des espèces présentes dans le réacteur acquis pendant trois minutes après le début du plasma. C) Spectre obtenu après soustraction des lignes de silane du spectre. D) Spectre des particules, obtenu après soustraction des lignes gazeuses ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ). Une simulation du spectre d'extinction pour des particules avec composition amorphe est représentée en traitillés ( $r_p=145\text{nm}$ ,  $n_p=2.6\cdot 10^{14}/\text{m}^3$  pour un plasma de 13cm de diamètre).

Le spectre A montre l'absorbance du gaz en absence de plasma. Seules les bandes d'absorption caractéristiques du silane sont observées à  $914\pm 1\text{ cm}^{-1}$  et  $2190\pm 1\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre B correspond au même cas, mais en présence de plasma (spectre acquis pendant trois minutes après le début du plasma). On observe alors de l'absorption additionnelle de 600 à  $750\text{ cm}^{-1}$ , 840 à  $930\text{ cm}^{-1}$  et autour de  $2000\text{ cm}^{-1}$ . De plus, on observe une dissymétrie à l'intérieur de la bande du silane, autour de  $2100\text{ cm}^{-1}$ . La déviation de la ligne de base de l'absorption pour les nombres d'onde supérieurs à  $1600\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la présence de particules suffisamment grandes et nombreuses pour diffuser la lumière à ces longueurs d'onde<sup>73</sup>.

Ces bandes d'absorption supplémentaire sont dues à la production de nouvelles espèces gazeuses ou solides par le plasma, actives dans l'infrarouge. Le spectre C montre directement le spectre d'absorption de ces espèces, obtenu après soustraction de la contribution du silane. La table 4.1.1 reporte les lignes d'absorption observées dans l'infrarouge pour différentes espèces gazeuses à base de silicium et d'hydrogène. Les bandes d'absorption de 834 à  $857\text{ cm}^{-1}$  et à  $2157\text{ cm}^{-1}$  correspondent au disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )<sup>124,147</sup> déjà observé dans les plasmas de silane au moyen de la spectrométrie de masse<sup>65</sup>. L'éventuelle contribution de l'espèce  $\text{Si}_3\text{H}_8$  est cachée dans une large bande entre 600 et  $720\text{ cm}^{-1}$ . Après soustraction du spectre C de l'absorption due au disilane, on obtient le spectre D, qui représente l'absorption par les particules et éventuellement par du trisilane.

La présence de poudre est donc observée en absorption infrarouge, de 1950 à  $2150\text{ cm}^{-1}$ , de 600 à  $750\text{ cm}^{-1}$  et de 850 à  $930\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre d'absorption théorique d'une distribution monotaille de sphères en silicium amorphe hydrogéné ( $r_p=145\text{nm}$ ,  $n_p=2.6\cdot 10^{14}/\text{m}^3$ ), obtenu à partir de l'index de réfraction tabulé par Palik et al<sup>127</sup>, est représenté sur la figure 4.1.2 par la ligne traitillée.

Nombre d'onde	Monomère	Liaison /Vibration	Référence(s)
613	Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	SiH <sub>3</sub> rocking	148
694 (650-750)	(SiH <sub>3</sub> -SiH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		149,150
711 (710.3-721.1)	Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	SiH <sub>2</sub> wagging	148,149
843.5	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SiH <sub>3</sub> bending	147,150
870	(SiH <sub>3</sub> -SiH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		149
872-884	Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	SiH <sub>3</sub> bending	148,149
913.47	SiH <sub>4</sub>		150
931.6-935.3	Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	SiH <sub>2</sub> sciss.	148
935	(SiH <sub>3</sub> -SiH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		149
939.6	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SiH <sub>3</sub> bending	147,150
948 (943-951.6)	Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	SiH <sub>3</sub> bending asymmetric	148,149
970.96	SiH <sub>4</sub>		150
2143.6-2149.8	Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	SiH <sub>2</sub> stretching assymetric	148
2154.3	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SiH stretching	147,150
2155	(SiH <sub>3</sub> -SiH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		149
2178.6	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		147,150
2180 (2164.4-2210)	Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	SiH <sub>3</sub> stretching assymetric	
2186.87-2189.19	SiH <sub>4</sub>		150
2210	Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		149
	(SiH <sub>3</sub> -SiH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		149

Table 4.1.1. Position des différentes lignes d'absorption infrarouge du silane (SiH<sub>4</sub>), disilane (Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), trisilane (Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) et un des isomères du Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.

Les matériaux à base de silicium peuvent prendre plusieurs structures selon le mode de fabrication, telles que le silicium cristallin, le silicium amorphe hydrogéné ou non, le silicium microcristallin ou nanocristallin. Comme la fréquence caractéristique d'un même mode de vibration associé aux liaisons SiH dépend de son environnement, le spectre d'absorption infrarouge devrait pouvoir nous donner une indication sur la structure du matériau des poudres. Par exemple, pour le mode de vibration lié à l'élongation ("stretching") on peut écrire cette dépendance sous la forme<sup>151</sup>:

$$\omega^2 = \omega_0^2 - \frac{3(e^*)^2}{4\varepsilon_0\mu V} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 3}$$

où  $\omega_0$  est la fréquence de vibration de la liaison SiH dans une molécule libre ( $\omega_0 = \omega_{\text{SiH}_4} = 2189 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\varepsilon$  est la constante diélectrique de l'environnement,  $\mu$  est la masse réduite de l'oscillateur SiH,  $V$  le volume occupé par la liaison SiH dans le solide et où  $e^*$  est la charge effective du mode de vibration lié à l'élongation de la liaison SiH. Il est donc intéressant de comparer le spectre d'absorbance des espèces produites dans le plasma de silane avec un spectre d'absorbance du silicium amorphe hydrogéné, microcristallin ou cristallin (Figure 4.1.3).

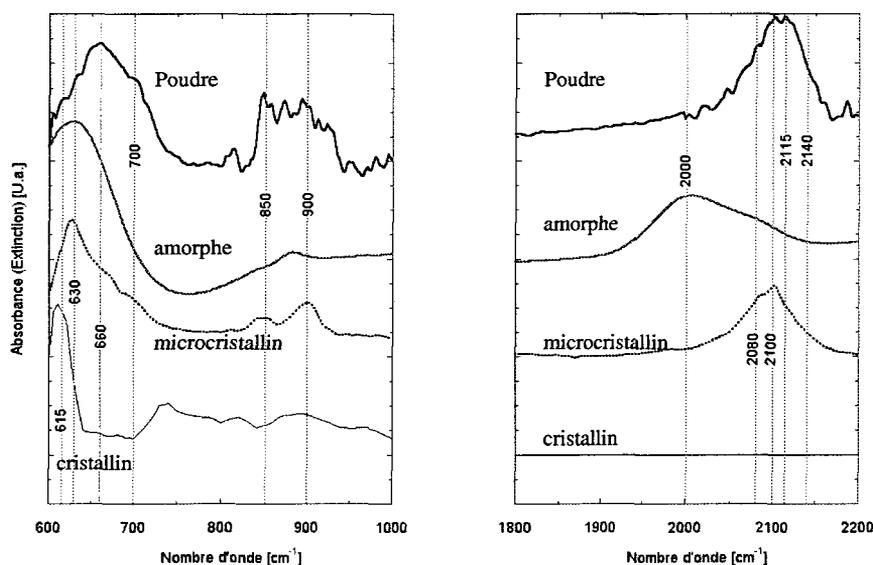


Figure 4.1.3. Comparaison des spectres d'absorbance infrarouge du silicium cristallin (c-Si) tel que reporté par Palik et al<sup>127</sup>, d'un dépôt de silicium hydrogéné microcristallin<sup>144</sup>, d'un dépôt de silicium amorphe hydrogéné et de la poudre en plasma de silane pur (Figure 4.1.2).

Le spectre d'absorbance du silicium amorphe hydrogéné présenté sur la figure 4.1.3 a été mesuré sur un dépôt produit dans un réacteur à grande surface dans notre laboratoire. Le spectre du silicium microcristallin correspond à un spectre publié par Kroll et al<sup>144</sup> tandis que le spectre du silicium cristallin a été obtenu à partir d'une table de l'indice de réfraction du silicium, publiée par Palik et al<sup>127</sup>. La table 4.1.2 présente les conditions expérimentales et les caractéristiques de ces dépôts.

	Poudre	Silicium amorphe hydrogéné	Silicium microcristallin
Flux de gaz	55sccm SiH4	160sccm SiH4 40sccm H2	0.6sccm SiH4 49.4sccm H2
Puissance, surface	17W / 0.013m <sup>2</sup>	80W / 1m <sup>2</sup>	7W / 0.013m <sup>2</sup>
pression	p=0.2 mbar	p=0.5 mbar	p=0.4 mbar
Température	20° (ambiante)	200° C	225° C
Epaisseur du dépôt	~0.3 µm	1 µm	1.5-2µm,
diamètre des particules	de diamètre	(densité de 86.6% par ellipsométrie)	<3% par ERDA
Concentration d'hydrogène		14.4% par absorption infrarouge	5% par absorption infrarouge

Table 4.1.2. Conditions expérimentales de déposition des couches utilisées pour la comparaison des spectres d'absorption présentés sur la figure 4.1.3.

Le spectre d'absorption obtenu pour les particules ne correspond à aucune de ces structures de matériau. Par rapport à un spectre de silicium amorphe, on peut observer de l'absorption supplémentaire en  $\sim 660$  et  $\sim 700$   $\text{cm}^{-1}$  et un maximum en  $650-660$   $\text{cm}^{-1}$  plutôt qu'en  $630-640$   $\text{cm}^{-1}$ . De même, l'absorption en  $2100$   $\text{cm}^{-1}$  pour la poudre ne correspond pas à l'absorption centrée en  $2000$   $\text{cm}^{-1}$ . Des structures cristallines dans la poudre produite en plasma de silane ont déjà été mises en évidence par microscopie électronique<sup>141</sup> et par des mesures Raman ex-situ par Dutta et al<sup>129</sup>. Mais le pic d'absorption en  $660$   $\text{cm}^{-1}$  ne correspond pas à l'absorption caractéristique du silicium microcristallin en  $625$   $\text{cm}^{-1}$  ni à celui du silicium cristallin à  $615\text{nm}^{-1}$ . De même, on observe qu'un des pics caractéristiques de ce matériau en  $2100$   $\text{cm}^{-1}$  ne correspond pas au pic élargi de  $2100$  à en  $2115$   $\text{cm}^{-1}$  pour la poudre.

En revanche, on peut mentionner que Stryahilev et al<sup>152</sup> ont observé des bandes d'absorption à  $660$ ,  $855$ ,  $910$  et  $2115$   $\text{cm}^{-1}$  dans du silicium microcristallin, attribuées à des liaisons  $\text{SiH}_2$  ou  $\text{SiH}_3$ . De même, l'absorption en  $850-930$  et  $2090-2120$   $\text{cm}^{-1}$  dans le silicium amorphe est associée à ces liaisons, qui indiquent alors des défauts dans le matériau (Figure 4.1.4). De

plus, il a été observé que le silicium amorphe hydrogéné peut contenir un certain taux de microvides auxquels sont associées des vibrations distinctes, dès lors que la fréquence de vibration  $\omega$  de la liaison SiH dépend de son environnement. Boufendi et al<sup>141</sup>, Dorier et al<sup>27,137</sup> ont collecté sur des grilles TEM des particules de plusieurs centaines de nanomètres formées dans des plasmas de silane et ont observé que celles-ci avaient des structures fractales sous la forme de "framboises" (Figure 4.1.1) ou d'agglomérats<sup>27,102</sup>, c'est à dire potentiellement de nombreux vides ou défauts.

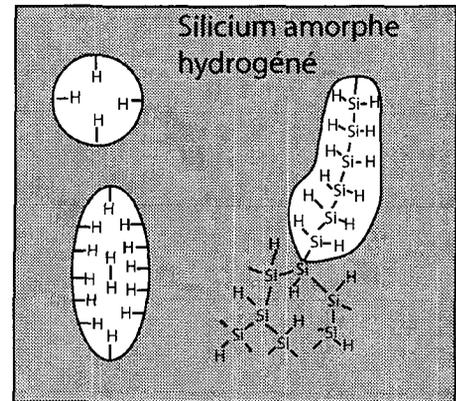


Figure 4.1.4. Le silicium amorphe (liaisons SiH isolées) peut contenir des microvides ou des défauts. (Schéma d'après U.Kroll)

La Table 4.1.3 recense l'emplacement des bandes d'absorption observées pour différents matériaux. La dépendance des fréquences de vibration vis-à-vis de leur environnement explique en partie que l'attribution d'une vibration à un matériau spécifique n'est pas aisée si comme dans le cas des particules, les vibrations associées aux liaisons SiH<sub>2</sub>, (SiH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> ou SiH<sub>3</sub> sont importantes dans le matériau.

De plus, la position d'une bande de vibration dépend de sa position à l'intérieur ou en surface du matériau déposé. La petite taille et le grand rapport de surface sur volume des particules, en particulier si elles sont très poreuses, pourraient aussi partiellement expliquer la domination de l'absorption autour de 2100 cm<sup>-1</sup> dans le spectre infrarouge observé pour les particules en plasma de silane pur de la figure 4.1.2. Katiyar et al<sup>153</sup> ont montré que lorsque leurs dépôts de silicium amorphe étaient très minces (<1nm), les modes de vibration de surface en 2090 cm<sup>-1</sup> dominaient dans le spectre infrarouge et que les modes de vibration "solides" en 2000 cm<sup>-1</sup> (liaisons SiH isolées) n'étaient que peu visibles.

Nombre d'onde	Matériau	Type de liaison/ vibration	Référence(s)
2100	$\mu\text{c-SiH}$	SiH on c-Si-plane (111)	152
2099	nc-Si:H	SiH on c-Si plane (100)-(2x1)H	146
2099	c-Si	SiH on c-Si	154
2090	c-Si	SiH on c-Si	155
2087-2090	$\mu\text{c-Si:H}$	SiH on (100)-plane stretching	152
2086	$\mu\text{c-Si:H}$	SiH on (110)-plane stretching	152
2083	$\mu\text{c-Si:H}$	SiH on (111)-plane stretching	152
2077 (2072-2083)	nc-Si:H	SiH on c-Si(111)-plane	146,154
850-900+910,660	$\mu\text{c-Si:H}$	$\text{SiH}_2, \text{SiH}_3$	144,152
626 (620-630)	$\mu\text{c-Si:H}$	SiH on c-Si(111)-plane / doublet	144,152
615	c-Si	Phonon	144
2136-2140 ( $\Rightarrow$ 2155)	a-Si:H	$\text{SiH}_3$ stretching	123,146,151,155,156
2120	a-Si:H	$\text{SiH}_3$ asymmetric stretching	149
2110-2114 ( $\Rightarrow$ 2140)	a-Si:H + powders	$\text{SiH}_2$ stretching (surface)	49,146,151,156
2090-2095	a-SiH	$\text{SiH}_2$ stretching	149,155
2090 ( $\Rightarrow$ 2140)	a-Si:H + powders	$(\text{SiH}_2)_n$ stretching	68,155,157,158
2080	powders	$\text{SiH}_2$ stretching	158,159
2072-2086 (2090)	a-Si:H	SiH stretching surface mode	123,146,151,155,156,159
2033-2034	nc-Si:H / a-SiH	SiH on hydrogen platelets	151
1985-2020	a-SiH+powders	SiH stretching - isolated	49,149,151,155-157
1937	a-SiH	$\text{SiH}_n$	156
930-945		$\text{SiH}_3$ asymmetric deformation	123
910-930		$\text{SiH}_2$ deformation	123
875-880(+2090)	a-Si:H+Powders	$\text{SiH}_2$ bending (isolated)	155,158,68,
850+890	Powders	$(\text{SiH}_2)_n$ wagging+scissors	68,123,155,159
850+890	Powders	$\text{SiH}_3$ and $\text{SiH}_2$ bending	68,149,155,159
835-843	a-Si:H+Powders	$(\text{SiH}_2)_n$ wagging	68,144
630-640 ( $\Rightarrow$ 650)	a-SiH (+powders)	SiH on surface	68,155(49,158,
		$(\text{SiH}_2)_n$ rocking	155
		$\text{SiH}_2$ $\text{SiH}_3$ rocking/twist	123
		SiH rocking	155

Table 4.1.3. Bandes d'absorption rapportées pour le silicium cristallin (c-Si), amorphe hydrogéné (a-Si:H), microcristallin ( $\mu\text{c-Si:H}$ ), nanocristallin (nc-Si:H) ou sous forme de poudre ("Powders")

Le spectre d'absorption des poudres en silane a été décomposé au moyen des bandes d'absorption observées sur les spectres du silicium microcristallin hydrogéné et amorphe hydrogéné, et approximées à l'aide de gaussiennes (Figure 4.1.5).

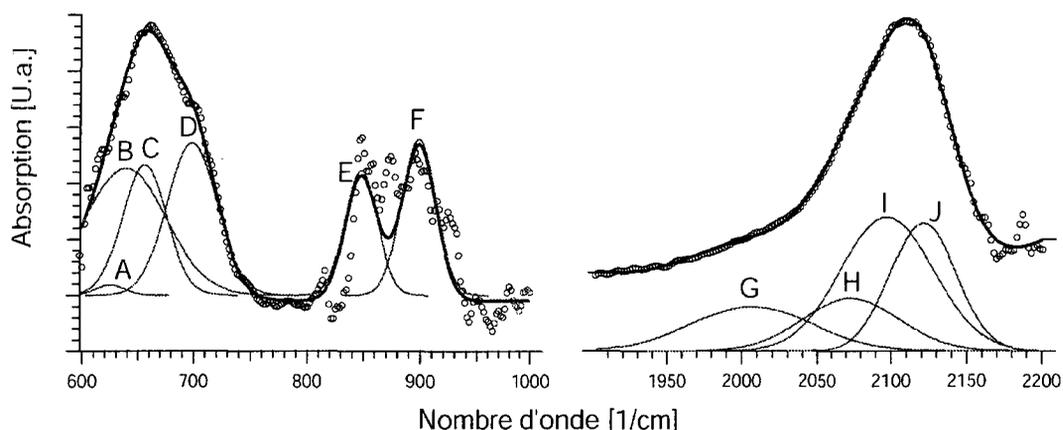


Figure 4.1.5. Décomposition du spectre d'absorption de la poudre dans un plasma de silane en une convolution de pics de Gauss. Les bandes A, C, E, F et I ont été extraites du spectre d'absorption d'un dépôt de silicium microcristallin présenté précédemment. Les bandes B, G et H ont été extraites du spectre du silicium amorphe tel que tabulé par Palik et al<sup>127</sup>. Les bandes D et J sont propres aux poudres.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
<b>Pic de Gauss</b>										
Position( $\omega_0$ ) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	625	638.4	655.5	698.3	847.9	898.5	2006.6	2073	2097	2121.2
Largeur ( $\sigma$ )	17.9	51.7	28.3	31.6	20.2	21.2	57.6	45.5	43.6	30.6
FWHM	29.8	86.1	47.1	52.6	33.6	35.3	95.9	75.6	72.6	50.9
<b>Amplitude [U.a.]</b>										
a-SiH <sup>127</sup>		3.7					1	0.5		
uc-SiH <sup>144</sup>	10		5.7		2.2	4.6	1		9.3	
Poudres en silane	0.25	2.75	3	3.5	2.75	3.5	1	1.25	3	2.75

Table 4.1.4. Position et largeur des pics de la figure 4.1.5. Les amplitudes de chaque pic sont données relativement à l'amplitude du pic G, pour le spectre d'absorption du silicium amorphe, microcristallin ou de la poudre

La bande de vibration supplémentaire D en  $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$  pourrait correspondre à un mode de vibration de type "wagging" (Table 4.1.1) pour les espèces contenant des chaînes  $(\text{SiH}_2)_n$ . Pour ces espèces, d'autres bandes d'absorption infrarouge correspondantes existent en  $\sim 850, 900$  (Bande E, F). Dans le cas du silicium microcristallin, la bande en  $2090-2100 \text{ cm}^{-1}$  (I) représente les liaisons monohydrides SiH à la surface des grains, tandis que dans le cas du

silicium avec de nombreux défauts, l'amorphe-polysilane<sup>149</sup>, elle peut être représentative de chaînes  $(\text{SiH}_2)_n$  dans le matériau (nous montrons au paragraphe 3 que la bande D peut être observée indépendamment de la bande I). La décomposition des pics autour de  $640\text{cm}^{-1}$  semble être favorable à l'hypothèse d'un matériau de type polysilane plutôt que d'un matériau de type microcristallin (pic A) avec des défauts.

#### 4.2. Hydrogène dans les poudres: effet de la dilution

Bertran et al<sup>160</sup>, et plus récemment Budaguan et al<sup>161</sup> ont montré que les particules formées dans les plasmas de silane contiennent une part importante d'hydrogène. La mesure des liaisons SiH par absorption infrarouge nous donne a priori la possibilité de mesurer in situ dans le plasma la répartition de l'hydrogène (sous forme de SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>) et éventuellement sa proportion dans les particules piégées dans le plasma. La proportion d'hydrogène dans les dépôts de silicium amorphe est usuellement obtenue<sup>155</sup> en utilisant la bande d'absorption à  $640\text{ cm}^{-1}$ :

$$C_H (\%) = \frac{A_{\nu_{630/640}}}{N_{Si}} \int_{\nu_{630/640}} \frac{\alpha(\nu)}{\nu} d\nu = \frac{A_{\nu_{630/640}}}{N_{Si}} \cdot \frac{1}{\nu_{630/640}} \cdot \int_{\nu_{630/640}} \alpha(\nu) d\nu$$

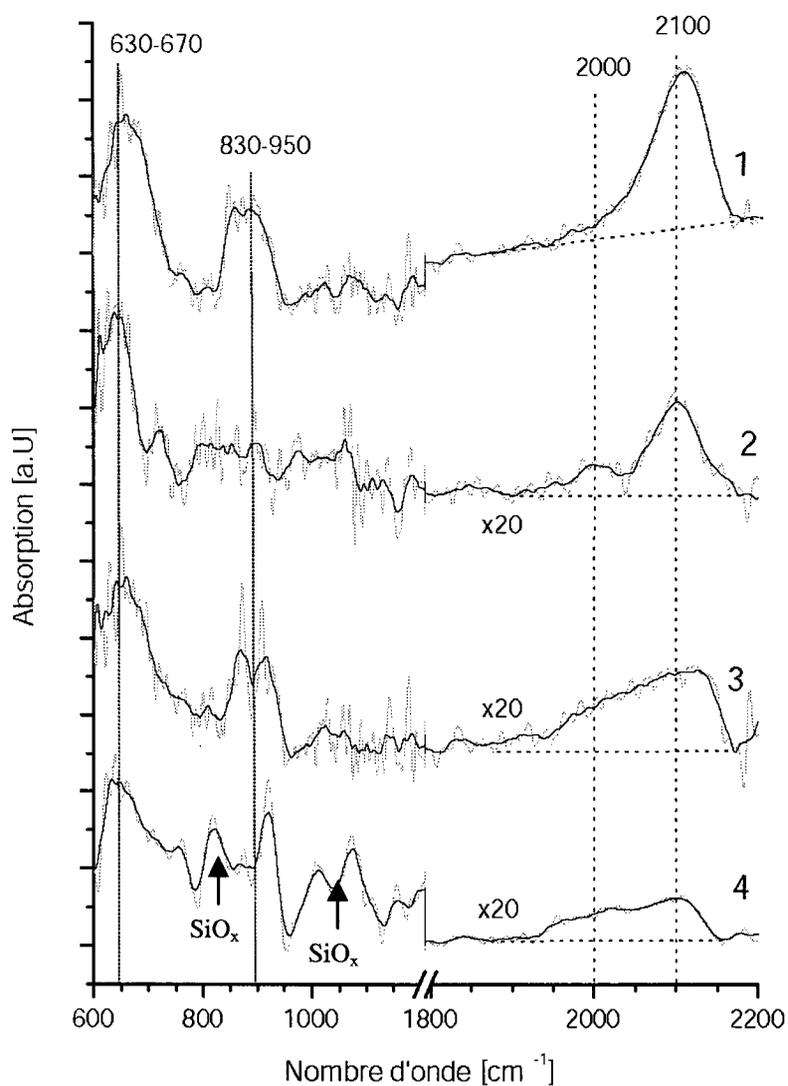
$$= \frac{A_{\nu_{630/640}}}{N_{Si}} \cdot \frac{1}{\nu_{630/640}} \cdot Y_{MAX} \cdot FWHM \cdot 1.033$$

où  $N_{Si}=5 \cdot 10^{22}\text{ cm}^{-3}$  représente la densité du silicium,  $\alpha(\nu)$  est l'absorption mesurée pour le dépôt au nombre d'onde  $\nu$ , et  $A_{\nu_{630/640}}$  une constante représentant la force de l'oscillateur Si-H pour le mode de vibration (rocking-wagging) à  $630\text{-}640\text{ cm}^{-1}$ . En suivant la procédure adoptée par Kroll<sup>155</sup>, l'intégrale sur la bande d'absorption peut être calculée en l'approximant par une gaussienne dont on utilise la largeur à mi-hauteur FWHM, l'amplitude  $Y_{max}$  et la position  $\nu_{630/640}$  du maximum. Pour la force de l'oscillateur, Shanks et al<sup>162, 163</sup> ont proposé une valeur de  $A_{\nu_{630/640}}=1.6 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-2}$  tandis que A.A.Langford et al<sup>164</sup> ont publié plus récemment une nouvelle valeur de  $A_{\nu_{630/640}}=(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-2}$ .

Dans nos propres estimations, nous avons utilisé une valeur intermédiaire de  $A_{v630/640}=1.8\pm 2\cdot 10^{19}\text{cm}^{-2}$ . Une incertitude de 20% doit être ajoutée sur la valeur obtenue puisque que selon Beyer et al<sup>165</sup>, la densité atomique du silicium dans les dépôts peut varier de 20% quand ils contiennent une part importante d'hydrogène. Des constantes similaires ont été proposées pour les bandes de vibration à  $2000\text{cm}^{-1}$  et à  $2100\text{cm}^{-1}$  ( $A_{v2000}=(9.0\pm 1.0)\cdot 10^{19}\text{cm}^{-2}$ ,  $A_{v2100}=(2.2\pm 0.2)\cdot 10^{20}\text{cm}^{-2}$ ) par Langford et al<sup>164</sup>, où la constante  $A_{v2100}$  est une moyenne sur la force des oscillateurs SiH, SiH<sub>2</sub> et SiH<sub>3</sub>, qui peut fluctuer avec le contenu en hydrogène, et dont la valeur proposée a été établie pour des faibles quantités d'hydrogène ( $C_{\text{H}}<30\%$ ). La concentration d'hydrogène totale est obtenue en additionnant les valeurs obtenues pour les deux bandes d'absorption en 2000 et en 2100:  $C_{\text{H}}=C_{\text{H}2000}+C_{\text{H}2100}$ .

La densité du Silicium  $N_{\text{Si}}=5\cdot 10^{22}\text{cm}^{-3}$  ne peut pas être utilisée telle quelle pour la poudre en suspension dans le plasma, puisque seule une partie du volume traversé par le faisceau infrarouge est occupée par la poudre. Cette valeur doit encore être multipliée par la fraction volumique de poudre. En ne tenant pas compte des liaisons (SiH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, la fraction volumique a été déterminée en modélisant l'absorption à  $2000\text{cm}^{-1}$  ainsi que l'extinction pour les grands nombres d'onde de  $1500$  à  $3600\text{cm}^{-1}$  par l'absorption théorique d'une distribution uniforme de sphères de silicium amorphe, en utilisant la théorie de Mie/Rayleigh<sup>72</sup> et l'indice de réfraction du silicium amorphe tel que publié par Palik et al<sup>127</sup>. En l'absence de diffusion, un rayon maximal de 25nm est utilisé.

Nous avons essayé d'observer in situ les changements de composition des poudres selon qu'elles sont produites en plasma de silane pur, silane et argon, silane, argon et hydrogène. La dilution du silane dans de l'hydrogène et de l'argon est notamment utilisée dans les procédés de déposition assistée par plasma pour produire des dépôts microcristallins ou nanocristallins<sup>36,144,146,166</sup>. Alors que la dilution a un effet connu sur la structure des couches déposées, il est intéressant de constater qu'elle a aussi un effet sur la composition des particules, dont le spectre est présenté sur la figure 4.2.1. La table associée présente les conditions expérimentales ainsi que la taille, la densité et la fraction volumique des particules déterminées à partir de l'absorption en  $2000\text{cm}^{-1}$  ainsi que de la déviation aux grands nombres d'onde.



Spectre N°	SiH <sub>4</sub> [sccm]	Argon [sccm]	Hydrogène [sccm]	Pression [mbar]	Puissance [W]	Taille estimée [nm]	Densité [cm <sup>-3</sup> ]	Fraction volumique
1	45	-	-	0.2	18	175	1 · 10 <sup>8</sup>	2.25 · 10 <sup>-6</sup>
2	0.2	10	-	0.2	18	≤25	1.2 · 10 <sup>9</sup>	7.85 · 10 <sup>-8</sup>
3	5	10	90	0.8	60	110	2 · 10 <sup>7</sup>	1.13 · 10 <sup>-7</sup>
4	1	10	90	0.8	60	≤25	1.5 · 10 <sup>9</sup>	9.81 · 10 <sup>-8</sup>

Figure 4.2.1. Spectres d'absorption infrarouge montrant un changement de structure pour différentes dilutions de silane dans l'hydrogène et l'argon

Pour obtenir la proportion d'hydrogène dans la poudre, toute la bande d'absorption entre 600 et 720  $\text{cm}^{-1}$  a été approximée par une fonction de Gauss, de même que la bande d'absorption en 2100  $\text{cm}^{-1}$ . La position et la largeur de la bande d'absorption en 2007  $\text{cm}^{-1}$  a été fixée pour l'ensemble des spectres. La table 4.3.1. présente les paramètres de ces fonctions de Gauss ainsi que les rapports de concentration calculés.

Spectre No	Bande	Position [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Fwhm [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Amplitude [Absorbance]	Fraction volumique	$N_{\text{Si}}$	A	$C_{\text{H}}=N_{\text{H}}/[N_{\text{H}}+N_{\text{Si}}]$
1	630-720	660.0	82.26	0.014	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{17}$	$A_{640} = 1.8 \cdot 10^{19}$	0.29
2		640.0	69.77	0.00098	$7.9 \cdot 10^{-8}$	$3.9 \cdot 10^{15}$		0.51
3		646.0	166.51	0.001	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$5.7 \cdot 10^{15}$		0.85
4		656.0	117.81	0.0008	$9.8 \cdot 10^{-8}$	$4.9 \cdot 10^{15}$		0.54
1	1950-2050			0.003	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{17}$	$A_{2000} = 9.0 \cdot 10^{19}$	0.12
2		2006.6	95.91	0.00016	$7.9 \cdot 10^{-8}$	$3.9 \cdot 10^{15}$		0.18
3				0.00027	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$5.7 \cdot 10^{15}$		0.21
4				0.00018	$9.8 \cdot 10^{-8}$	$4.9 \cdot 10^{15}$		0.16
1	2050-2150	2105.7	79.09	0.022	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{17}$	$A_{2100} = 2.2 \cdot 10^{20}$	1.67
2		2102.3	66.60	0.00053	$7.9 \cdot 10^{-8}$	$3.9 \cdot 10^{15}$		0.97
3		2104.4	91.75	0.0005	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$5.7 \cdot 10^{15}$		0.88
4		2096.3	69.60	0.00025	$9.8 \cdot 10^{-8}$	$4.9 \cdot 10^{15}$		0.38

Table 4.2.1. Concentration en hydrogène ( $N_{\text{H}}/N_{\text{Si}}$ ) obtenue à partir de l'amplitude et de la position des bandes d'absorption mesurées pour les spectres de la figure 4.2.1.

**Spectre 1:** Dans le cas du silane pur à 0.2 mbar, la valeur obtenue à partir de la bande en  $\sim 640-660 \text{ cm}^{-1}$  est de l'ordre de  $0.3 \pm 0.1$ , c'est à dire légèrement inférieure à la concentration en hydrogène déterminée par Howling et al<sup>64</sup> pour les ions négatifs  $[\text{H}]:[\text{Si}]=4/3$  ( $[\text{H}]/[\text{Si}]+[\text{H}]=0.57$ ) dans un plasma de silane pur à 0.1 mbar, mais supérieure aux dépôt de silicium amorphe. Par contre, la concentration obtenue à l'aide des bandes d'absorption en 2000 et 2100,  $C_{\text{H}2000}+C_{\text{H}2100}=1.79$ , ne correspond pas avec cette approximation. La validité des constantes  $A_{2000}$  et  $A_{2100}$ , limitée à des faibles taux d'hydrogène ( $<30\%$ ) dans le matériau, pourrait être dépassée dans ce cas. Nous attribuons la différence dans l'estimation de la concentration d'hydrogène entre les deux bandes d'absorption à un taux très élevé de liaisons  $(\text{SiH}_2)_n$  à l'intérieur ou à la surface du matériau.

Spectre 2: Lorsque le silane est fortement dilué dans de l'argon, nous observons une diminution conséquente des pics caractéristiques des liaisons SiH<sub>2</sub> et SiH<sub>3</sub> en ~850-900 cm<sup>-1</sup> dans la poudre. La diminution de ces liaisons pourrait être aussi observée sur le spectre par une diminution de l'absorption en 2120-2150 cm<sup>-1</sup> relativement au spectre obtenu en silane pur (figure 4.2.1). La concentration d'hydrogène obtenue de l'absorption en 640 cm<sup>-1</sup> est de 50% inférieure à celle obtenue de l'absorption en 2000-2100 cm<sup>-1</sup>.

En l'absence de liaisons SiH<sub>2</sub> et SiH<sub>3</sub> nous proposons qu'une partie de l'absorption mesurée en 2090-2110 cm<sup>-1</sup> ne soit pas due à des microvides ou à l'inclusion d'hydrogène dans du silicium amorphe, mais plutôt à des structures cristallines. Le spectre mesuré pour les particules pour ces paramètres de décharge présenterait alors des similitudes avec le spectre d'un matériau microcristallin.

Spectres 3 et 4: L'augmentation de la dilution du silane (5sccm→1sccm) dans de l'hydrogène et l'argon influence le taux d'hydrogène ( $C_{H640}=0.85\rightarrow0.54$ ) calculé à partir du spectre d'absorption infrarouge des particules. Les concentrations d'hydrogène dans le matériau des particules, obtenues de deux régions d'absorption différentes à 640 cm<sup>-1</sup> et 2000-2100 cm<sup>-1</sup> concordent alors (Spectre 3: 0.85 et (0.88+0.21)/ Spectre 4: 0.54 et (0.16+0.38)) dans une marge d'erreur de 20% pour les deux dilutions présentées, à la différence des concentrations mesurées en plasma de silane pur et silane-argon. Avec l'augmentation de la dilution du silane (~5%→1%), nous observons une diminution des liaisons SiH<sub>2</sub> et SiH<sub>3</sub> en 2120-2150 cm<sup>-1</sup>. Cet effet peut être rapproché de plusieurs expériences menées sur la déposition de couches minces de silicium<sup>144,146</sup>, pour lesquelles la concentration d'hydrogène dépend de la dilution du silane dans le plasma. Les liaisons sont éventuellement masquées en 850-900 cm<sup>-1</sup> par leur convolution avec des bandes d'absorption liées à l'oxydation<sup>68</sup> significative des particules, observée en 820,930 et 1070 cm<sup>-1</sup> (liaisons SiO, SiO<sub>2</sub>). L'oxydation des poudres est attribuée à des molécules d'eau désorbées des parois du réacteur<sup>49,69</sup> et dissociées par le plasma.

### 4.3. Evolution temporelle des particules dans un plasma de silane pur

Nous nous sommes intéressés à suivre l'évolution temporelle de la croissance des particules de poudre dans un plasma RF de silane (13.56 MHz, 10sccm et 14W), au moyen de l'absorption infrarouge et de la cavité Ring Down.

Le coefficient d'extinction par la méthode de la cavité Ring Down a été mesuré à mi-hauteur entre 10 et 15 mm au-dessus de l'électrode inférieure connectée à la terre, tandis que l'absorption infrarouge a été mesurée globalement sur toute la hauteur du plasma. Durant les 10 premières secondes du plasma, nous avons ainsi observé (Figure 4.3.1) une augmentation ( $C_{ext}=2.95 \cdot 10^{-5} \cdot t^{2.32}$ ) rapidement saturée du coefficient d'extinction mesuré par la méthode de la cavité Ring Down (nous avons admis que les particules plasma occupent uniformément l'espace entre les électrodes, c'est à dire sur un diamètre de 13 cm).

Simultanément, nous avons observé par absorption infrarouge l'augmentation de la fraction de silane transformée le long du faisceau dans le réacteur jusqu'à une valeur limite stable d'environ 10% (après 50 secondes). La figure 4.3.2 présente le spectre d'absorbance des espèces gazeuses et solides produites au cours du temps dans le plasma .

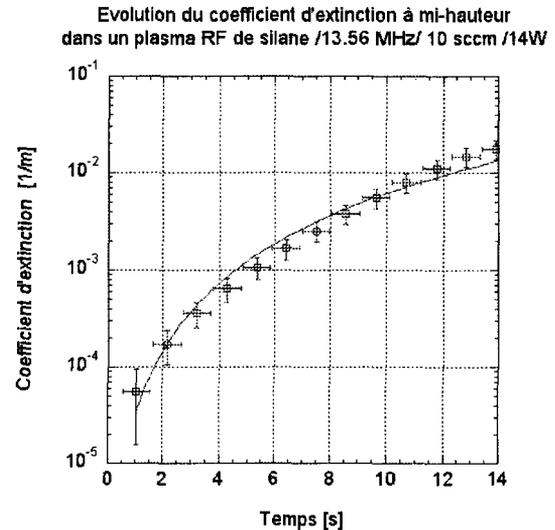


Figure 4.3.1. Augmentation temporelle du coefficient d'extinction (longueur de plasma admise de 13cm) mesuré par cavité Ring Down dans un plasma de silane à 0.1 mbar, 14W, 10sccm

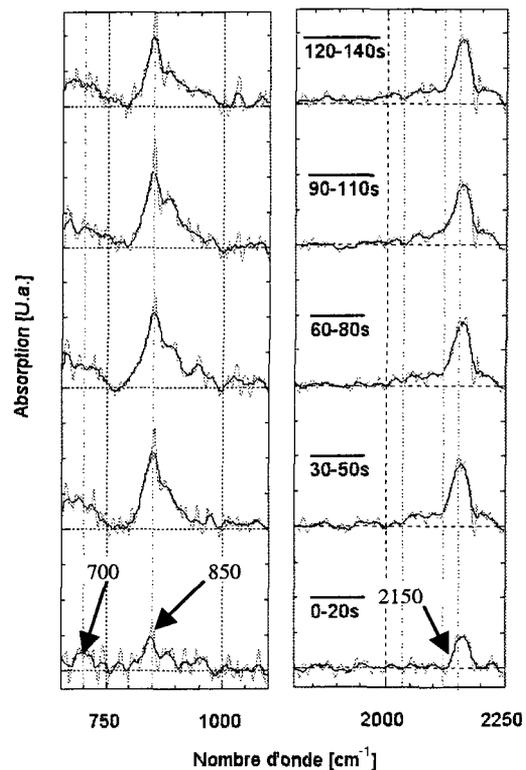


Figure 4.3.2. Evolution temporelle du spectre des espèces produites dans une plasma RF de silane à 14W / 10sccm/0,1 mbar

La production de disilane est observée en 2120-2200 et 800-900  $\text{cm}^{-1}$  tandis que l'absorption observée pour les nombres d'onde entre 680 et 720  $\text{cm}^{-1}$  pourrait correspondre aux bandes de vibration de type "wagging" des espèces  $\text{Si}_n\text{H}_x$  formées dans le plasma, comme le  $\text{Si}_3\text{H}_8$  ou le  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  (Table 4.1.1). Bien que le coefficient d'extinction mesuré par la méthode de la cavité Ring Down à mi-hauteur dans le plasma soit saturé après 15 secondes, nous n'avons observé l'absorption dans l'infrarouge caractéristique de la poudre en silane qu'après 20s pour la bande d'absorption en 2050-2150 et qu'après 110s pour la bande d'absorption à 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous avons testé l'effet de la contamination des électrodes sur l'évolution temporelle du spectre d'absorption des particules à l'aide de plasmas de silane à une puissance légèrement supérieure ( $15 \pm 1\text{W}$ ), même flux (10.5sccm) et même pression (0.1 mbar). A chaque fois, les bandes d'absorption caractéristique des particules ont été observées sur le spectre d'absorption infrarouge, en particulier sous la forme d'une déviation de la ligne de base de l'absorption, attribuée à la section efficace de diffusion des grandes particules dans l'infrarouge.

Une première expérience a été menée avec des électrodes nettoyées, sans dépôt préliminaire. Le plasma a été coupé après 3 minutes. Sans nettoyage ou traitement intermédiaire, nous avons pu observer avec la répétition des expériences une légère augmentation de la déviation de la ligne de base de l'absorption pour les grands nombres d'onde (Figure 4.3.3), pour des temps de plasma identiques. Par contre, dans la limite du bruit sur le spectre d'absorbance, nous avons observé que l'absorption caractéristique des liaisons SiH dans les particules en 640  $\text{cm}^{-1}$  ne changeait pas d'une expérience à l'autre pour un même temps de plasma.

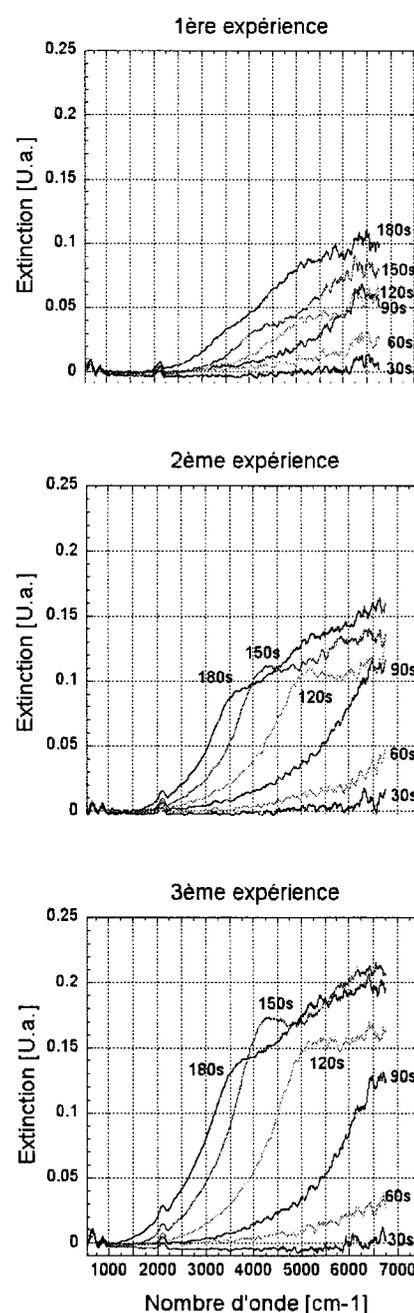


Figure 4.3.3. Evolution du spectre infrarouge des particules avec le temps et la répétition des expériences

En ne tenant compte que de l'absorption en  $640\text{ cm}^{-1}$ ,  $2000\text{ cm}^{-1}$  et de la déviation aux grands nombres d'onde, le spectre d'absorbance des particules a été modélisé par une distribution monotaille de sphères de silicium amorphe hydrogéné. En admettant un diamètre du nuage de particules égal au diamètre des électrodes, l'estimation de l'évolution temporelle du rayon moyen, de la densité moyenne et de la fraction volumique moyenne peut être obtenue. Pour un temps de 80 à 90s de plasma, le rayon estimé est ainsi passé de  $95\pm 5\text{ nm}$  à  $112\pm 8\text{ nm}$ , entre la première et la troisième expérience. Le matériel déposé sur les électrodes du réacteur d'une expérience à l'autre semble donc pouvoir influencer légèrement la croissance (différence de l'ordre de 10% sur la taille des particules), par un mécanisme d'érosion ou de recyclage de particules préalablement déposées.

L'évolution temporelle du rayon moyen, de la concentration et de la fraction volumique moyennes des particules entre ces trois expériences est représentée sur la figure 4.3.4.

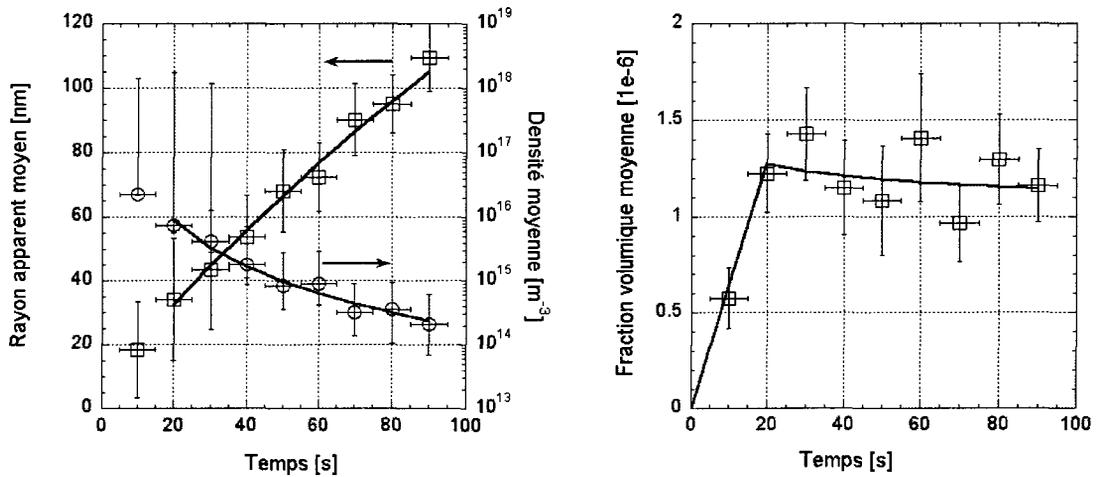


Figure 4.3.4. Evolution temporelle du rayon et de la densité moyenne, ainsi que de la fraction volumique correspondante dans un plasma de silane, à  $10.5\text{ sccm}$ ,  $15\pm 1\text{ W}$ ,  $0.1\text{ mbar}$ .

L'absorption mesurée augmente essentiellement durant les 20 premières secondes, pour se stabiliser de 20 à 90s. Sur les graphes présentés ci-dessus, l'évolution temporelle du rayon moyen  $r_p$ , de la concentration moyenne  $n_p$  et de la fraction volumique  $vf_p$  des particules a été approximée pour  $t \geq 20$ s par une fonction en puissance du temps telle que

$$\begin{cases} n_p = 1.21 \cdot 10^{19} \cdot t^{-2.4} [m^{-3}] \\ r_p = 3.14 \cdot t^{0.78} [nm] \end{cases} \Rightarrow vf_p \propto n_p r_p^3 \cong cste$$

La fraction volumique constante et l'augmentation simultanée du rayon moyen des particules signifient une évolution temporelle gouvernée par l'agglomération des particules entre elles. L'extinction due aux grandes particules n'a par contre pas pu être modélisée par une distribution monotaille de particules pour des temps supérieurs à 90s.

De la comparaison de l'absorption infrarouge, et du coefficient d'extinction mesuré par la cavité Ring Down, on peut distinguer trois périodes dans la croissance de poudre pour ces conditions expérimentales.

1) Formation de précurseurs, trop petits ou pas assez nombreux pour être détectés comme des particules solides en  $2000-2100 \text{ cm}^{-1}$  avec l'appareil de mesure infrarouge utilisé, mais observables avec la cavité Ring Down. Le coefficient d'extinction mesuré à mi-hauteur entre les deux gaines croît alors quasi-exponentiellement. Comme l'extinction mesurée dépend du coefficient de photodétachement, d'absorption et de diffusion Rayleigh, la sensibilité de la méthode de la cavité Ring Down à des effets comme le photodétachement sur des clusters de petite taille négativement chargés (moins de 10 atomes de silicium<sup>84</sup>, pour une longueur d'onde incidente de 488nm) ne nous permet a priori pas de déterminer la nature des précurseurs détectés, ions négatifs ou nanoparticules. Toutefois, des mesures effectuées sur les précurseurs de particules dans un plasma de silane ont montré que les clusters de petite taille chargés négativement, qui pourraient éventuellement être détectés par la cavité Ring Down par un processus de photo-détachement, se formaient d'abord en bordure de gaine plutôt que dans l'espace entre les deux gaines<sup>84</sup>. C'est pourquoi nous pourrions attribuer la modification du coefficient d'extinction mesuré par cavité Ring Down à de l'absorption par des petites particules, plutôt qu'à des ions négatifs.

2) Croissance par agglomération de particules plus petites que 30nm, fortement hydrogénées et principalement observées sur le spectre d'absorption infrarouge sous forme de liaisons SiH<sub>2</sub> ou SiH cristallin.

3) Apparition progressive d'une phase amorphe (liaisons SiH isolées) pour les particules. Cette phase peut être due à la présence d'hydrogène dans la décharge, dont l'action modifie la composition de leur surface<sup>151</sup> ou à la déposition progressive d'une couche superficielle de composition différente.

#### **4.4. Analyse du spectre de la lumière diffusée inélastiquement par les particules**

Même si la présence de structures microcristallines dans la poudre produite en plasma de silane a été démontrée ex-situ par Dutta et al<sup>129</sup>, il est difficile de déterminer in situ si la poudre contient des structures cristallines ou non de l'analyse infrarouge elle seule. Nous avons donc mesuré le spectre de la lumière diffusée inélastiquement par la poudre dans des plasmas modulées en silane-argon ( $T_{on}=1.840s/T_{off}=1.160s$ , 0.4 mbar, 3.5sccm Argon, 1 sccm SiH<sub>4</sub>) pour observer les phénomènes de luminescence ou de diffusion Raman qui donneraient une information sur la structure des particules.

Que ce soit en silane pur ou en silane dilué dans de l'argon, le spectre de la lumière diffusée présente un maximum d'intensité à 2.15 eV $\equiv$ 523nm (Figure 4.5.1). Sous réserve de la pureté du faisceau laser incident (pour lequel nous avons mesuré des lignes d'émission parasite correspondant à l'argon), de l'efficacité des filtres ou de phénomènes d'incandescence due au chauffage<sup>134</sup> des particules par le faisceau laser incident, nous pourrions attribuer cette large bande d'émission à de la photoluminescence, en principe non observée à ces énergies pour du silicium strictement amorphe<sup>27</sup>. Selon Ledoux et al<sup>32</sup>, une énergie de 2.15eV correspond à des structures nanocristallines de 2.5nm pour des nanoparticules de silicium cristallin. Cette taille serait confortée par les mesures par microscopie électronique de L.Boufendi dans sa thèse<sup>141</sup>. Il n'a par contre pas été possible de distinguer un éventuel effet Raman sur les spectres mesurés.

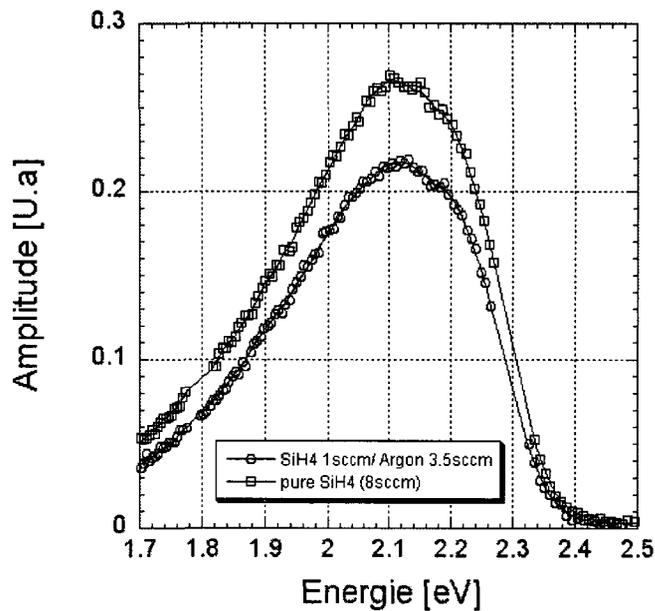


Figure 4.4.1. Spectre de la lumière diffusée par les poudres illuminées par laser à 488nm, la ligne d'émission correspondant au laser (2.3 eV) a été soustraite du spectre

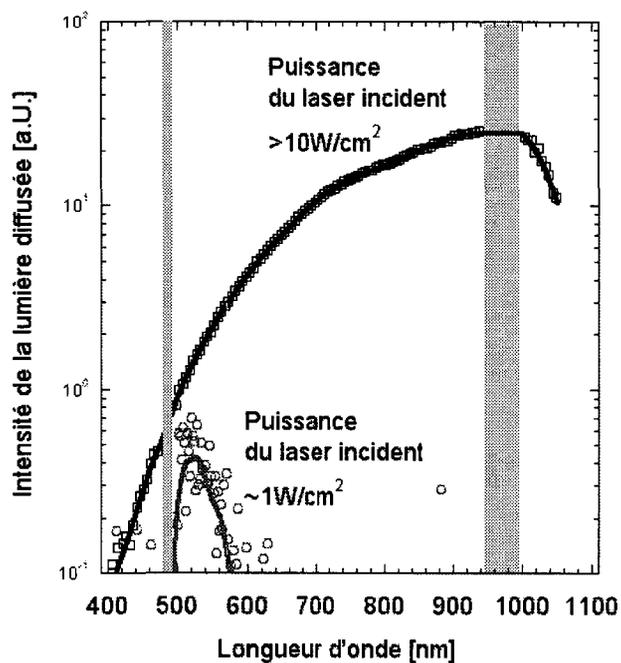


Figure 4.4.2. Spectre de la lumière diffusée par les poudres illuminées par laser à 488nm, en fonction de la puissance laser incidente.

Le spectre de la lumière diffusée inélastiquement par les particules dans le cadre de cette thèse montre cependant de l'émission mesurée pour des longueurs d'onde inférieures à la longueur d'onde incidente (Figure 4.5.1), qui n'est pas attribuable à de la photoluminescence, puisque celle-ci est limitée à des énergies plus basses que l'énergie des photons incidents. La photoluminescence du silicium poreux a été récemment remise en question<sup>134</sup> et nous avons montré au chapitre 3 que le chauffage des particules pourrait mener à l'observation de bandes d'émission provenant d'un effet géométrique lié aux tailles de 100 à 200nm plutôt que d'un effet de confinement dans une taille de 2 à 3 nm. Nous avons vérifié (Figure 4.5.2) que l'augmentation de l'intensité du faisceau laser incident sur les particules conduisait à un spectre différent, intense dans l'infrarouge (conditions de plasma  $T_{on}=0.650s/T_{off}=0.350s$ , 0.8 mbar, 60sccm Argon, 6 sccm  $SiH_4$ ). Nous écartons donc a priori l'hypothèse de l'échauffement des particules par le faisceau laser incident pour expliquer le spectre de luminescence obtenu à basse puissance d'illumination, présenté sur la figure 4.5.1.

#### **4.5. Conclusions pour les particules formées dans les plasmas de silane**

La mesure in-situ du spectre d'absorption infrarouge des particules de 30 à 150nm de rayon formées dans le plasma de silane pur confirme que celles-ci contiennent de nombreux vides et défauts, visibles notamment par la domination sur le spectre des bandes d'absorption correspondant à des liaisons Si-H de type stretching situées à la surface des particules plutôt qu'à l'intérieur de leur volume. Le rayon et la densité des particules obtenus à par la modélisation du spectre d'absorption infrarouge montrent un processus d'agglomération consistant avec une structure poreuse. Par contre, les particules formées dans un plasma de silane fortement dilué dans l'argon montrent un spectre d'absorption proche de celui du silicium microcristallin. Le spectre de la lumière diffusée inélastiquement par les particules montre dans les deux cas une bande de luminescence attribuée à des structures nanocristallines de 2 à 3nm. Nous avons montré que celle-ci est distincte d'un rayonnement d'incandescence observé aux plus grandes longueurs d'onde, attribué à l'échauffement des particules par le faisceau laser incident.

---

La méthode de la cavité Ring-Down et de l'absorption infrarouge nous a permis de confirmer in-situ la formation d'espèces absorbantes durant les premières secondes d'un plasma de silane pur, malgré que les bandes de vibrations SiH de type stretching caractéristiques de la présence de particules ne soient pas observées sur le spectre d'absorption infrarouge. Nous attribuons l'absorption observée par la méthode de la cavité Ring-Down à des particules ou précurseurs de particules, de taille et densité non observables avec la sensibilité du diagnostic infrarouge à ces longueurs d'onde. L'éventuelle cristallinité de ces précurseurs est doublement contredite par la non-observation des liaisons SiH typiques de plans cristallins et par l'observation simultanée de l'augmentation des liaisons  $(\text{SiH}_2)_n$  de type bending durant ces mêmes premières secondes.

En ce sens, les expériences menées dans le cadre de cette thèse suggèrent que les nano-cristaux observés pour les particules formées dans un plasma de silane pur sont formés pendant la phase d'agglomération des particules plutôt que par des précurseurs cristallins préexistants, en accord avec des précédents auteurs<sup>27</sup>.



## 5. Les plasmas d'hydrocarbures

Les plasmas avec des gaz d'hydrocarbures représentent une catégorie importante de plasmas réactifs: des applications variées telles que la déposition de couches minces de diamant, de carbone amorphe ou de polymère impliquent leur utilisation. Ces dernières années, un effort considérable a été entrepris pour comprendre les bases de ces procédés<sup>167</sup>. Pourtant, l'attention apportée en général à l'origine de la formation de poudre dans ces plasmas réactifs<sup>65,168,169</sup> est moins étendue qu'en silane, malgré que la formation de poudre dans les plasmas contenant des hydrocarbures ait été signalée depuis longtemps<sup>54</sup>.

Dans les plasmas RF poudreux de méthane, plusieurs auteurs reconnaissent en général deux classes distinctes de particules, de forme sphérique pour les tailles inférieures au micron et de forme non-sphérique pour les particules de taille supérieure au micron<sup>56,169-173</sup>. Les fluctuations de densité du plasma, ainsi qu'une énergie cinétique élevée pour les particules ont été invoquées pour expliquer l'observation d'agglomérats de grandes particules chargées de ~100nm, malgré la force de répulsion coulombienne<sup>112,174</sup>. Plusieurs diagnostics ont déjà été utilisés pour décrire ces particules in situ, et en particulier l'observation des particules par illumination laser<sup>169,172,174-176</sup>, dans différentes conditions expérimentales.

La détection des particules se fait alors par observation visuelle directe ou par imagerie optique, et la mesure du coefficient de transmission du faisceau laser ainsi que de la dissymétrie angulaire de l'intensité et de la polarisation de la lumière diffusée peuvent alors être employées pour déterminer les caractéristiques géométriques des particules<sup>176</sup>. Il a été observé que les particules observées peuvent s'arranger spatialement en structures complexes<sup>174</sup>, stratifiées<sup>177</sup>, en couches centrées ou décentrées par rapport aux électrodes<sup>169</sup> ou sous forme de réseaux de Coulomb<sup>178,179</sup>. Des variations temporelles de ces arrangements ont été associées à des variations de la taille des particules<sup>169</sup>.

Pour les plasmas de méthane, la présence de particules de taille nanométrique, oignons ou nanotubes a été établie<sup>56</sup> par des mesures de microscopie électronique par transmission ex situ et il a été proposé que les plasmas RF puissent être utilisés pour la production contrôlée de telles structures<sup>56,180,181</sup>. Alors que la phase initiale de croissance de ces particules dépend vraisemblablement du temps, du flux, de la puissance<sup>172</sup> et de la pression<sup>171</sup>, la sensibilité réduite des diagnostics in situ cités précédemment empêche pourtant de mesurer la présence de particules avant un temps de plasma caractéristique.

Les phénomènes d'érosion sont rendus responsables par plusieurs auteurs<sup>75,169,170</sup> de l'apparition d'une partie des particules dans les plasmas contenant du méthane ou du méthane dilué dans d'autres gaz non réactifs comme de l'argon. Des fragments de couche mince de 1 à 100 micromètres<sup>60,169,171</sup> peuvent être relâchés par les surfaces du réacteur suite aux contraintes dans la couche déposée, et piégés dans le plasma, même si des radicaux beaucoup plus légers ( $C_2$ ,  $C_xH_y, \dots$ )<sup>59</sup> arrachés des surfaces du réacteur peuvent aussi être recyclés dans le plasma et aider à la formation de particules en phase gazeuse<sup>39,177</sup>. Par la méthode de la cavité Ring Down, et dans les conditions expérimentales explorées, nous avons pu confirmer une partie des ces observations et nous pouvons détecter l'augmentation du coefficient d'extinction mesuré dans les premières secondes du plasma. Nous montrons également que la distribution spatiale des éventuels précurseurs est différente de celle des particules observées par illumination laser.

Même si les particules elles-mêmes<sup>60,169</sup> ainsi que la chimie du plasma ont déjà été étudiées<sup>167,182</sup>, il est intéressant de vérifier si la chimie du plasma<sup>100,183,184</sup> plutôt que l'érosion d'une surface peut être à l'origine de la formation de noyaux de nucléase pour la formation de particules. Sur le modèle du silane, l'hypothèse des ions négatifs a déjà été proposée<sup>65</sup>. Des ions de large masse<sup>61,182</sup> ont déjà été reportés dans plusieurs études sur les réactions de polymérisation dans les plasmas contenant des hydrocarbures. Dans de tels plasmas, l'utilisation simultanée de la spectrométrie de masse et de l'absorption infrarouge nous a livré quelques informations sur les précurseurs possibles de la formation (homogène) de particule par des réactions chimiques<sup>99</sup>. Nous avons observé la prédominance et la préservation des triples liaisons dans les plasmas d'hydrocarbures mesurés et proposons d'attribuer un rôle-clé aux ions négatifs acétyléniques de type  $C_{2n}H_x^-$ .

Selon les applications ou le type de réacteur utilisé, pour la fabrication de couches minces de diamant<sup>50</sup>, de carbone amorphe ou DLC ("diamond like carbon"), les hydrocarbures sont dilués dans différents gaz porteurs, comme l'hydrogène ou l'argon. Les gaz dans lequel les hydrocarbures sont dilués peuvent participer à des phénomènes d'érosion<sup>39,59,185</sup>, mais aussi renforcer la production d'espèces métastables<sup>186</sup> ou le rayonnement UV<sup>43</sup>. Dans les conditions expérimentales utilisées, nous avons observé dans un plasma d'acétylène que l'apport d'hydrogène pourrait inhiber la production des ions négatifs<sup>27,65</sup>.

Les particules peuvent acquérir une charge négative significative vis à vis de la densité électronique du plasma, ce qui peut modifier les propriétés du plasma globalement neutre<sup>171</sup>. Nous présentons dans la dernière section de ce chapitre une expérience dans laquelle nous avons essayé de corréler les changements du plasma, notamment sur le spectre de masse des ions positifs, avec la présence de particules dans le réacteur.

## 5.1. Distribution spatiale des poudres en plasma de méthane

### 5.1.1. Particules visibles par illumination laser

Nous présentons quelques images acquises pour un plasma de méthane (0.1 mbar, 8 sccm, 35W), avec l'électrode inférieure connectée à la tension RF et l'électrode supérieure connectée à la terre. Les particules sont illuminées par un faisceau laser à 488nm, et leur évolution est suivie au moyen d'une caméra CCD (équipée d'un filtre passe-bande à 488nm), placée sous un angle de 45 degrés vis à vis du faisceau incident (Figure 5.1.1). Une photodiode mesure la transmission du faisceau laser. La présence de particules a également été observée à l'œil sous un angle de 5 à 6 degrés vis à vis du faisceau incident. Pour chaque expérience présentée dans ce paragraphe, le réacteur est soumis à un plasma préalable de traitement en oxygène et hélium<sup>169</sup>.

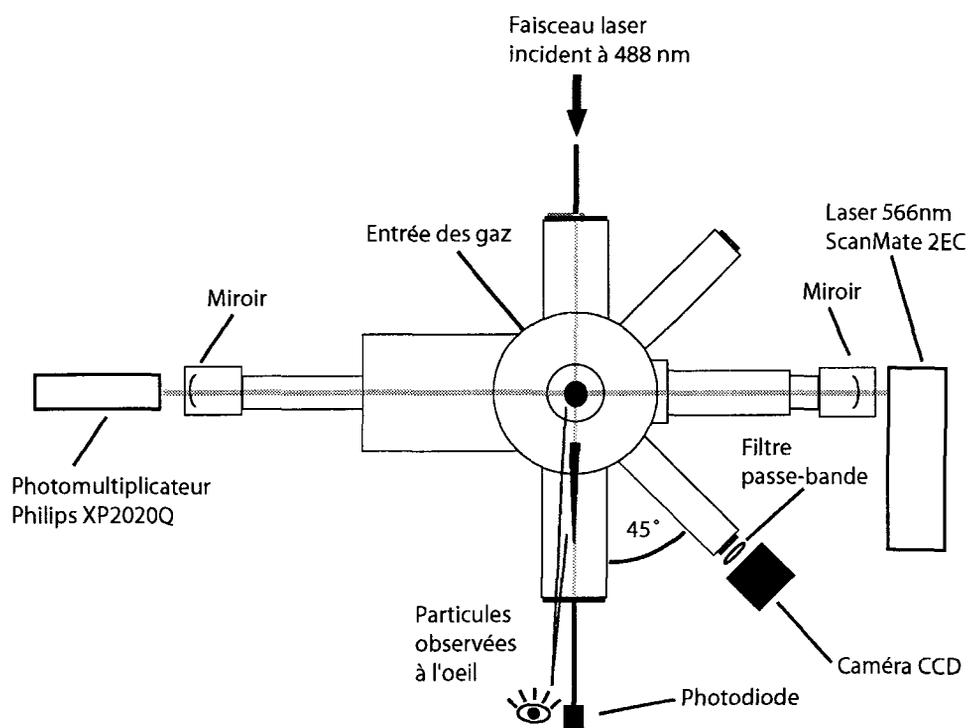


Figure 5.1.1. Arrangement expérimental de la mesure des particules par imagerie CCD et cavité Ring Down

Les électrodes et les électrodes sont représentées en surimpression sur l'image. Pour les conditions expérimentales présentées, nous avons observé après 5

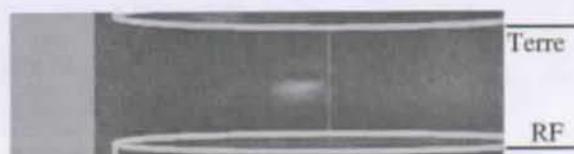


Figure 5.1.2. Plasma  $CH_4$  après 20min, à 0.1 mbar, 35W et 8sccm

minutes la formation de particules dans le plasma de méthane, visibles à l'œil sous un angle de 5 à 10 degrés vis à vis du faisceau laser incident. La lumière diffusée par ces particules est essentiellement diffusée vers l'avant et n'a pas pu être observée par la CCD. Après 20 minutes de plasma, deux nuages distincts de particules sont observables (Figure 5.1.2), légèrement décentrés.

Après environ 30 minutes, le nuage de particules inférieur s'étend en hauteur (Figure 5.1.3), tandis que des particules migrent vers la périphérie des électrodes (Gauche de la figure). De tels nuages décentrés ont déjà été

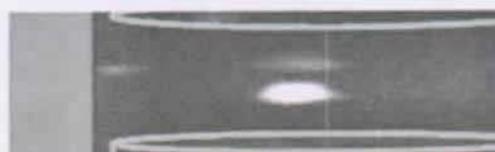


Figure 5.1.3. Plasma  $CH_4$  après 30min, à 0.1 mbar, 35W et 8sccm

observés par Yeon et al<sup>169</sup> pour des plasmas de méthane (0.3 mbar, 20 sccm, 48W-96W) qui les attribuent à un effet de la force d'entraînement ionique, due à la diffusion des ions du plasma vers les parois du réacteur. Cette disposition des particules pourrait aussi être due à un changement du potentiel électrique moyen dans le plasma ou à un effet de thermophorèse dû au chauffage du gaz par le plasma. Dorier et al<sup>115</sup> ont ainsi montré que des particules de silicium piégées dans un plasma d'argon se concentrent près du maximum du potentiel électrique lorsque les force d'entraînement ionique et de thermophorèse sont minimisées.

L'espace occupé par les particules visibles augmente avec le temps (40 minutes) et nous observons que les particules proches de l'électrode RF adoptent un profil légèrement bombé vers le bas et légèrement conique vers le haut tandis que les particules proches de l'électrode connectée à la terre restent confinées dans un disque plus mince (Figure 5.1.5).

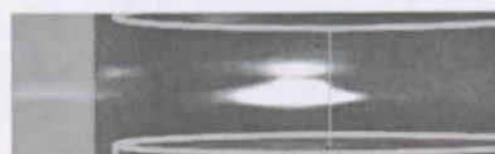


Figure 5.1.4. Plasma  $CH_4$  après 40min, à 0.1 mbar, 35W et 8sccm

Des observations similaires ont été décrites par Géraud-Grenier, Massereau et al.<sup>170,171</sup>, mais avec la position des électrodes inversées (Figure 5.1.5) et à des pressions supérieures (>0.3 mbar). Un effet de ségrégation de taille des particules a été invoqué par Géraud-Grenier<sup>170</sup> pour expliquer cet élargissement,

gouverné par l'équilibre entre la force associée au champ électrostatique moyen et la force de gravitation. Le déplacement des particules de la gaine inférieure à la gaine supérieure sous la forme d'un cône a été observé par Jellum et al, en chauffant l'électrode inférieure par rapport à l'électrode supérieure (force de thermophorèse). Cette même forme a été associée par ces auteurs ainsi que par Selwyn et al<sup>30,187</sup> à un effet de répulsion électrostatique mutuelle entre les particules, caractéristique des liquides coulombiens.

Suite à l'observation du développement temporel de la poudre, l'effet de la puissance du plasma a été testé à 15, 25, 35 et 45W (Figure 5.1.6). A basse puissance (15W), le nuage de poudre de la gaine supérieure se déplace vers l'extérieur du plasma et simultanément le nuage de particules proche de l'électrode RF se dépeuple. Ce comportement des particules semble contraire aux observations de Yeon et al<sup>169</sup> qui observe que l'augmentation de puissance "chasse" les particules vers la périphérie. Une force d'entraînement radiale par les ions ne semble donc pas pouvoir expliquer ce comportement dans nos conditions de plasma, ni la force de thermophorèse qui pourrait être due au chauffage du gaz par le plasma (Le réacteur est opéré à température ambiante).

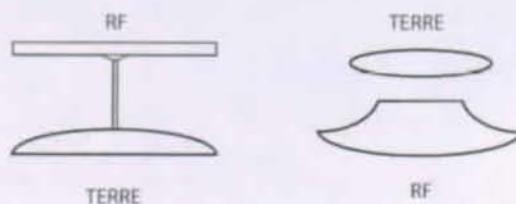


Figure 5.1.5. Représentation schématique des nuages de particules (premier schéma d'après Géraud-Grenier et al)

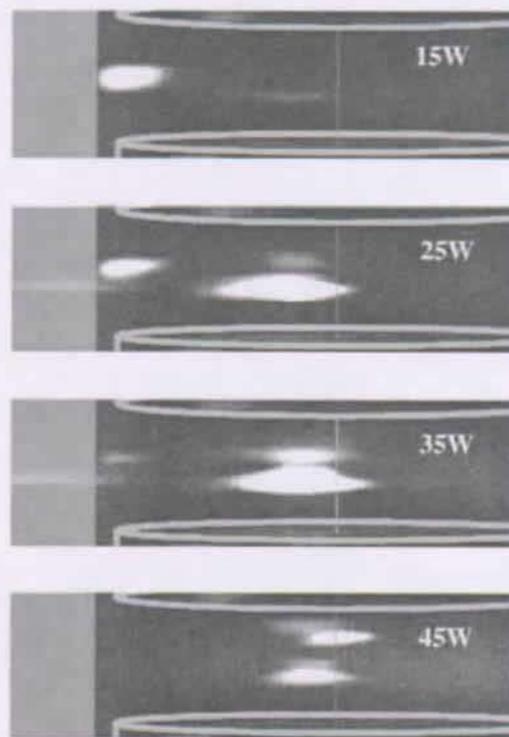


Figure 5.1.6. Effet de la puissance sur la localisation des particules (Plasma CH<sub>4</sub> à 0.1 mbar, 8sccm)

---

Nous concluons donc à la présence de deux classes de particules dans le plasma, dont l'une est plus affectée que l'autre par le changement du potentiel électrique (en changeant la puissance RF) du plasma. Le passage à des puissances plus élevées (45W) a aussi entraîné une structuration des deux nuages initiaux en quatre sous-nuages distincts. Selon Goree et al<sup>39</sup>, de telles structures peuvent correspondre alors à des tailles de particules différentes, en accord avec les hypothèses précédente sur l'élargissement du nuage.

### 5.1.2. Particules ou précurseurs détectés par la méthode de la cavité Ring Down

La figure 5.1.7 présente l'évolution temporelle du profil du coefficient d'extinction moyen mesuré par la méthode de la cavité Ring Down pour un plasma de méthane à 25W, 10sccm et 0.1 mbar. L'extinction est admise en première approximation comme étant constante et localisée dans le volume du plasma, sur un diamètre de 13 cm.

Durant les cinq premières minutes du plasma, nous avons observé l'augmentation localisée du coefficient d'extinction à la limite des gaines, c'est à dire à 23mm et 9.5mm. En absence d'extinction mesurable à d'autres hauteurs pour ces conditions de plasma, nous proposons que les éventuels précurseurs des particules soient localisés à ces hauteurs. Pour des temps supérieurs à 5 minutes, nous observons que le maximum du coefficient d'extinction de la gaine supérieure se déplace de 23mm à 19mm. On vérifie aussi qu'au-delà d'un certain temps (600s) le profil vertical du coefficient d'extinction ne change essentiellement plus de forme et que seule son amplitude change, ce qui pourrait indiquer une augmentation de la densité plutôt que des changements dans la distribution de taille des particules, si les particules peuvent se placer à différents endroits dans le plasma selon leur taille<sup>39,170</sup>. La résolution spatiale limitée de ce profil ne nous permet pas de vérifier la présence de sous-structures dans les deux nuages de poudre tels qu'observés sur les images précédentes (Le coefficient d'extinction n'a pas été mesuré entre 12 et 16mm).

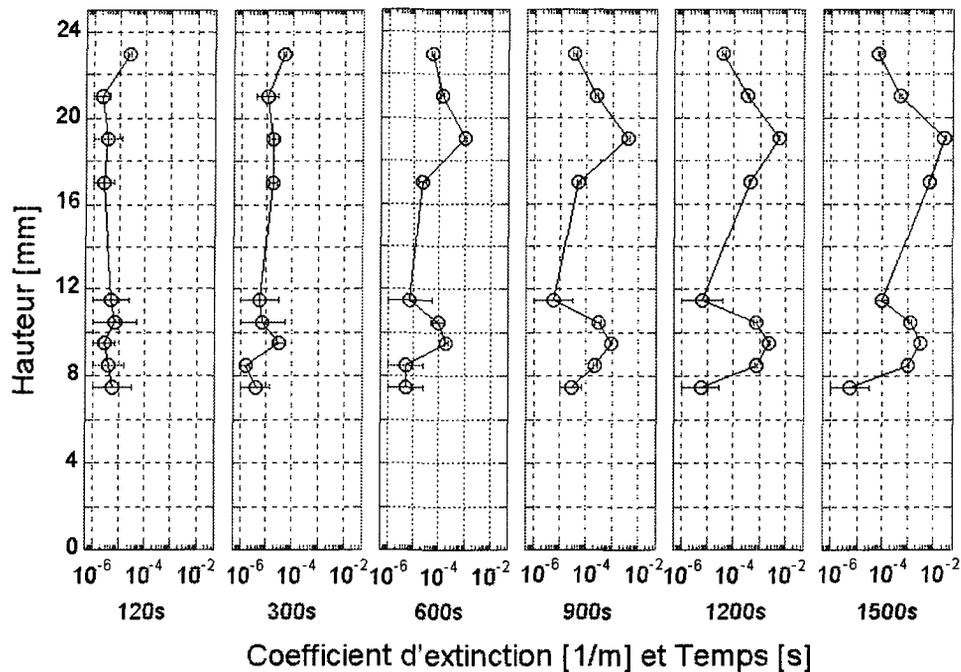


Figure 5.1.7. Evolution temporelle du profil vertical du coefficient d'extinction mesuré par la méthode de la cavité Ring Down dans un plasma capacitif RF de méthane à 13.56 MHz, 0.1 mbar, 10sccm et 25W. L'électrode du haut est connectée à la terre et l'électrode du bas est connectée à la tension RF. La ligne qui joint les points est représentée pour guider l'œil.

Pour des conditions de puissance, de pression et de flux similaires (8 sccm, 0.1 mbar, 25W), la formation de poudre a aussi été étudiée en acétylène (configuration avec l'électrode supérieure connectée à la masse et l'électrode inférieure connectée à la tension RF). Pour les hauteurs analysées, nous avons vérifié comme dans le méthane une première augmentation du coefficient d'extinction près de l'électrode supérieure (21mm) connectée à la terre durant les premières minutes (Figure 5.1.8).

Par contre, l'augmentation du coefficient d'extinction est plus rapide qu'en méthane et mène à la saturation de la mesure sur presque tout l'espace entre les électrodes (de 6 à 24 mm) après 15 minutes de plasma, correspondant à une production abondante de particules. Pour des temps identiques (600s), on observe des coefficients d'extinction jusqu'à 50 fois plus intenses qu'en méthane et au contraire du méthane, la forme générale du profil du coefficient d'extinction n'est pas conservée au cours du temps de plasma considéré.

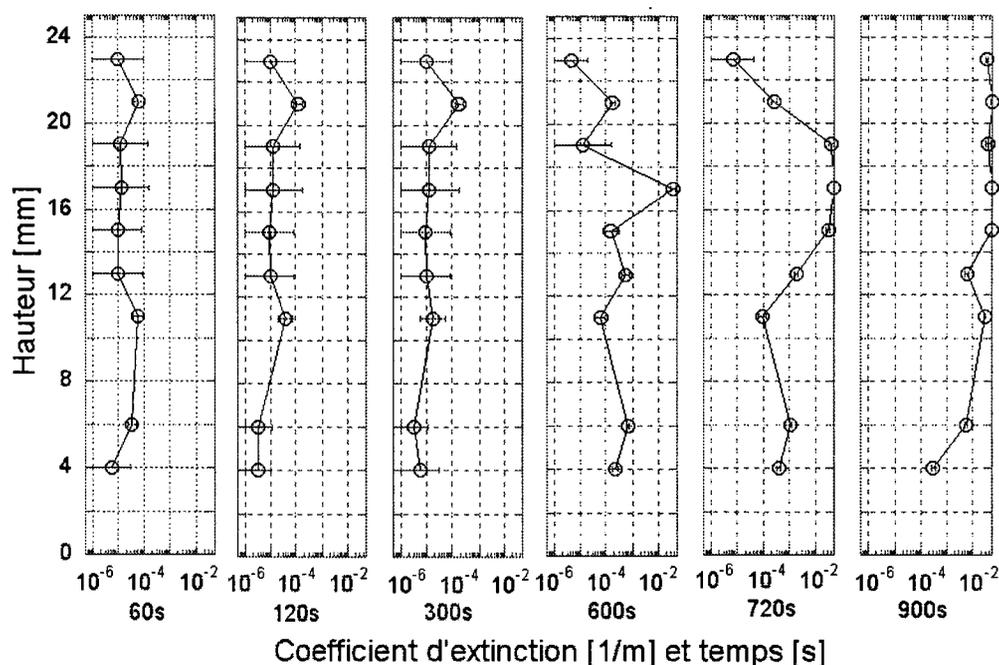


Figure 5.1.8. Evolution temporelle du coefficient d'extinction en fonction de la hauteur au-dessus de l'électrode inférieure connectée à la puissance RF, dans un plasma d'acétylène à 0.1 mbar, 8sccm et 25W. La ligne qui joint les points est représentée pour guider l'œil.

### 5.1.3. L'effet du flux sur la formation de poudre

La dépendance de la formation de particules sphériques de 0.5 à 1 $\mu$ m, en fonction de la puissance RF, de la pression et du flux dans les plasmas de méthane a notamment été étudiée par Géraud-Grenier et al<sup>170</sup>. Ces auteurs ont montré que le temps d'apparition des particules visibles par illumination laser dépend de la pression et du flux. Nous suggérons que les expériences menées par ces auteurs, à plus haute pression (>0.3 mbar), à bas flux, et plus haute puissance (40-120W), favorisent la production et l'accumulation d'espèces réactives à l'origine de la formation de particules dans le plasma.

L'électrode supérieure du réacteur utilisé dans le cadre de cette thèse a été connectée à la puissance RF et l'électrode inférieure à la terre pour permettre la comparaison. Comme les plus petites particules peuvent subir des fluctuations de charge qui leur permettent d'échapper au champ électrostatique du plasma et d'être emportées par le flux de gaz, le flux a été limité à 1.5 sccm.

Pour augmenter leur éventuelle production dans le plasma, la puissance a aussi été augmentée par rapport aux expériences présentées précédemment, de 25W à 35W. Les deux électrodes ont été traitées avec un plasma d'oxygène/hélium avant l'expérience<sup>169</sup>.

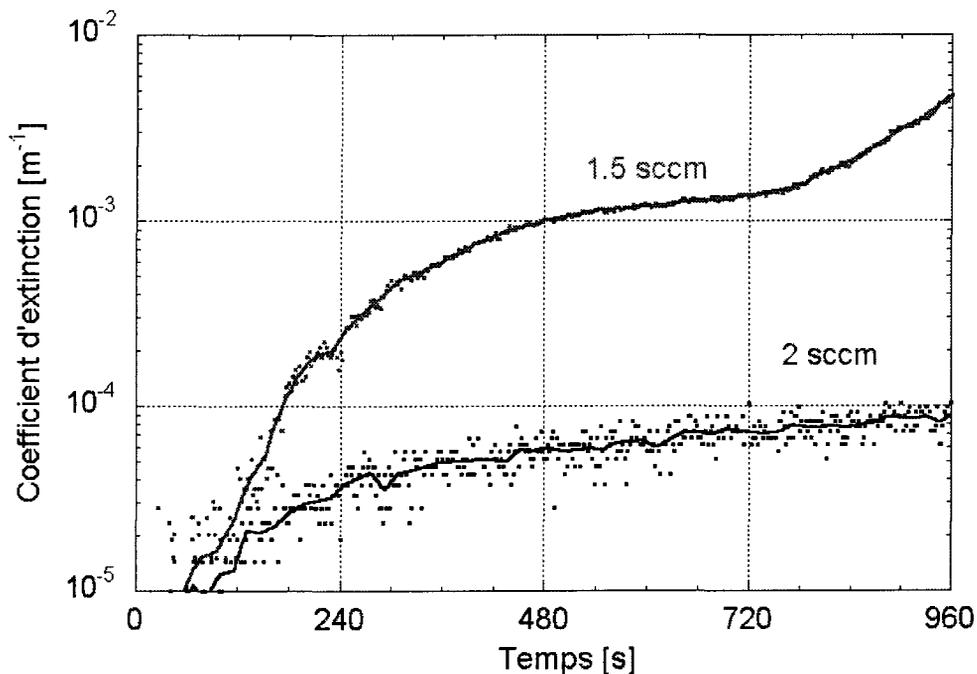


Figure 5.1.9. Influence du flux sur la croissance des particules dans un plasma de méthane à 0.1 mbar, 35W. Mesure du coefficient d'extinction par cavité Ring Down 17 mm au-dessus de l'électrode connectée à la terre.

Nous avons effectivement vérifié que la phase d'augmentation du coefficient d'extinction mesuré par la méthode de la cavité Ring Down dans les premières minutes du plasma, dépendait du flux utilisé (Figure 5.1.9). Vis à vis de la génération de poudre, l'effet d'une diminution du flux de gaz pourrait être de limiter l'entraînement des précurseurs des particules et des petites particules soumises à des oscillations de charge ou d'augmenter leur production et leur probabilité d'agglomération en augmentant le temps de résidence du gaz initial dans le réacteur.

Nous avons également observé que la diminution du flux entraînait une augmentation du flux d'ions négatifs détectés par spectrométrie de masse dans un plasma de méthane (Figure 5.1.10) modulé en puissance, principalement sous forme de  $C_2H^-$ ,  $C_2H_2^-$ ,  $H^-$  et  $C_4H^-$  (Le plasma est modulé en puissance pour laisser s'échapper les ions négatifs du plasma qui sont piégés dans le plasma).

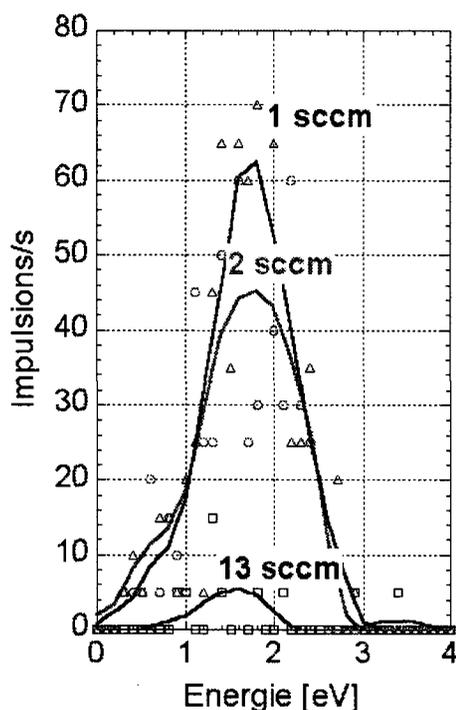


Figure 5.1.10. Mesure des ions négatifs en fonction du flux dans un plasma de méthane à 0.08 mbar, 2W, 6V sur la tête d'extraction  $T_{on}=T_{off}=200\mu s$

Une faible densité d'ions négatifs et l'absence de réactions polymérisantes pourrait alors être la raison pour laquelle nous n'observons pas l'anti-corrélation observée en silane entre la formation des particules et la présence d'ions négatifs<sup>64</sup>. Elle pourrait aussi être la raison pour laquelle nous avons observé que la formation des particules visibles par diffusion laser dans les plasmas de méthane était lente. La densité d'ions négatifs formés par attachement électronique pourrait également dépendre de la densité des radicaux acétyléniques (chapitre 2), c'est à dire de la proportion d'acétylène dans la décharge, dépendante du temps de résidence du gaz initial dans le réacteur.

Selon Géraud-Grenier et al, le temps d'apparition  $t_A$  des particules peut être corrélé avec l'inverse d'un "temps de résidence"  $\tau$  des molécules de  $\text{CH}_4$  dans le volume du plasma:

$$t_A \propto \tau^{-1} \text{ avec } \tau = \frac{V_{\text{plasma}} \cdot P_{\text{CH}_4}}{Q_{\text{CH}_4} \cdot P_0}$$

où  $Q_{\text{CH}_4}$  est le flux de gaz,  $V_{\text{plasma}}$  le volume occupé par le plasma,  $p_0$  la pression atmosphérique et  $p_{\text{CH}_4}$  la pression du gaz dans le réacteur. Pour une puissance de 40W, 1.2 mbar et un flux de 5.6 sccm, ces auteurs mesurent ainsi un temps d'apparition  $t_A=130\pm 10\text{s}$  avec  $\tau^{-1}=0.23\text{s}^{-1}$ . Transposé à l'expérience décrite précédemment, le temps de résidence vaut  $\tau^{-1}=0.69\text{s}^{-1}$  avec  $V=(\pi \cdot 13.5^2 \cdot 2.5)\text{cm}^3$ ,  $P=35\text{W}\cong 40\text{W}$ ,  $Q=1.5\text{sccm}=1.5\text{cm}^3/60\text{s}$ , et le temps d'apparition estimé vaut  $t_A\cong 130\text{s} \cdot 0.69/0.23\cong 390\text{s}$ .

Massereau-Guilbaud et al<sup>171</sup> n'observent pas de disque de particules visibles dans la gaine RF pour des temps inférieurs à 15 minutes et des pressions inférieures à 0.3 mbar. Par contre, ces mêmes auteurs ont observé que des écailles de 10 à 100  $\mu\text{m}$  issues de la fragmentation de la couche déposée sur l'électrode connectée à la tension RF pouvaient traverser le plasma très tôt dans la décharge (moins d'une minute pour des pressions inférieures à 40 mbar). Nous ne pouvons donc pas exclure que les particules que nous détectons en diffusion frontale dans les premières minutes du plasma correspondent à de telles écailles, chargées négativement par le flux d'électrons<sup>39,169</sup> à la surface et piégées dans le champ électrique du plasma.

## 5.2. Forme, taille et structure des particules dans les plasmas d'hydrocarbure

### 5.2.1. Diffusion Mie: non-sphéricité des particules visibles par illumination laser

La méthode de la cavité Ring Down ne permet en principe pas de déterminer si l'extinction mesurée durant les premières minutes du plasma est due à la présence de petites ou de grandes particules ou de précurseurs de particules. Pour vérifier l'hypothèse des grandes particules, l'intensité de la lumière diffusée vers l'avant par les particules a été mesurée simultanément avec le coefficient d'extinction.

Pour un plasma de méthane à 0.1 mbar, 35W et 1.5sccm, les premières particules visibles apparaissent dans la décharge dans la pré-gaine supérieure du plasma, 16mm au-dessus de l'électrode inférieure, centrées, tout d'abord sous la forme d'un point lumineux visible uniquement en diffusion frontale, puis d'un petit disque très fin ( $<0.5\text{mm}$ ), d'un diamètre inférieur à 1cm. Une photodiode et une lentille de collection ont été alignées à même hauteur par rapport au centre des électrodes (c.f. description expérimentale), sous un angle de 5 à 6 degrés vis à vis du faisceau incident. Les mesures simultanées du coefficient d'extinction et de l'intensité diffusée sont présentées sur la figure 5.2.1.

Avant que les particules ne soient visibles par illumination à cette hauteur dans le plasma, le coefficient d'extinction avait déjà augmenté, ce que nous attribuons donc à la présence de particules de trop faible taille ou en trop faible quantité pour être détectées par diffusion Mie, la limite d'observabilité des particules se situant environ autour de 10-20 nanomètres pour la lumière visible<sup>27</sup>. Nous avons remarqué en particulier l'augmentation initiale quasi-exponentielle du coefficient d'extinction de 0 à 300s. Après une phase pendant laquelle le coefficient d'extinction augmente plus lentement et pendant laquelle la diffusion de lumière est presque constante (400-700s), le disque de particules augmente de rayon et de luminosité. Le coefficient d'extinction et l'intensité de la lumière diffusée augmentent alors parallèlement, indication d'une croissance du volume total des particules.

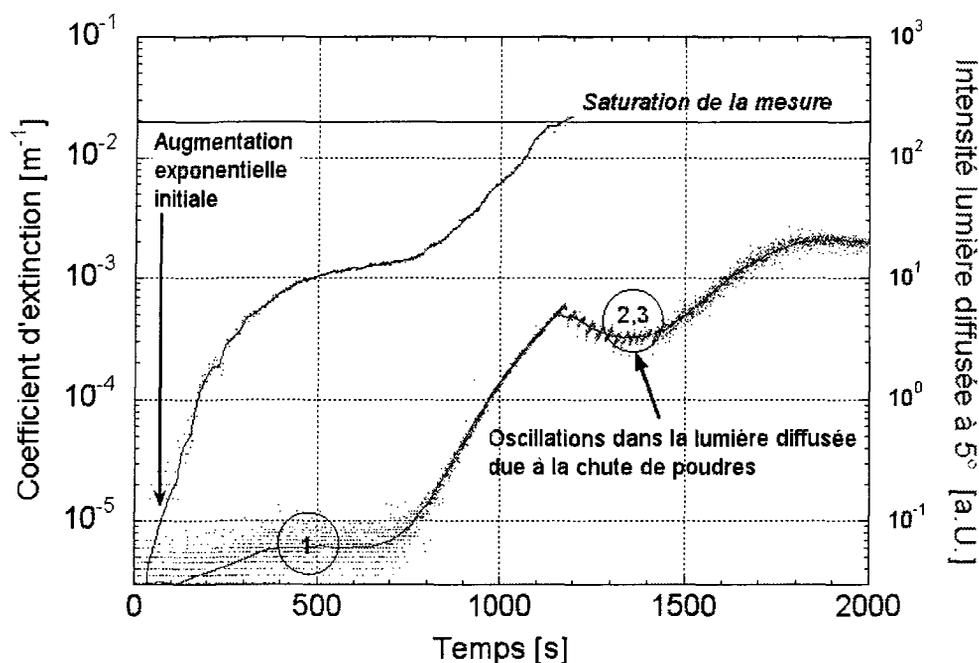


Figure 5.2.1. Evolution temporelle de l'intensité de la lumière diffusée par les particules sous un angle de cinq degrés et évolution temporelle du coefficient d'extinction, mesurés dans la pré-gaine supérieure à 16mm (plasma RF de méthane, 13.56 MHz, 0.1 mbar, 1.5sccm, 35W)

A la fin de cette phase de croissance en densité, la mesure du coefficient d'extinction par la méthode de la cavité Ring Down était saturée et nous avons observé que le disque relâchait à intervalles de plus en plus courts des ensembles de particules vers la pré-gaine inférieure (2mm au-dessus de l'électrode inférieure), jusqu'à la disparition du phénomène (figure 5.2.2), ce que nous pourrions attribuer à la formation d'agglomérats suffisamment "lourds" pour quitter la gaine supérieure du plasma. Nous avons aussi observé des chutes de poudre similaires en plasma d'hexaméthylsilazane et oxygène.

Cette phase est suivie d'une nouvelle phase d'oscillations à longue période (~1000s) de la lumière diffusée, accompagnées par une variation du coefficient d'extinction mesuré par transmission laser. Des oscillations à "longue" période ont aussi été observées dans des plasmas de silane par Grangeon et al<sup>74</sup>, qui propose qu'elles soient dues à des générations successives de particules<sup>40,141,188</sup>. Nous avons aussi observé (Figure 5.2.3) des oscillations dans un plasma de méthane à 0.8 mbar avec une période de ~220s.

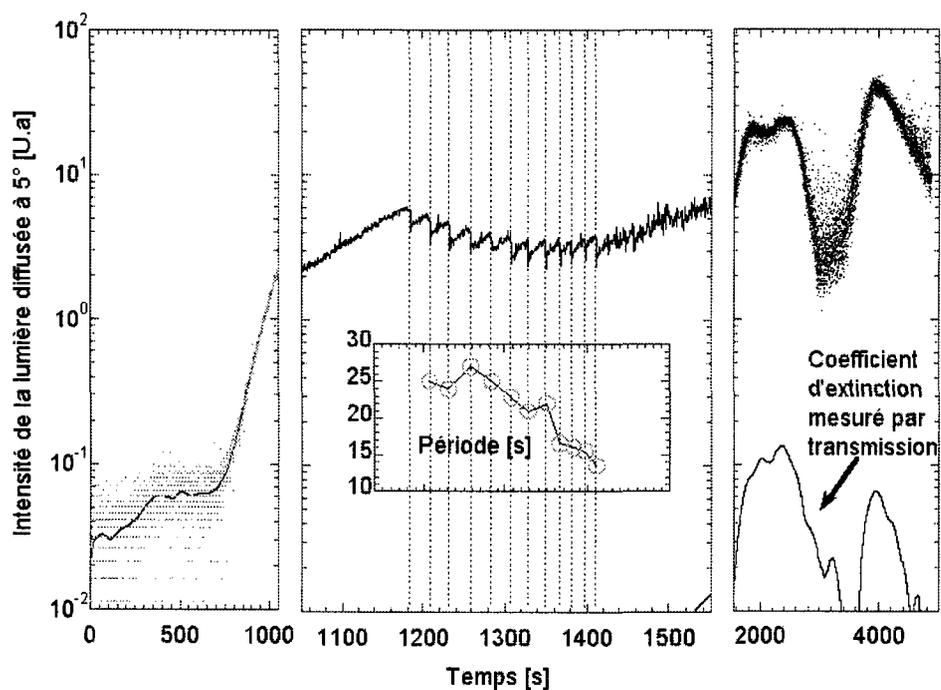


Figure 5.2.2. Oscillations de la lumière diffusée correspondant à une chute de particules de la gaine supérieure vers la gaine inférieure.

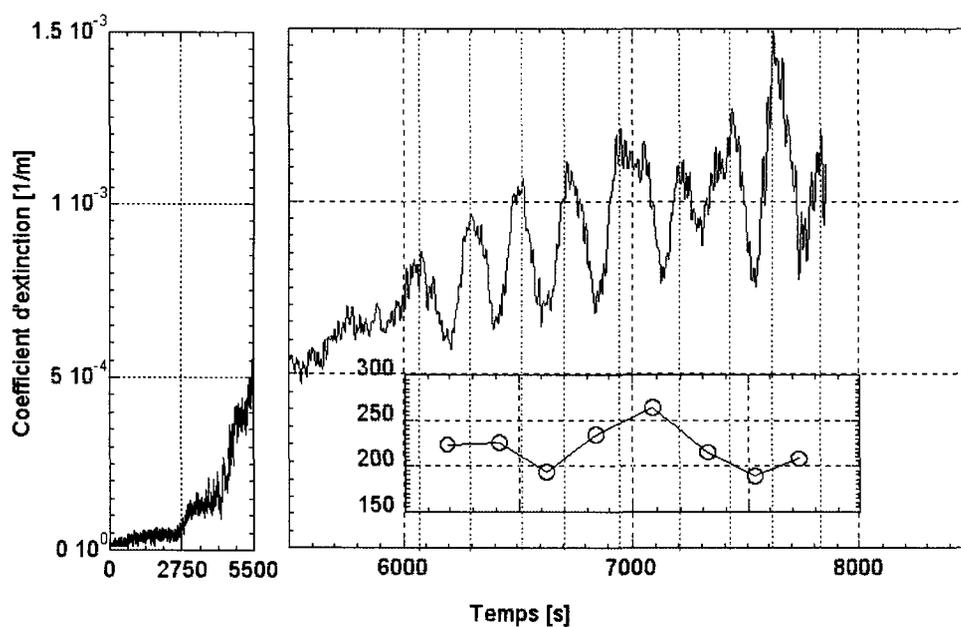


Figure 5.2.3. Oscillations du coefficient d'extinction en méthane à 0.8 mbar, 50W, 23sccm, 9mm au-dessus de l'électrode

L'intensité de la lumière rediffusée par les particules produites dans le plasma décrit à la figure 5.2.1 a été également mesurée dans la gaine inférieure, 2.5mm au-dessus de l'électrode connectée à la terre. L'intensité a été mesurée pour différents angles d'observation et différentes polarisations du faisceau incident.

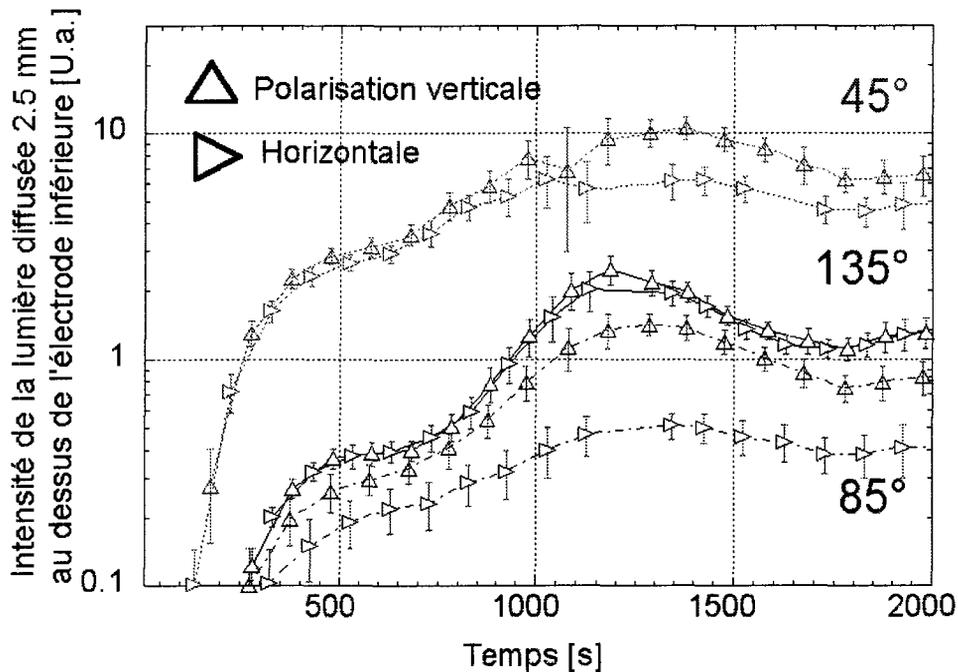


Figure 5.2.4. Intensités mesurées pour la lumière diffusée par les particules à différents angles pour les polarisations horizontales et verticales, 2.5mm au-dessus de l'électrode inférieure.

La figure 5.2.4 présente les intensités mesurées sous différents angles pour les polarisations horizontales et verticales et la figure 5.2.5 présente le degré de polarisation obtenu pour les trois angles d'observation. On vérifie que les particules visibles par illumination n'apparaissent pas immédiatement dans la décharge et qu'elles sont d'abord détectées en diffusion frontale ( $45^\circ$ ), ce qui pourrait être caractéristique de grandes particules, selon la théorie de Mie-Rayleigh. Entre 800 et 1200s, les taux de polarisation de la lumière diffusée changent quand le disque de particules augmente de rayon et lorsque des particules chutent de la gaine supérieure à la gaine inférieure (1200s). Le changement du degré de polarisation pourrait indiquer un changement sur la composition ou le rayon des particules, par exemple si les particules issues de la gaine supérieure ont une composition ou une taille différente des particules de la gaine inférieure.

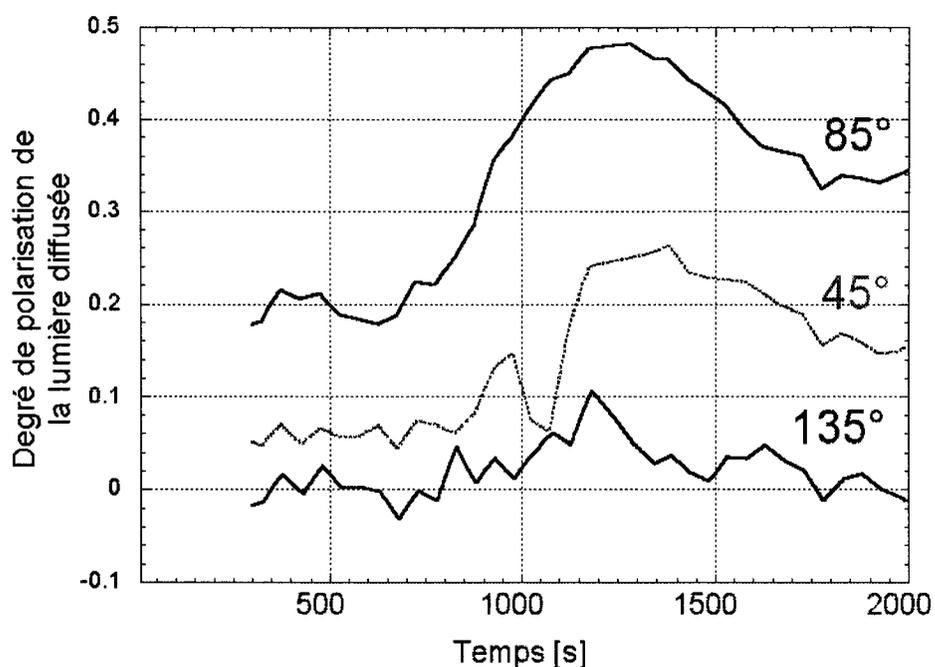


Figure 5.2.5. Degré de polarisation pour différents angles d'observation, obtenu à partir des intensités diffusées présentées sur la figure précédente.

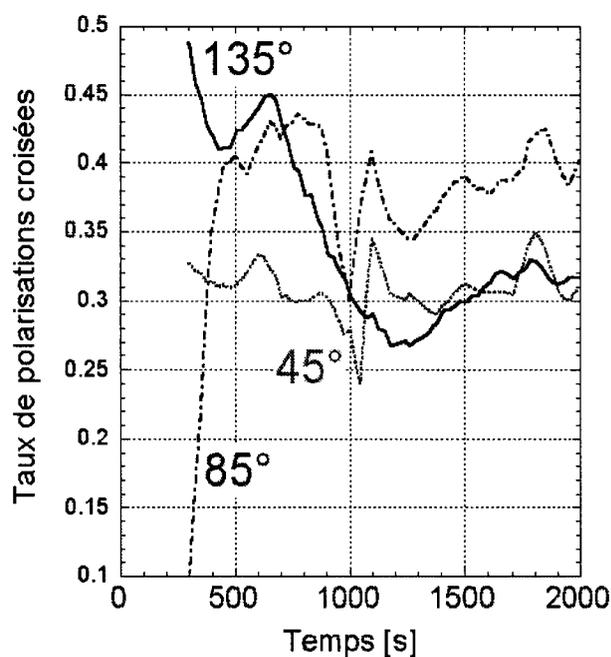


Figure 5.2.6. Taux de polarisations croisées pour la lumière diffusée par les particules, 2.5mm au-dessus de l'électrode inférieure, dans un plasma de méthane à 0.1 mbar, 35W et 1.5 sccm, mesuré pour différents angles d'observation (45,85 et 135 degrés)

Par contre, avant que des particules n'aient passé de la gaine supérieure à la gaine inférieure, nous avons mesuré un taux de polarisations croisées pour la lumière diffusée plus élevé que 30% (Figure 5.2.6), indication très forte de particules non-sphériques<sup>27</sup>. Cette constatation nous empêche donc de déterminer la taille ou la composition des particules par la mesure de la lumière diffusée avec une présupposition de forme sphérique.

### 5.2.2. Analyse ex situ des particules produites dans un plasma de méthane

Nous avons vérifié nos mesures optiques avec des mesures par microscopie électronique. Des grilles TEM sont placées sur un disque rotatif sous l'électrode inférieure. Juste avant que la puissance plasma soit coupée, les grilles sont déplacées par rotation en regard d'un trou de 3mm de diamètre

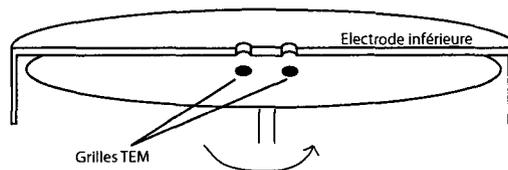


Figure 5.2.7. Dispositif expérimental de collecte de particules sur grille TEM

dans l'électrode inférieure à 1 cm du centre. Les particules qui tombent par gravité sur l'électrode sont alors partiellement recueillies sur les grilles. Nous avons recueilli ainsi des particules pour un plasma de méthane dans des conditions de flux et de pression identiques à l'expérience décrite précédemment (1.5 sccm, 0.1 mbar), pour vérifier les observations par diffusion de Mie-Rayleigh et par cavité Ring Down. Ces particules ont été collectées pour trois temps de plasma différents:

- 1) Après une durée de plasma de 120s, après avoir déplacé la grille TEM en regard du trou dans l'électrode, la puissance de 35W est coupée, ce qui permet aux éventuelles particules de tomber du plasma, et pour certaines d'entre elles, de tomber sur la grille. Les vannes sont fermées et le flux de gaz coupé, pour limiter au maximum l'entraînement des particules par le flux de gaz. Cette expérience a été répétée cinq fois, sans traitement intermédiaire des électrodes, pour obtenir une quantité de particules suffisante, mais sans dépasser le temps total de 1000s.
- 2) Sans traitement plasma (Oxygène et Hélium) intermédiaire, ni remise à l'air, les mêmes paramètres de plasma sont utilisés, des poudres sont visibles par illumination avec un faisceau laser à 488nm et la puissance plasma (35W) est coupée 500s après le début du plasma, juste après avoir déplacé les grilles en regard des trous dans l'électrode inférieure.
- 3) Sans traitement préliminaire, à même flux et même pression, mais à une puissance plus élevée (45W), des poudres sont visibles par illumination avec un faisceau laser à 488nm et la puissance plasma est coupée 47 minutes après le début du plasma, juste après avoir déplacé les grilles en regard des trous dans l'électrode inférieure.

La figure 5.2.8 présente quelques-unes des particules examinées par microscopie électronique à transmission pour l'expérience 1. Nous avons observé des particules de plusieurs micromètres sous forme d'amas de feuillets très anguleux de l'ordre de 100nm (Image 3), mais aussi sous forme de petites particules plus petites que 100nm, éventuellement partiellement cristallines auxquelles sont accolées des nanoparticules de 10 à 20nm (Image 4). La non-sphéricité des poudres visibles par diffusion de lumière à 488nm, observée in situ par le taux élevé de polarisations croisées dès les premières minutes de ce plasma dans la gaine inférieure, est donc confirmée par ces mesures, qui n'excluent toutefois pas la présence de particules plus petites dans le plasma, telles que celles observées sur la figure 5.2.8.

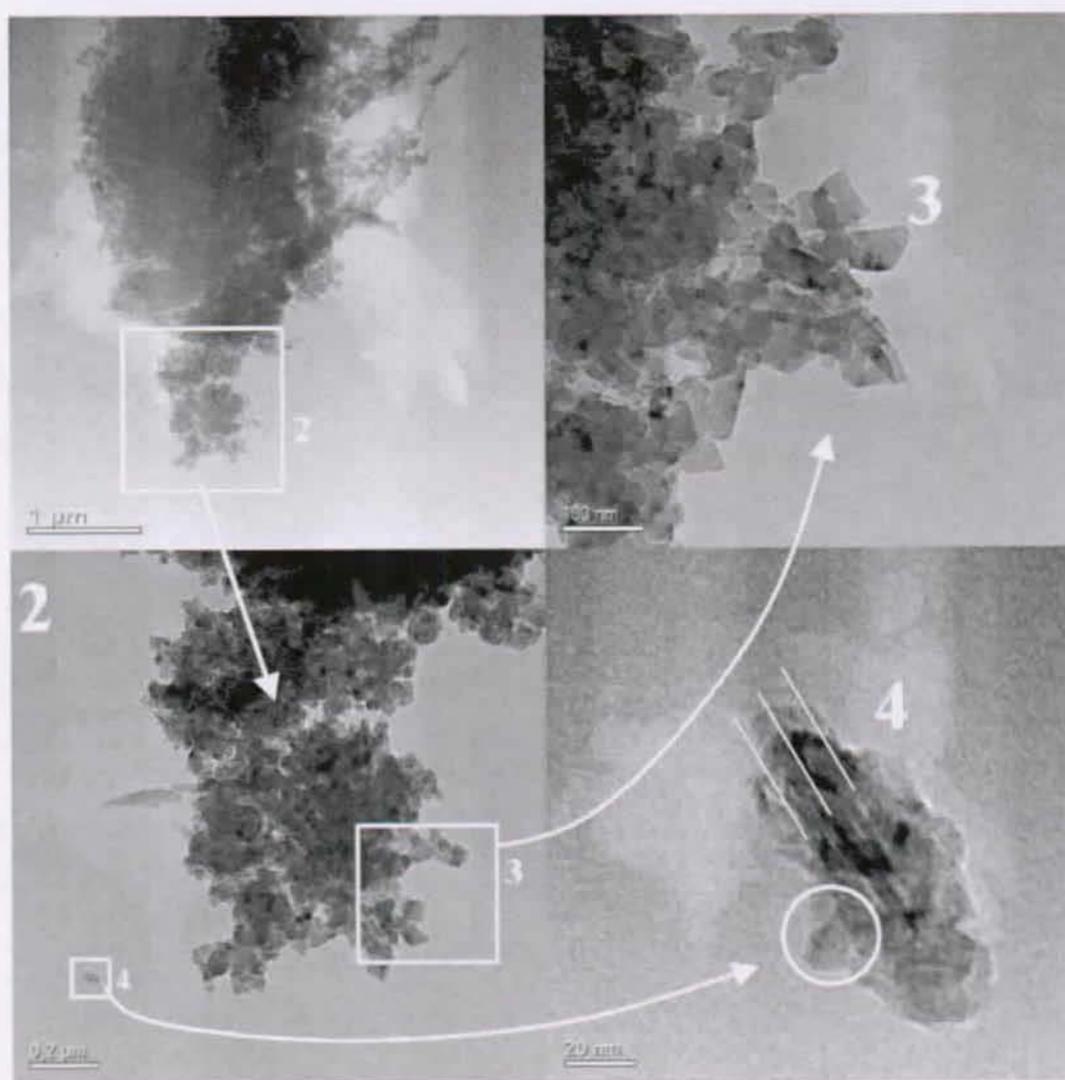


Figure 5.2.8. Images par microscopie à transmission électronique des particules recueillies sur des grilles TEM en plasma de méthane (120s après le début du plasma à 35W, 0.1 mbar, 1.5sccm)

La figure 5.2.9 montre que parmi les particules observées, on trouve aussi des particules aux formes aléatoires, très différentes du modèle d'agrégats de nanosphères tels que décrits par Dorier et al<sup>27</sup> dans des plasmas de silane par exemple. La pigmentation de cette particule, due probablement à des grains de silicium, nous montre que l'historique du réacteur utilisé (qui a aussi servi à l'étude des particules en silane) pourrait aussi influencer la composition et la structure des particules de carbone observées dans ces conditions expérimentales, malgré que les électrodes aient été débarrassées des dépôts précédents et soumises à un plasma supplémentaire d'oxygène et hélium.

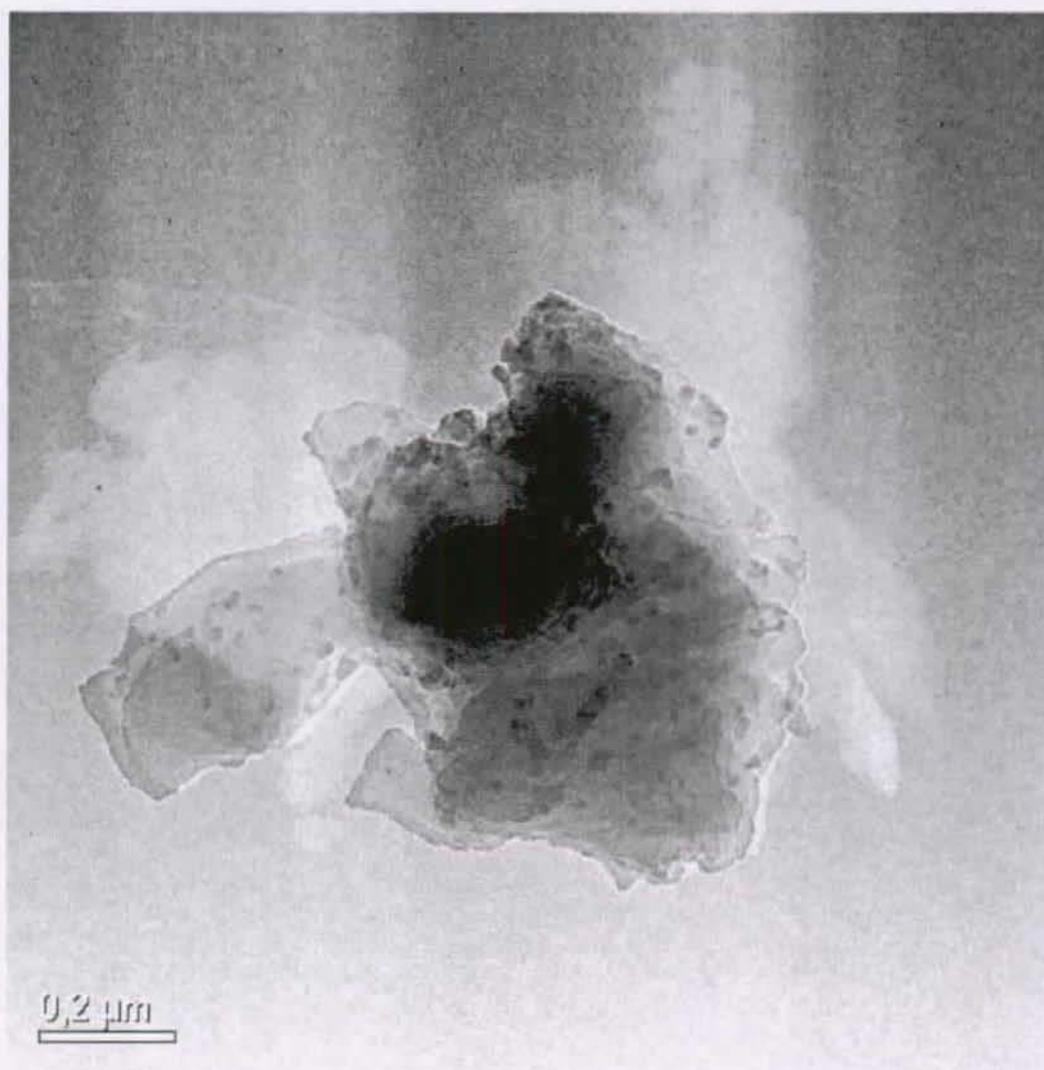


Figure 5.2.9. Image par microscopie à transmission électronique d'une particule recueillie sur des grilles TEM en plasma de méthane (120s après le début du plasma à 35W, 0.1 mbar, 1.5sccm)

Pour l'expérience 2, de nombreuses formes ont été recueillies sur les grilles après 500s de plasma. Sur la grille correspondante, nous avons observé la présence de quelques particules sphériques isolées (100 et 300 nanomètres de diamètre), d'agglomérats compacts ainsi que de feuillets de l'ordre du micromètre (Figure 5.2.10). La présence simultanée de petites sphères et d'écaillés correspond aux observations de Yeon et al<sup>166</sup> pour des plasmas de méthane à pression et puissance plus élevée (0.3 mbar, 60W, 1h de plasma). Pour les mesures par illumination laser, la présence de petites particules sphériques dans le plasma pourrait donc être masquée par les feuillets et les agglomérats.

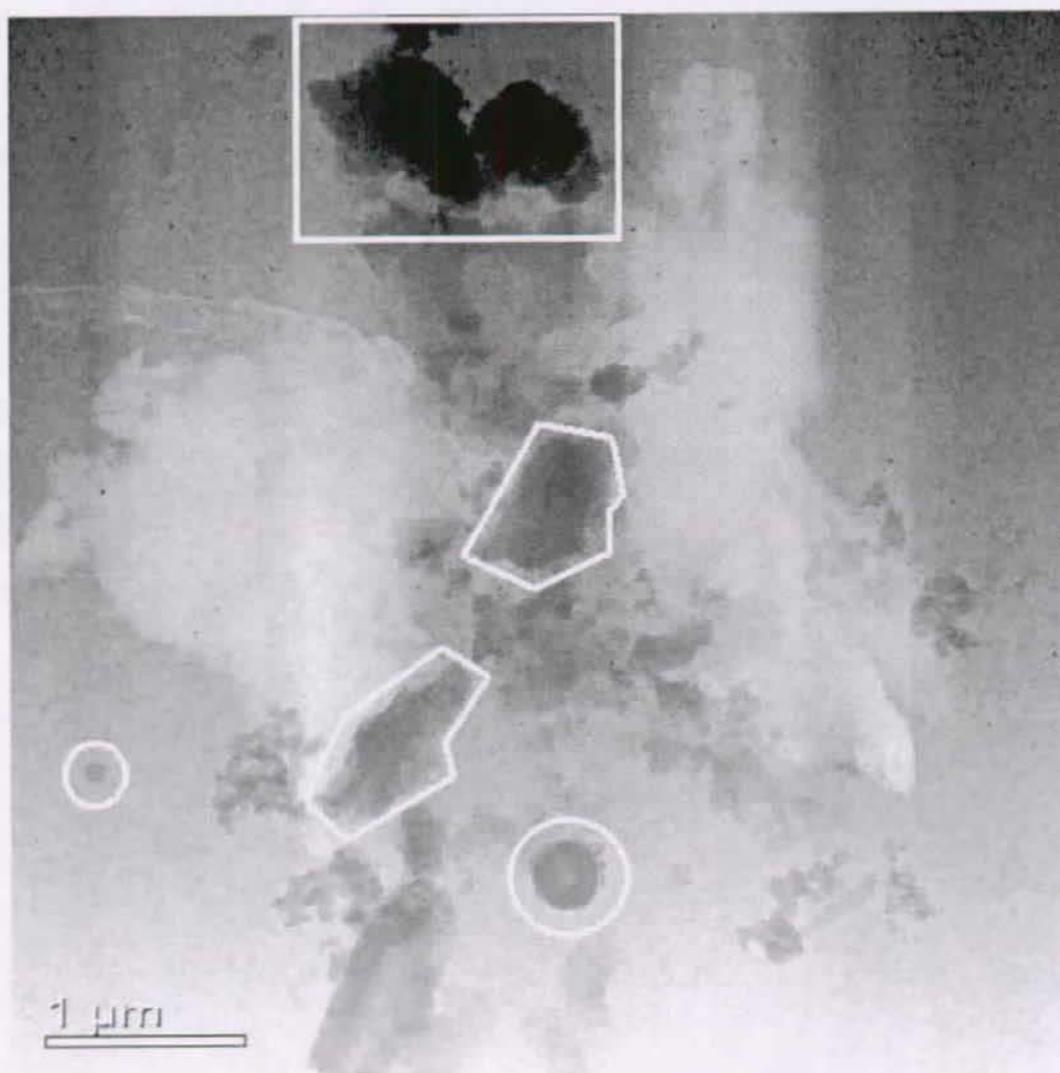


Figure 5.2.10. Image par microscopie à transmission électronique des particules recueillies sur des grilles TEM en plasma de méthane (500s après le début du plasma à 35W, 0.1 mbar, 2sccm).

L'agrandissement des agglomérats (figure 5.2.11) nous montre que des structures plus petites de 10 à 20 nanomètres pourraient aussi exister dans le plasma.

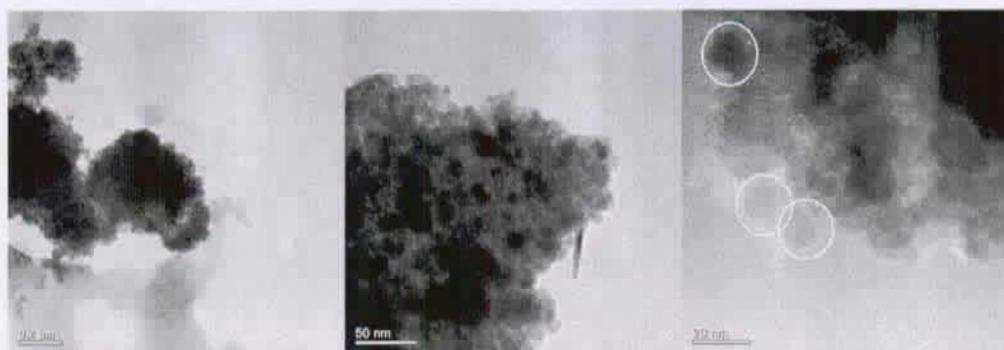


Figure 5.2.11. Images par microscopie à transmission électronique des particules recueillies sur des grilles TEM en plasma de méthane (500s après le début du plasma à 35W, 0.1 mbar, 2sccm). Agrandissement autour d'un agglomérat compact.

Nous avons vérifié qu'après un long temps de plasma (47 minutes à 0.1 mbar, 1.5 sccm et 45W), le caractère hétérogène des particules est encore plus marqué, avec des écailles ou des fragments de dépôt de plus en plus grands (Figure 5.2.12).

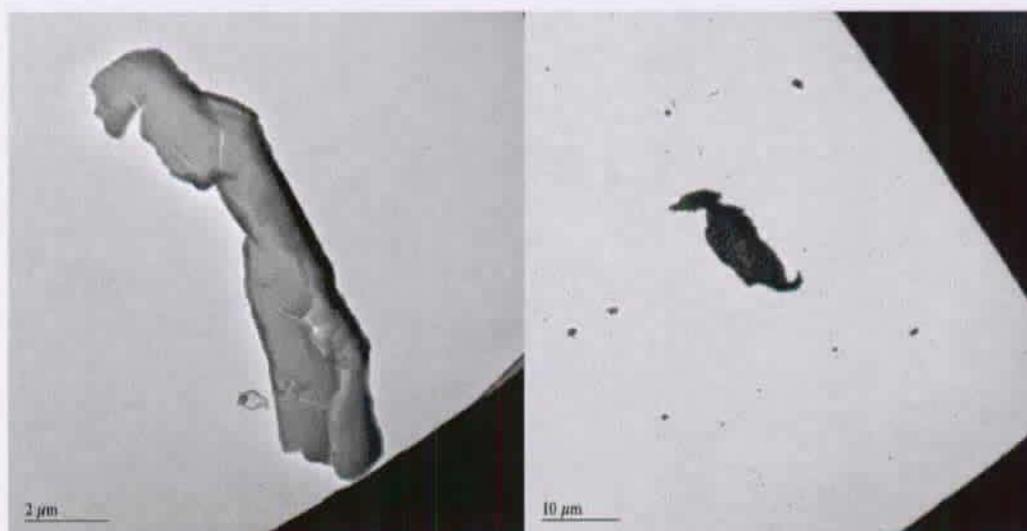


Figure 5.2.12. Ecailles "géantes" collectés sur les grilles TEM après 47 minutes de plasma de méthane à 0.1 mbar, 45W et 1.5 sccm.

Comme Burden et al<sup>60</sup>, nous pouvons aussi trouver dans ces plasmas contaminés, la présence de nanostructures en forme d'oignons ou de nanotubes d'environ 10 à 20 nanomètres (Figure 5.2.13). Ces structures sont aussi retrouvées dans les suies formées dans certaines réactions de combustion, même si de telles structures ne semblent pas pouvoir se développer sans un support "solide" tel qu'une surface ou un agglomérat<sup>14,57</sup> contenant déjà des structures graphitiques et sans un apport d'énergie sous forme de température ou d'électrons énergétiques<sup>14</sup>. Ces structures pourraient être une indication indirecte de l'énergie élevée d'une partie des électrons de ce plasma en présence de particules.

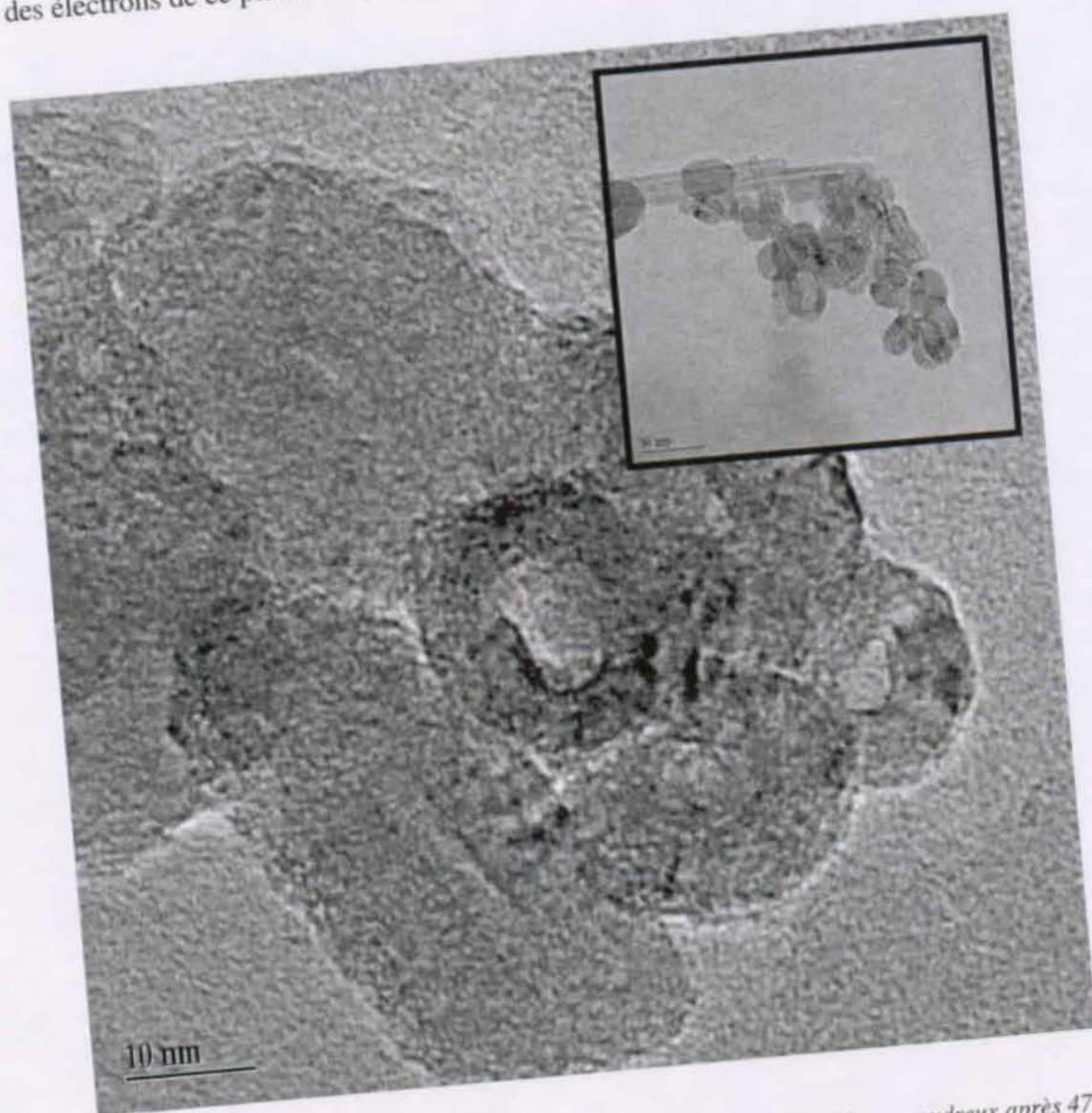


Figure 5.2.13. Détail d'un agglomérat (encarté) recueilli dans un plasma de méthane poudreux après 47 minutes d'opération à 0.1 mbar, 1.5 sccm et 45W.

### 5.2.3. Analyse ex-situ des particules produites dans un plasma d'acétylène

Nous avons observé qu'en acétylène la formation des particules était plus rapide et plus significative qu'en méthane et nous avons collecté des particules produites dans un tel plasma à 0.1 mbar, 45W et 11.5 sccm. La puissance a été coupée après une minute de plasma en présence de particules visibles par illumination laser à 488nm. Par comparaison avec les quelques particules sphériques isolées pour le plasma de méthane étudié ci-dessus, nous avons vérifié que ces particules étaient nombreuses, sphériques, isolées ou sous forme de petits agglomérats, de structure amorphe (Figure 5.2.14).

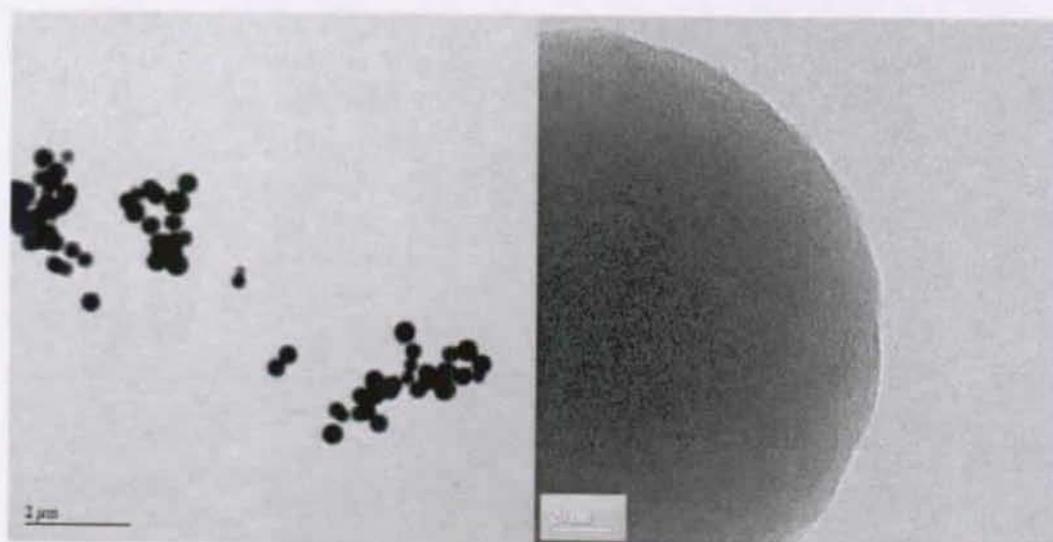


Figure 5.2.14. Particules formées dans un plasma d'acétylène (45W, 0.1 mbar, et 11.5 sccm), collectées sur des grilles TEM une minute après le début du plasma, isolées ou sous forme d'agglomérats. Agrandissement d'une des particules montrant la composition amorphe des particules et l'absence de sous-structure.

#### 5.2.4. Conclusions obtenues de l'observation des particules

A des tailles supérieures à 100nm, les particules sont observées sous forme de feuillets ou de sphères, isolés ou en agglomérats. Pour une puissance, un flux et une pression similaire, le plasma d'acétylène produit des particules principalement sphériques tandis que le plasma de méthane produit principalement des particules hétérogènes, de formes diverses. Dans les amas de particules en plasma de méthane, des structures nanométriques sont observées, oignons, nanotubes ou inclusions de silicium.

Nous proposons que la délamination de la couche déposée sur les électrodes par un plasma de méthane à basse pression produit des feuillets de taille diverses, de 100nm à 100  $\mu$ m, piégés dans le plasma. De tels feuillets ont déjà été observés par d'autres auteurs pour des tailles supérieures au micron. La mesure in situ du degré de polarisation de la lumière rediffusée par les particules illuminées par un faisceau laser confirme le caractère principalement hétérogène des particules piégées dans le plasma. Le relief de surface très prononcé de ces particules pourrait favoriser les processus d'émission de champ par les particules dans le plasma (chapitre 2), c'est à dire limiter la charge portée par les particules et favoriser leur agglomération.

Nous observons au contraire que dans le plasma d'acétylène, la production de particules de forme sphérique de 100 à 300nm de rayon est associée à un coefficient d'extinction plus important (50 fois supérieur), plus rapidement saturé. La différence de morphologie des particules autant que leur quantité suggèrent l'existence d'un mécanisme plus rapide que les phénomènes d'érosion pour leur production.

### 5.3. L'origine chimique des particules

Une recherche étendue a été menée sur la formation de poudre et de ses conséquences sur la déposition de films minces dans les plasmas de silane. Pour ces plasmas, on suppose actuellement que les ions négatifs piégés dans le plasma sont les précurseurs de la poudre, lesquels au delà d'une taille et densité critique agglomèrent pour former des particules de taille nanométrique à micrométrique<sup>45,64,142,189,190</sup>. Ces résultats récents ont été obtenus par spectrométrie de masse quadripolaire, qui permet de déterminer les espèces neutres et chargées dans les plasmas RF. Le processus d'ionisation nécessaire à la détection décompose pourtant partiellement les espèces mesurées, ce qui produit un sous-ensemble d'espèces chargées pour chaque espèce neutre d'origine. La superposition de ces sous-ensembles empêche donc souvent une interprétation univoque du spectre de masse.

La spectroscopie infrarouge par transformation de Fourier rapide (FTIR) est un diagnostic qui peut donner des informations complémentaires sur les espèces actives dans l'infrarouge en phase solide ou gazeuse dans les plasmas réactifs, et sous certaines conditions une information sur la composition, la taille et la densité des particules<sup>69,70,124,191-193</sup>. L'application simultanée des deux méthodes permet une meilleure identification des espèces neutres les plus abondantes dans le plasma et de leur structure chimique.

#### 5.3.1. Plasma de méthane pur

Nous présentons d'abord les spectres de masse et d'absorption infrarouge des espèces créées dans un plasma de méthane pur (0.2 mbar, 10sccm, 40W). Nous avons observé de façon générale que la formation des poudres dans les plasmas de méthane pur est très lente comparée avec l'acétylène. Les données présentées pour les spectres de masse des espèces neutres, ionisées positivement et le spectre d'absorption infrarouge ont été mesurées 55 minutes après le début du plasma, en présence de poudres visibles.

La figure 5.3.1 présente le spectre de masse normalisé mesuré pour le gaz avant le plasma (barres hachurées) et pendant le plasma en présence de particules (barres pleines). En plus du spectre des espèces dues au gaz initial  $\text{CH}_4$ , on observe une production claire de la masse 2 et de masses entre 26 et 29 (unités de masse atomique). Les masses produites les plus abondantes sont 2, 26 et 28. La masse 2 est due à la formation d'hydrogène moléculaire ( $\text{H}_2$ ), tandis que la masse 26 peut être attribuée à la formation d'acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) dans la décharge. La masse 28 peut être attribuée à de l'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), à de l'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), puisque ces deux espèces ont leur pic principal de décomposition à la même masse<sup>194</sup>, ou à des alcanes de masse supérieure. Le spectre montre effectivement l'apparition de masses supérieures avec le plasma. Nous observons aussi quelques impuretés (acétylène, 26, N-propane, 29) dans le gaz initial avant le plasma.

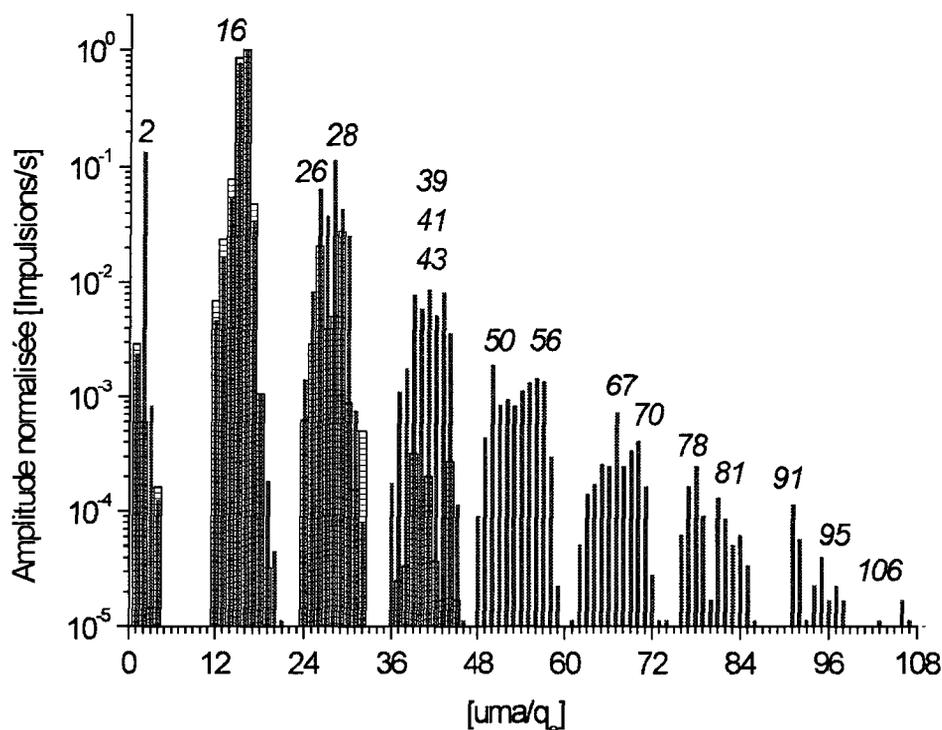


Figure 5.3.1. Spectre normalisé (par rapport à la masse 16) des espèces présentes dans le plasma de méthane. Les barres creuses hachurées correspondent au spectre du gaz avant le début du plasma, les barres pleines correspondent au spectre des neutres en présence de plasma.

La figure 5.3.2 présente le spectre des espèces gazeuses et solides dans le réacteur en présence de plasma<sup>123</sup>: en plus des pics d'absorption principaux du méthane à  $1305\text{ cm}^{-1}$  et  $3017\text{ cm}^{-1}$ , la déviation significative de la ligne de base de l'absorption pour les nombres d'onde plus grands que  $1500\text{ cm}^{-1}$  révèle la présence de particules assez larges et nombreuses pour diffuser efficacement la lumière<sup>69</sup> à ces longueurs d'onde. Après soustraction de la contribution du méthane sur le spectre, le spectre des espèces produites dans la décharge est obtenu.

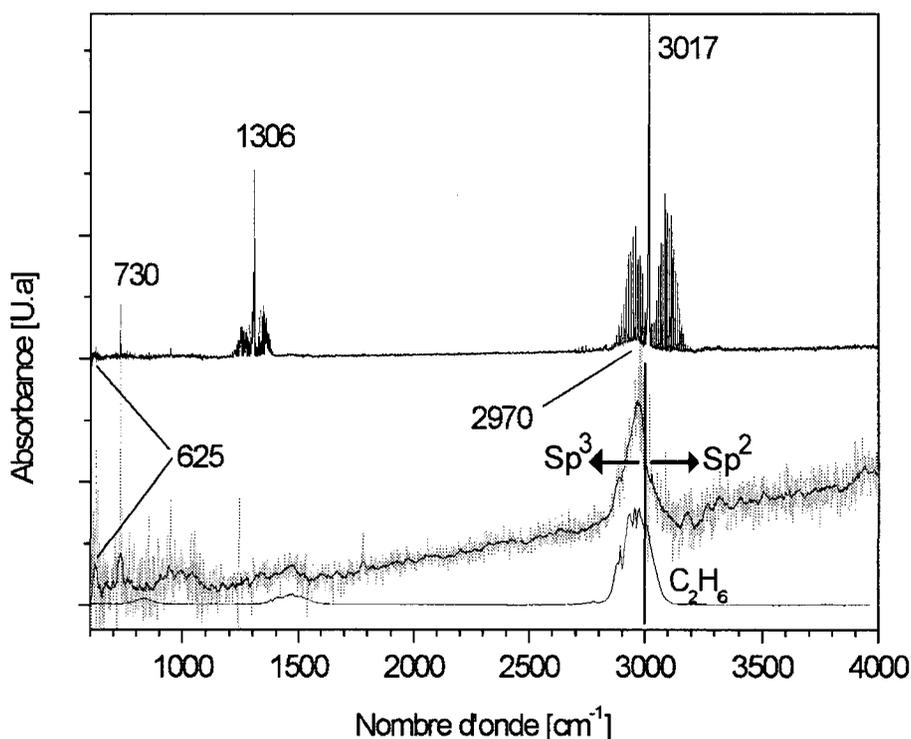


Figure 5.3.2. Spectre d'absorbance des espèces présentes dans le plasma de méthane (en haut). Le spectre intermédiaire (agrandi 5x) est obtenu après soustraction des bandes d'absorption du méthane. Pour comparaison, le spectre inférieur présente le spectre d'absorption de l'éthane.

L'absorption à  $730\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre d'absorption FTIR de la figure 5.3.2 confirme la production d'acétylène observée par spectrométrie de masse (masse 26), puisque l'acétylène a sa bande d'absorption infrarouge la plus importante à cet emplacement. Un pic d'absorption mineur à  $625\text{ cm}^{-1}$  est attribué au pic d'absorption principal des terminaisons  $\text{R}(-\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-H}$ . Ce pic pourrait correspondre au diacétylène ( $\text{C}_4\text{H}_2$ ) détecté sur le spectre de masse des neutres de la figure 5.1.1 à la masse 50. Une large bande d'absorption centrée en  $2970\text{ cm}^{-1}$  suggère la création d'espèces avec une structure<sup>195</sup> de liaison  $\text{sp}^3$  comme l'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), dont le spectre

d'absorption est présenté sur la figure, ou des alcanes de plus haute masse. La présence de ces alcanes est alors confirmée par une bande d'absorption supplémentaire en  $1300-1480\text{ cm}^{-1}$ . Il n'a pas été possible de discriminer la part de l'absorption en  $\sim 2970\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait être due aux particules de celle due aux espèces gazeuses comme l'éthane.

La bande d'absorption observée de  $900\text{ à }1100\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la présence d'éthylène (point 5.3.3). Nous n'avons pas observé d'autre indication claire de formation de liaison double dans le spectre d'absorption infrarouge de ce type de plasma de méthane pur. La masse neutre 28 observée par spectrométrie de masse est donc principalement attribuée à la présence d'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) ou à des alcanes de masse plus élevée.

Le spectre de masse des ions positifs à la figure 5.3.3 montre la formation de ions contenant plus de 10 atomes de carbone. A l'intérieur de chaque groupe contenant le même nombre de carbone, plusieurs radicaux différents existent, avec domination des masses impaires. Cette différence de 2 unités ( $\text{H}_2$ ) entre les maximums à l'intérieur de chaque groupe a déjà été observée dans d'autres mesures<sup>61</sup>

Nous avons aussi mesuré le spectre de masse des ions négatifs dans le cas d'un plasma de méthane pur. Cependant, les ions négatifs étant en principe piégés dans le plasma, nous avons modulé la puissance RF pour permettre aux ions négatifs de s'échapper du plasma et pour pouvoir ainsi les mesurer<sup>64</sup>. Dans le cas présent, nous avons choisi une modulation de 1kHz. Le spectre présenté a été mesuré en l'absence de poudre, dans des conditions telles que la densité des ions négatifs soit maximum<sup>44</sup>.

La figure 5.3.4 montre le spectre des ions négatifs obtenus. Comme pour le spectre des ions positifs, on remarque la dominance des masses impaires. Sous différentes conditions de modulation, nous n'avons pas pu mesurer de masses plus élevées. La masse 31 n'est pas attribuable à des hydrocarbures. Nous l'attribuons à des impuretés ( $\text{COH}_3$ ) dégagés par les surfaces du réacteur exposées au plasma et réagissant dans le plasma.

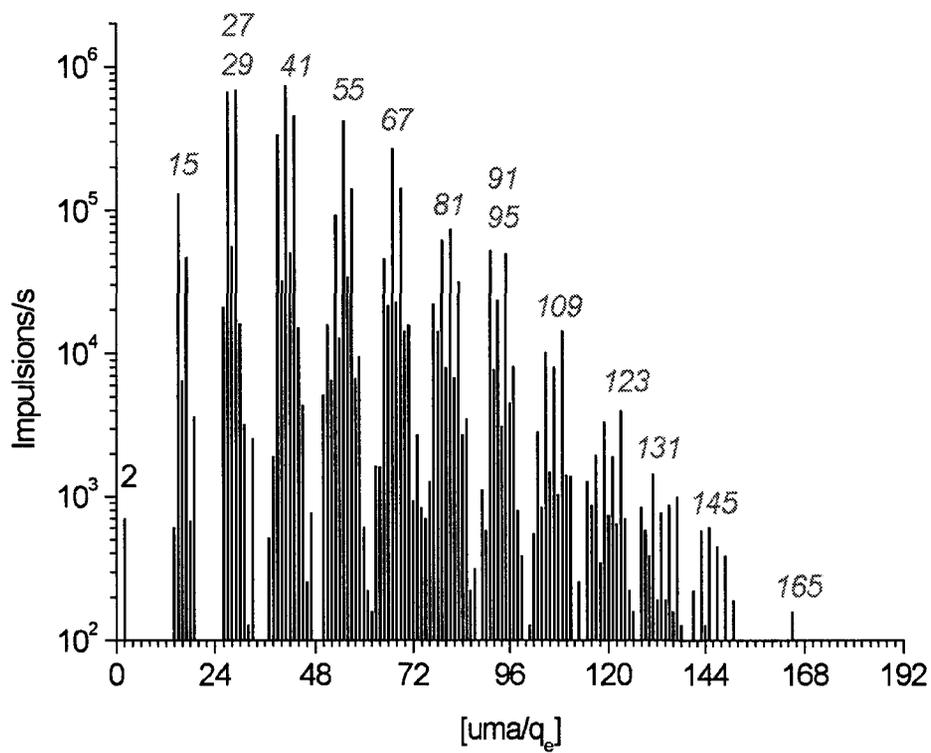


Figure 5.3.3. Spectre des ions positifs dans un plasma de méthane

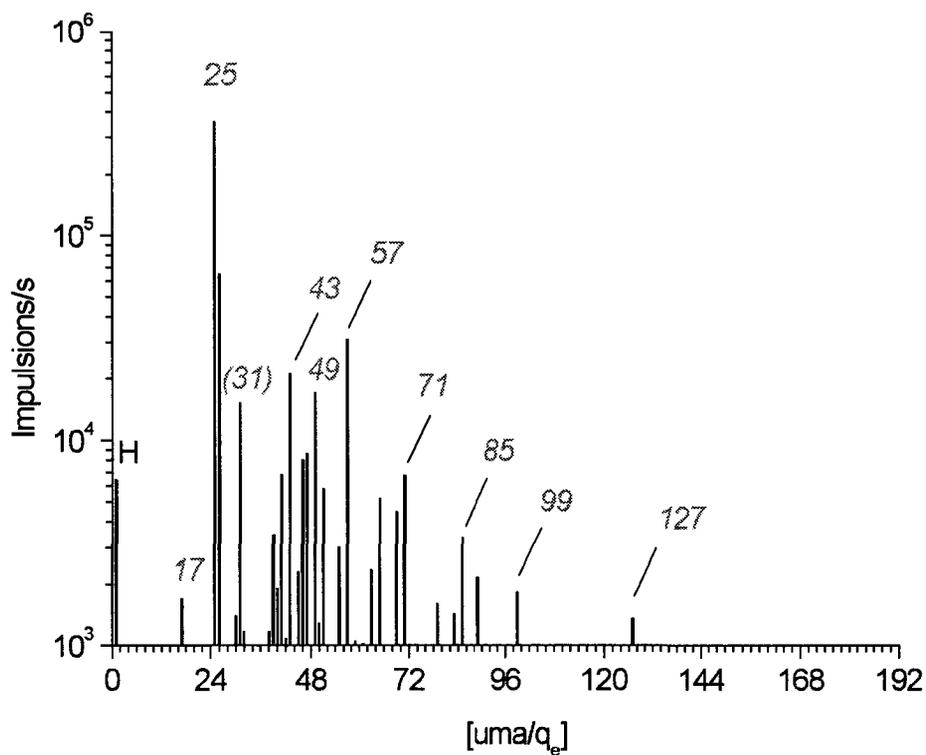


Figure 5.3.4. Spectre des négatifs dans un plasma de méthane modulé

La figure 5.3.5 présente l'**hydrogénation**, c'est à dire le rapport entre le nombre d'atomes d'hydrogène et le nombre d'atomes de carbone, pour la masse d'amplitude maximum à l'intérieur de chaque groupe contenant le même nombre de carbone. L'ion négatif dominant est  $C_2H^-$  (masse 25). On observe aussi la présence de  $C_4H^-$  (masse 49). Pour  $n > 2$  par contre, les masses les plus abondantes sur le spectre des ions négatifs montrent une tendance claire à former des molécules du type  $C_nH_{2n+1}$ , significatives d'hydrocarbures saturés (alcanes). Dans la limite de la résolution que nous avons utilisée, une même masse peut toutefois correspondre à plusieurs molécules de même poids: la masse du composé  $C_nH_x$  ( $C_8H_2$  par exemple) est égale à la masse du composé  $C_{n-1}H_{x+12}$  ( $C_7H_{14}$ ). Pour les masses supérieures à 8, ce graphe présente donc une extrapolation du comportement des pics observés pour les masses plus faibles. Les ions positifs montrent alors une hydrogénation tendant vers une valeur de 1 à 2.

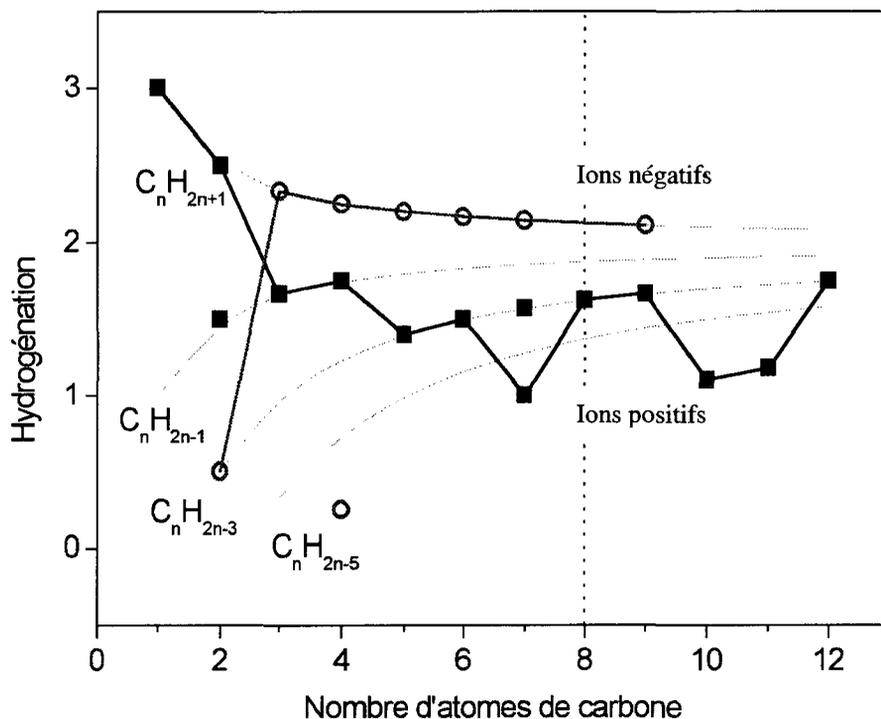


Figure 5.3.5. Evolution de l'hydrogénation des pics maximum en fonction du nombre de carbone pour le spectre des ions positifs (carrés) et des ions négatifs (cercles)

### 5.3.2. Plasma d'acétylène

Nous avons observé que les plasmas d'acétylène menaient rapidement à la formation d'une quantité abondante de poudre. Les mesures présentées ont été acquises de 30 à 150s après le début du plasma. Le spectre de masse des espèces neutres produites dans un plasma d'acétylène ( $C_2H_2$ ) est présenté sur la figure 5.3.6 (0.1 mbar, 8 sccm, 40W).

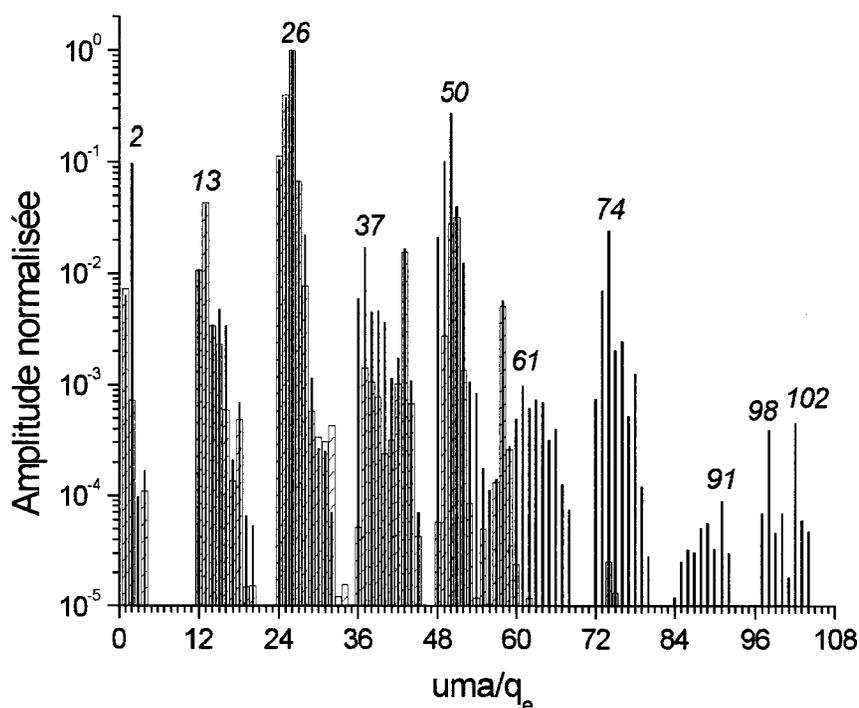


Figure 5.3.6. Spectre normalisé (par rapport à la masse 16) des espèces présentes dans le plasma d'acétylène. Les barres creuses hachurées correspondent au spectre du gaz avant le début du plasma, les barres pleines correspondent au spectre des neutres en présence de plasma

Dans le spectre du gaz initial en l'absence de plasma, on distingue des impuretés aux masses 43 et 58 dues à l'acétone. ( $CH_3-CO-CH_3$ ) utilisé pour stabiliser l'acétylène dans les bouteilles de gaz. On observe également qu'en absence de plasma dans le réacteur, les électrons produits par le filament du spectromètre de masse génèrent des ions CH (masse 13) en quantité importante (~5%) ainsi que des ions de masse supérieure à l'acétylène (masse 26) tels que du  $C_4H_2$  (masse 50) ou du  $C_4H_3$  (masse 51).

Le spectre de masse des neutres en présence de plasma montre principalement la production des masses 2, 49 et 50. La masse 2 est due à la production d'hydrogène, comme dans le cas du plasma de méthane, tandis que les masses 49 et 50 indiquent la formation d'espèces contenant des liaisons triples. Les espèces avec un nombre pair d'atomes de carbone dominant et les maximums de ces groupes sont séparés par 24 ( $C_2$ ) unités de masse: 26-50-74-98, 78-102. Cette différence existe aussi pour les groupes contenant un nombre impair d'atomes de carbone dans la série 13-37-61.

La figure 5.3.7 présente le spectre d'absorption infrarouge des espèces présentes dans le plasma d'acétylène (spectre supérieur). On observe alors principalement les bandes d'absorption de l'acétylène à  $730\text{ cm}^{-1}$  et  $3300\text{ cm}^{-1}$  ainsi que la déviation de l'absorption pour les grands nombres d'onde due à la diffusion de la lumière visible par les poudres. Après soustraction de la contribution de l'acétylène sur le spectre, on peut observer des bandes d'absorption supplémentaires en  $628$ ,  $1250$  et  $3300\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques des liaisons triples terminales sur des atomes de carbone du type  $R-C\equiv C-H$ .

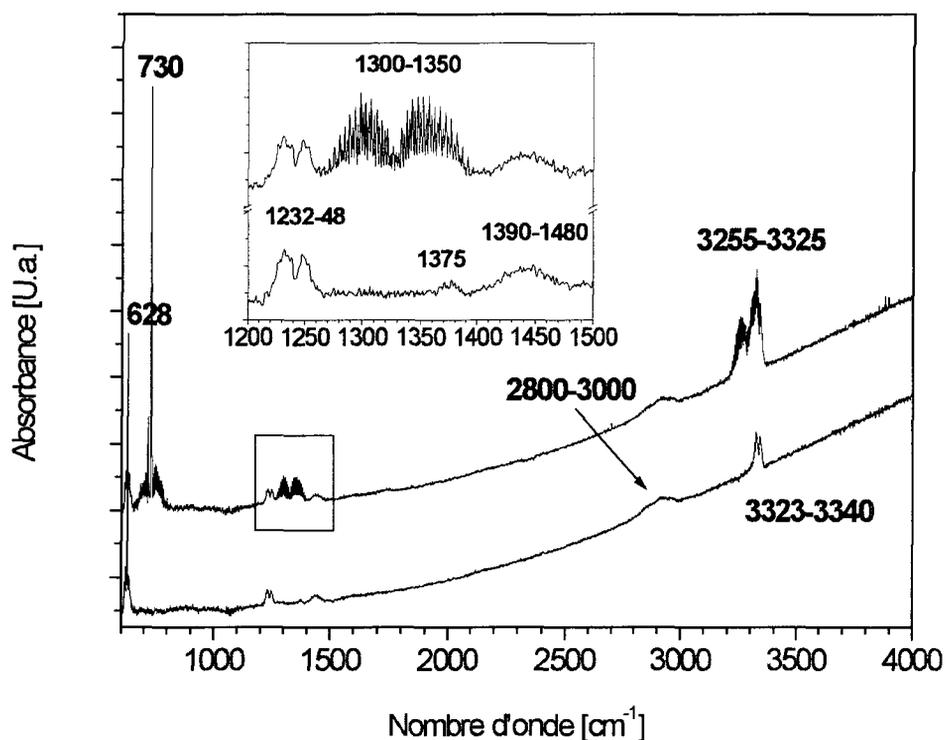


Figure 5.3.7. Spectre d'absorbance infrarouge des plasmas d'acétylène. Le spectre inférieur est obtenu par soustraction des bandes d'absorption de l'acétylène. L'encadré montre un agrandissement des deux spectres entre  $1200$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

---

L'absorption centrée à  $3300\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration forte de type stretching des terminaisons triples  $\text{R}-(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{-H}$  (acétylènes monosubstitués)<sup>128</sup> tandis que l'absorption à  $628\text{ cm}^{-1}$  provient du mode de vibration bending de ces mêmes terminaisons. La bande large de faible intensité autour de  $1232\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à une harmonique de type wagging  $\text{CH}^{123}$  de la vibration mesurée en  $628\text{ cm}^{-1}$ .

Les autres bandes d'absorption à  $1375\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$  symmetric bending),  $1390\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$  (antisymmetric  $\text{CH}_3$  bending) et à  $2800\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à l'absorption des particules et sont caractéristiques de liaisons  $\text{sp}^3$  (alcane). Nous avons vérifié par des expériences à plus faible puissance que ces bandes d'absorption n'apparaissent pas en l'absence de poudres visibles.

Le spectre des ions positifs de la figure 5.3.8 montre la formation d'ions de masse de plus de  $180\text{amu}$ , ce qui correspond à des hydrocarbures de plus de 14 atomes de carbone. Les masses 43 et 59 sont attribuées à la présence d'impuretés d'acétone. Par contraste avec le plasma de méthane, les espèces avec un nombre pair d'atomes de carbone dominant, comme sur le spectre des espèces neutres, ce qui indique que la liaison carbone triple  $\text{C}\equiv\text{C}$  persiste en présence de plasma. Pour les petits nombres de carbone, on peut remarquer un contenu en hydrogène très faible. Comme sur le spectre de masse des espèces neutres, on remarque que les maximums d'amplitude de chaque groupe sont souvent séparés par une différence de masse de 24 unités de masse atomique: 26-50-74-98, 102-126-150-174, 15-39-63-87-111, 91-115-139-163,...

Le spectre des ions négatifs dans un plasma modulé d'acétylène présenté à la figure 5.3.9 montre les mêmes caractéristiques que le spectre des ions positifs, bien que l'ordre à l'intérieur de chaque groupe soit moins fort que sur le spectre des ions positifs.

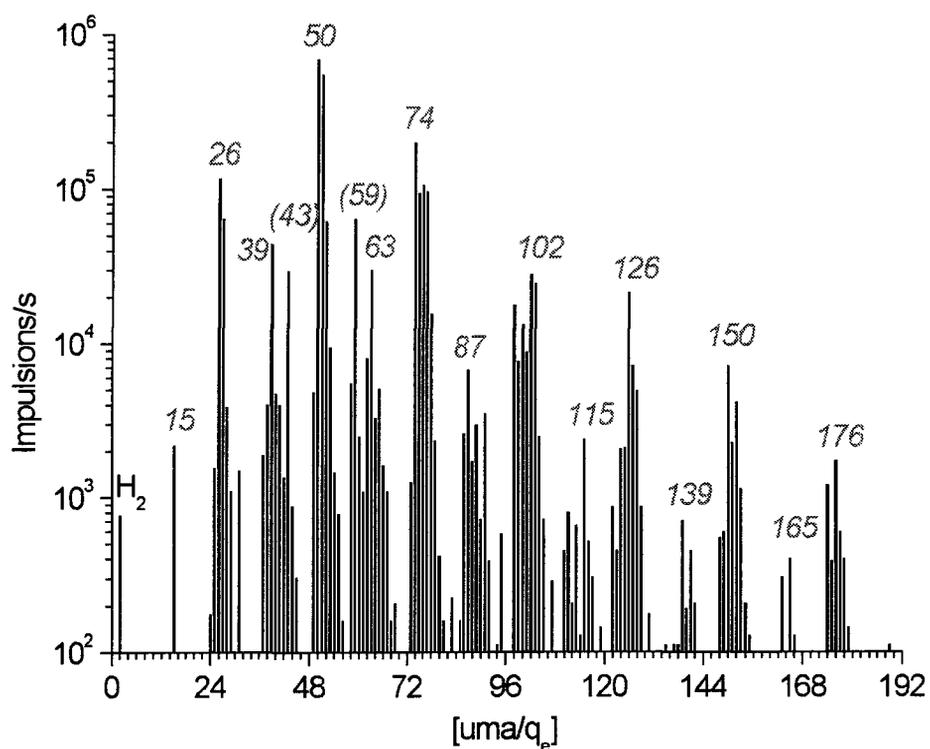


Figure 5.3.8. Spectre des ions positifs en acétylène

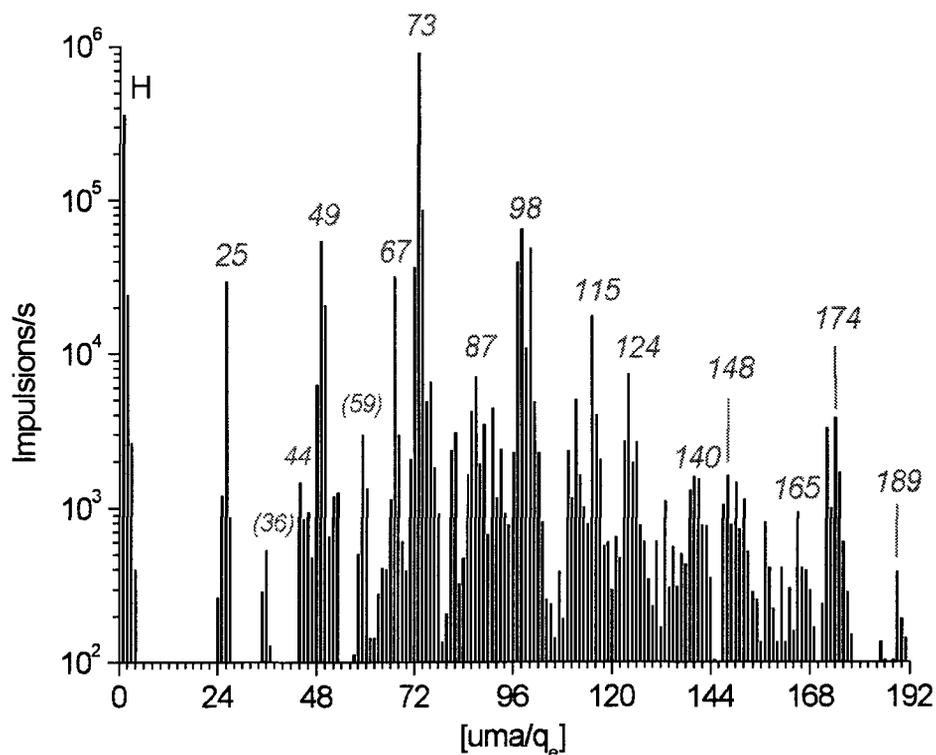


Figure 5.3.9. Spectre des ions négatifs en acétylène

L'hydrogénation de l'ion dominant à l'intérieur de chaque groupe est reportée sur la figure 5.3.10 en fonction du nombre d'atomes de carbone. Avec la même remarque que pour le méthane (c.f. plus haut), on peut remarquer que l'hydrogénation tend vers un rapport de 0.5 à 1 pour les grands nombres d'atomes. Les maximums d'amplitude détectés à l'intérieur des groupes contenant un nombre pair d'atome de carbone plus petits ou égaux à huit sont reliés principalement à un ou deux atomes d'hydrogène sous la forme  $C_nH_{1,2}$ <sup>196</sup>. Ces molécules correspondent à des chaînes linéaires de type polyacétylènes, constituées de liaisons simples et triples successives. L'analyse des ions positifs avec un nombre impair de carbone montre qu'il s'agit aussi de chaînes du même type, additionnées d'une branche  $-CH_x$  ( $x=1,2,3$ )<sup>196</sup>. Les ions négatifs avec un nombre de carbone pair présentent les mêmes caractéristiques, mais ceux avec un nombre de carbone impair dévient de ce comportement: on comparant les deux spectres, on observe notamment des espèces supplémentaires telles que le  $C_5H_7$  à la masse 67 et le  $C_6H_{10}$  à la masse 82.

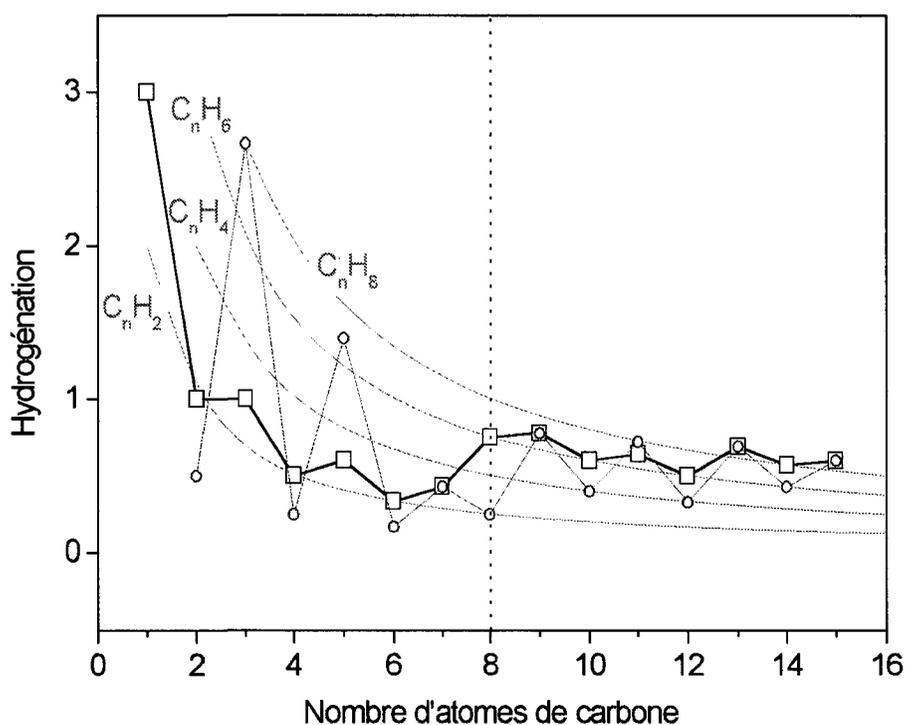


Figure 5.3.10. Evolution de l'hydrogénation des pics maximum en fonction du nombre de carbone pour le spectre des ions positifs (carrés) et des ions négatifs (cercles)

Le changement de l'hydrogénation pour les molécules contenant plus de six atomes de carbone pourrait être interprété par l'apparition de composés aromatiques tels que du benzène, des substitués du benzène<sup>100</sup> ou du toluène.

## 5.3.3. Plasma d'éthylène

Pour étudier comment les liaisons doubles évoluent dans les plasmas contenant des hydrocarbures, nous avons étudié un plasma d'éthylène ( $C_2H_4$ ). Le spectre de masse des espèces les plus abondantes présenté à la figure 5.3.11 montre le spectre du plasma acquis 12 minutes après le début du plasma (0.1 mbar, 8sccm, 40W). Dans ce cas, seule une petite quantité de poudre visible a été observée. Le spectre montre la production d'hydrogène dans le plasma comme dans le cas de l'acétylène et du méthane. L'augmentation des masses 24,25,26 est attribuée à la formation d'acétylène, confirmée par les mesures d'absorption infrarouge présentées sur la figure 5.3.12: les pics d'absorption 729, 1300 et  $3250-3300\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques de l'acétylène. La bande d'absorption mesurée en  $625-630\text{ cm}^{-1}$  pourrait être représentative de terminaisons  $R-(C\equiv C)_2-H$ , (masse  $50=C_4H_2$ ) comme dans le cas du plasma d'acétylène.

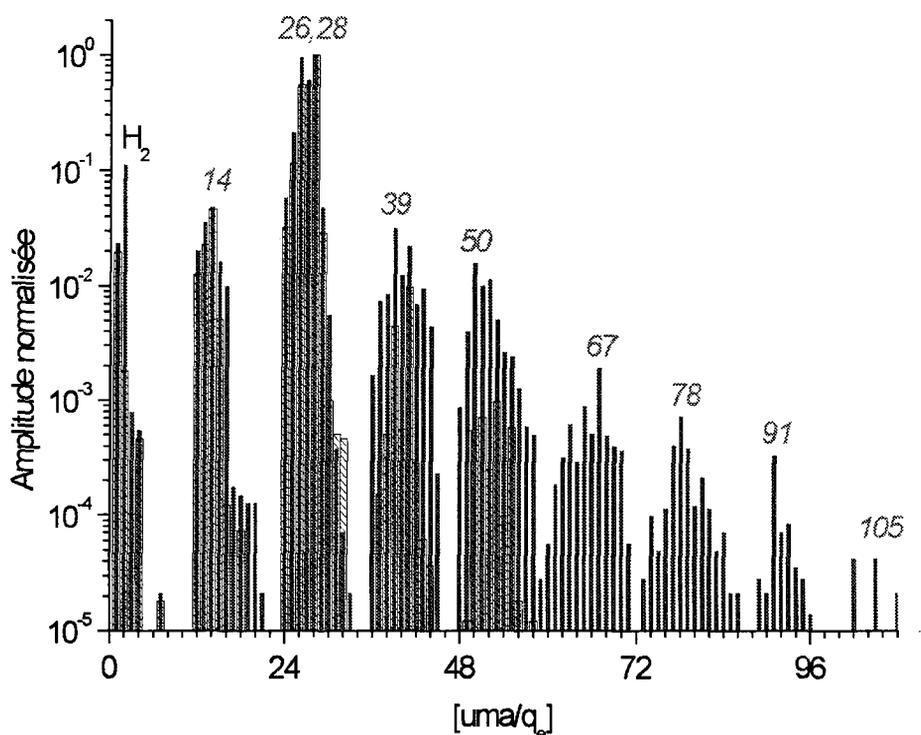


Figure 5.3.11. Spectre normalisé (par rapport à la masse 28) des espèces présentes dans le plasma d'éthylène. Les barres creuses hachurées correspondent au spectre du gaz avant le début du plasma, les barres pleines correspondent au spectre des neutres en présence de plasma

Les masses 39 et 41 peuvent être attribuées à la formation de radicaux de  $C_3H_3$  et  $C_3H_5$ , typiques de nombreux alcènes. En ce sens, l'absorption supplémentaire détectée en 3015-3020  $cm^{-1}$  (C-H stretching) et 630  $cm^{-1}$  pourrait être une indication de composés de type vinylique.

A ce moment, la troisième bande caractéristique du vinylique en 730-665  $cm^{-1}$  pourrait être cachée par l'absorption de l'acétylène à la même longueur d'onde. Pourtant nous n'observons définitivement pas de formation de double liaisons C=C dont la bande caractéristique d'absorption est généralement localisée autour de 1550-1750  $cm^{-1}$ . Le pic d'absorption mesuré en 3015-3020 pourrait donc aussi indiquer la formation de méthane dans le plasma.

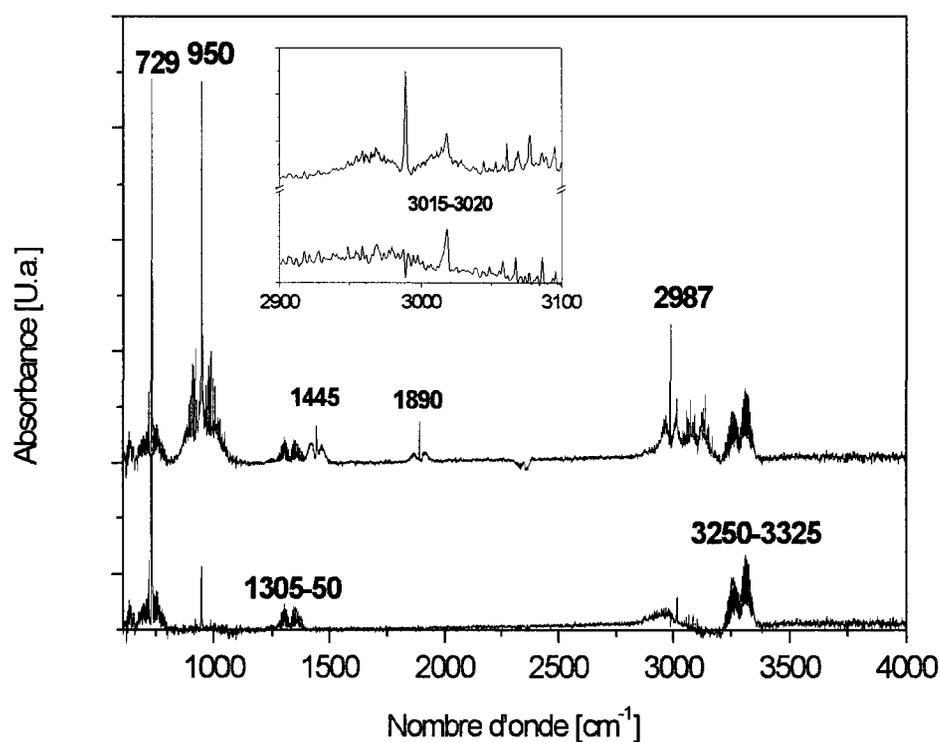


Figure 5.3.12. Spectre d'absorption infrarouge des plasmas d'éthylène. Le spectre inférieur est obtenu par soustraction des bandes d'absorption de l'éthylène. L'encadré montre un agrandissement des deux spectres entre 2900 et 3100  $cm^{-1}$ .

Nous vérifions que la formation d'alcanes est difficile à établir avec la spectrométrie de masse des espèces neutres uniquement, puisque la masse 28 dominante typique de ces espèces coïncide avec le pic de masse principal de l'éthylène. Par contre, la spectroscopie infrarouge permet de vérifier que les espèces produites dans le plasma (à l'exception de l'acétylène et des terminaisons diacétyléniques) ont une structure de type  $sp^3$ , typique d'alcanes, dont l'absorption en 2900-3000  $cm^{-1}$  est représentative.

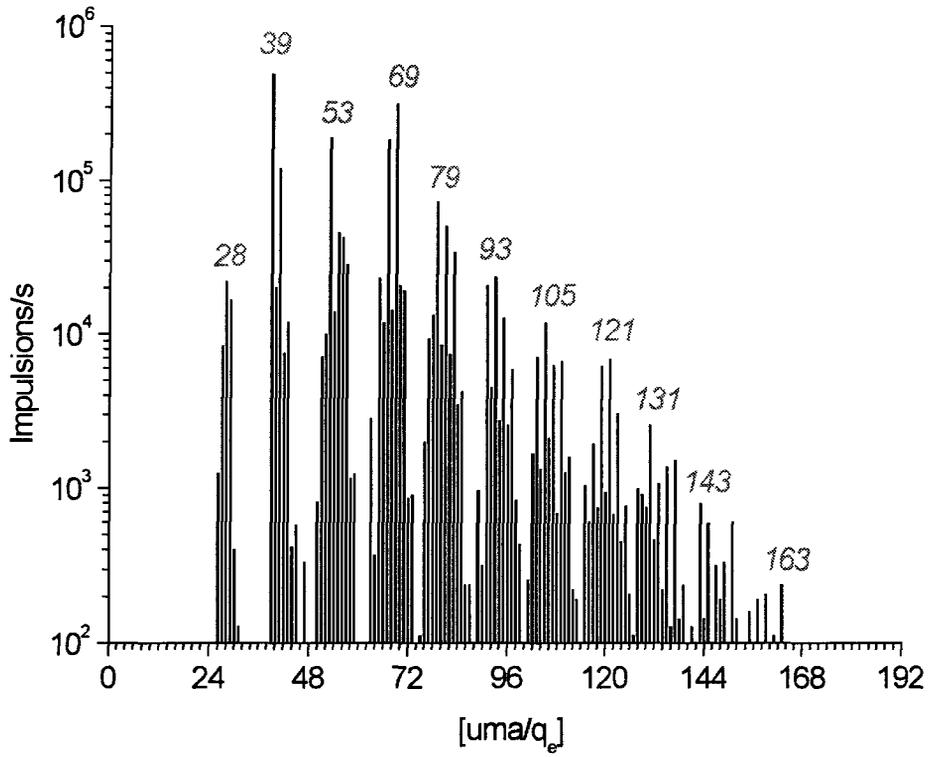


Figure 5.3.13. Spectre des ions positifs en éthylène

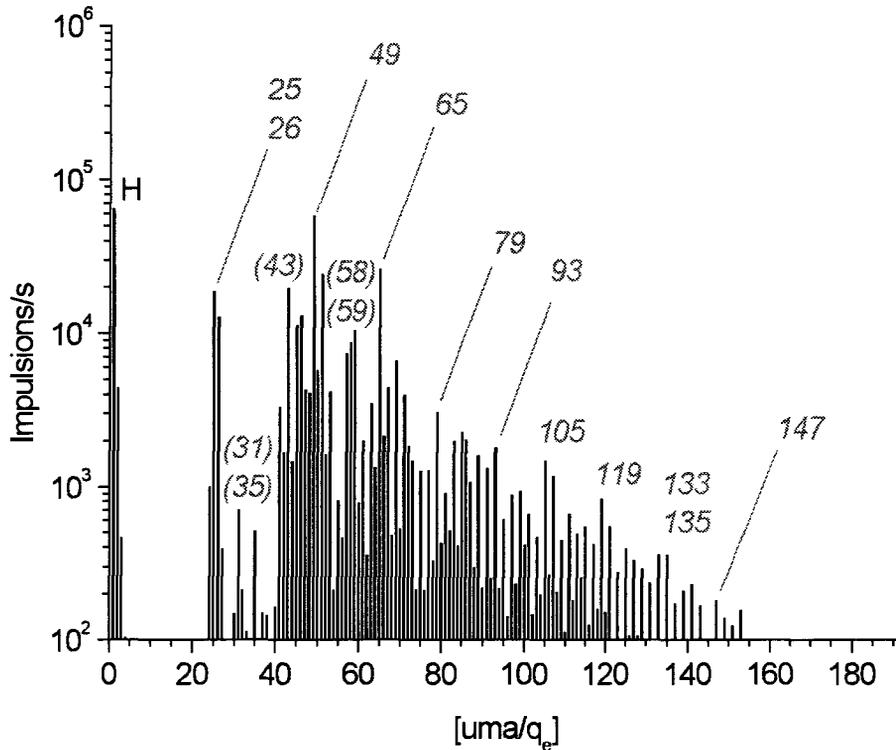


Figure 5.3.14. Spectre des ions négatifs en plasma d'éthylène

Le spectre de masse des ions positifs aussi bien que le spectre des ions négatifs présentés sur les figures 5.3.13 et 5.3.14 sont similaires à ceux du méthane. Les espèces de masse impaires dominent et on observe la différence de deux unités de masse entre les espèces les plus abondantes à l'intérieur de chaque groupe d'ions contenant le même nombre de carbone.

Avec la même remarque que précédemment pour le méthane et l'acétylène, l'hydrogénation présentée sur la figure 5.3.15 tend vers la valeur de 1-1.5. Une augmentation de l'hydrogénation par rapport au cas de l'acétylène est donc mesurée pour les espèces négatives détectées.

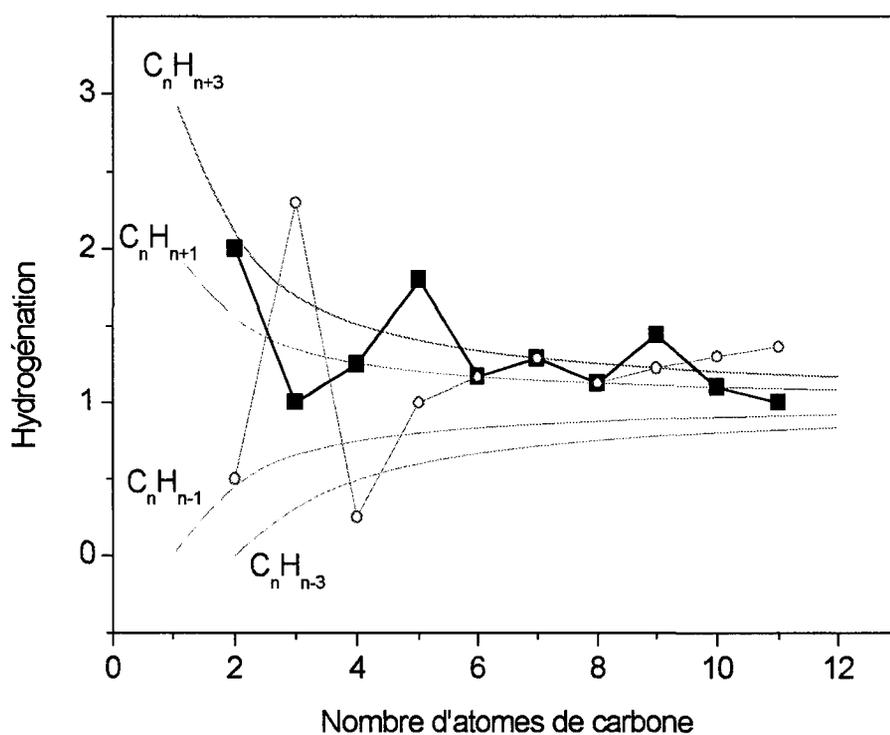


Figure 5.3.15. Evolution de l'hydrogénation des pics maximum en fonction du nombre de carbone pour le spectre des ions positifs (carrés) et des ions négatifs (cercles)

#### 5.3.4. Discussion

La combinaison de la spectrométrie de masse et de l'absorption infrarouge montre ainsi clairement que la production d'acétylène est un des processus les plus importants dans les trois cas examinés. Dans toutes les expériences, nous avons observé la production abondante d'hydrogène moléculaire ( $H_2$ ) et de composés acétyléniques. La production de ceux-ci apparaît favorisée par les réactions de polymérisation dans le plasma. Dans le cas du méthane et de l'éthylène, la production d'acétylène dans les conditions expérimentales utilisées n'est probablement pas suffisante pour influencer fortement la production des ions positifs et négatifs. Dans les plasma d'acétylène, les liaisons triples sont principalement conservées, ce qui impose le nombre pair des espèces dominantes des espèces ioniques tandis que les liaisons doubles dans les plasmas d'éthylène sont brisées à l'intérieur du plasma et n'y jouent qu'un rôle insignifiant dans la chimie. Dans la limite de la sensibilité de la mesure, l'absorption infrarouge confirme qu'il n'y a pas de production de nouveaux composés contenant des doubles liaisons dans tous les cas envisagés. Au contraire, nous avons observé que les plasmas étudiés produisent surtout des composés acétyléniques.

La structure à l'intérieur des particules solides dans les différents plasmas examinés est du type  $sp^3$ . Dans le cas de l'acétylène on n'observe qu'une quantité très limitée de liaisons  $sp^2$  dans les particules. La formation de poudre dans l'acétylène contenant des liaisons triples est forte tandis que les composés à base de liaisons simples et doubles tendent à former une quantité moins importante de poudre, ceci en accord avec de la littérature préexistante<sup>54</sup>. Ceci pourrait partiellement être expliqué par la production d'hydrogène, observée dans chaque cas, qui pourrait prévenir ou retarder la formation des poudres.

La production limitée d'acétylène pourrait être une seconde raison pour expliquer une formation limitée de poudres dans le cas du méthane ou de l'éthylène. Dans chaque cas examiné, l'absence d'ions négatifs du groupe  $CH_X^-$  peut être mentionnée. Cette absence pourrait indiquer que les anions du type  $C_2H_X^-$  sont produits préférentiellement aux anions du type  $CH_X^-$  par attachement électronique<sup>61</sup>.

La formation de larges clusters négatifs pourrait donc procéder par recombinaison d'ions négatifs  $C_2H_x^-$  dans le méthane et les différentes tendances à la formation de poudre dans les gaz étudiés pourraient donc être reliées aux différents taux de réaction menant à la formation des espèces neutres du type  $C_2H_x$  (en particulier  $C_2H_2$ ) et leurs valeurs correspondantes d'attachement électronique. Les espèces de masse impaire sont alors formées par addition de groupes  $CH_x$  sur ces structures.

Nous pourrions donc conclure que la formation d'acétylène et l'attachement électronique à cette molécule conduit à la formation d'ions de haute masse, qui par analogie avec les plasmas de silane, peut déboucher sur la formation de poudres. La production d'acétylène dans le plasma semble aussi importante pour la formation de la poudre que ce qu'elle est supposée être dans le cas de la déposition de couches minces de carbone<sup>197</sup> ou dans les réactions de combustion.

Pour les procédés de combustion, Bockhorn et al<sup>198</sup> (cité par Richter et al<sup>57</sup>) proposent que la probabilité d'une réaction du radical  $C_2H$  ou de l'acétylène avec un site autre que la terminaison de la molécule  $C_{2n}H_2$  augmente avec la longueur de ces chaînes. Le nombre de chaînes secondaires ainsi formées sur la chaîne linéaire primaire augmente avec la masse et permet la formation progressive de structures aromatiques (figure 5.3.16).

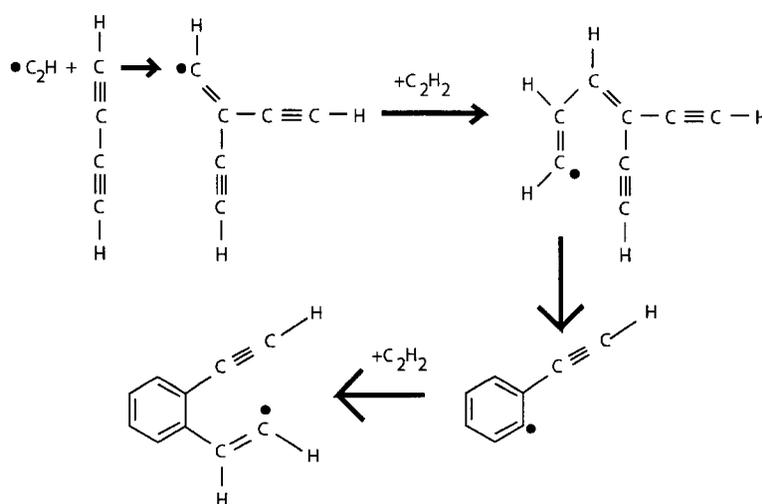


Figure 5.3.16. Schéma de réactions proposé par Bockhorn et al pour la formation d'espèces aromatiques dans les réactions de combustion

La spectrométrie de masse a montré clairement que la chimie des composés ioniques et en particulier leur hydrogénation est reliée à l'hydrogénation du monomère initial. Pourtant, si la bande d'absorption en  $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  est attribuable aux particules, la structure chimique  $\text{sp}^3$  des liaisons dans la poudre formée dans ces plasmas semble essentiellement la même pour le méthane, l'éthylène et l'acétylène utilisés dans cette étude. La difficulté provient de l'interprétation de cette bande d'absorption, dont la résolution et l'amplitude sont limitées par la sensibilité de la mesure. Dans les plasmas de méthane et de l'éthylène, cette bande pourrait en effet être attribuée à l'éthane, aussi produit dans ce type de plasmas.

### 5.3.5. Rôle de l'hydrogène

Nous avons observé que l'hydrogène était produit abondamment dans les plasmas d'hydrocarbures et nous proposons que l'hydrogène ait un rôle inhibiteur pour les réactions de polymérisation dans ces plasmas. En ce sens, nous avons vérifié que la dilution de l'acétylène avec de l'hydrogène limitait la production des ions négatifs de haute masse (Figure 5.3.17). Le spectre a été acquis à haute et basse résolution pour augmenter la sensibilité. Nous observons tout d'abord que sans dilution dans l'hydrogène, la domination des espèces paires est présente même pour des hautes masses ( $\text{C}_{30}\text{H}_x$ ), ce qui confirme les mesures à plus haute résolution qui démontraient la persistance des triples liaisons dans le plasma et la polymérisation par les espèces  $\text{C}_2\text{H}_x$ . Nous observons ensuite que pour une même modulation de la puissance du plasma, la dilution de l'acétylène dans de l'hydrogène a réduit l'amplitude des hautes masses détectées ainsi que le rapport des amplitudes des pics  $\text{C}_6\text{H}_x/\text{C}_4\text{H}_y$ . Si les ions négatifs sont supposés être des précurseurs de particules dans les plasmas d'acétylène, ceci peut être une bonne indication que l'hydrogène est un inhibiteur de réactions polymérisantes menant à la formation d'ions négatifs de haute masse.

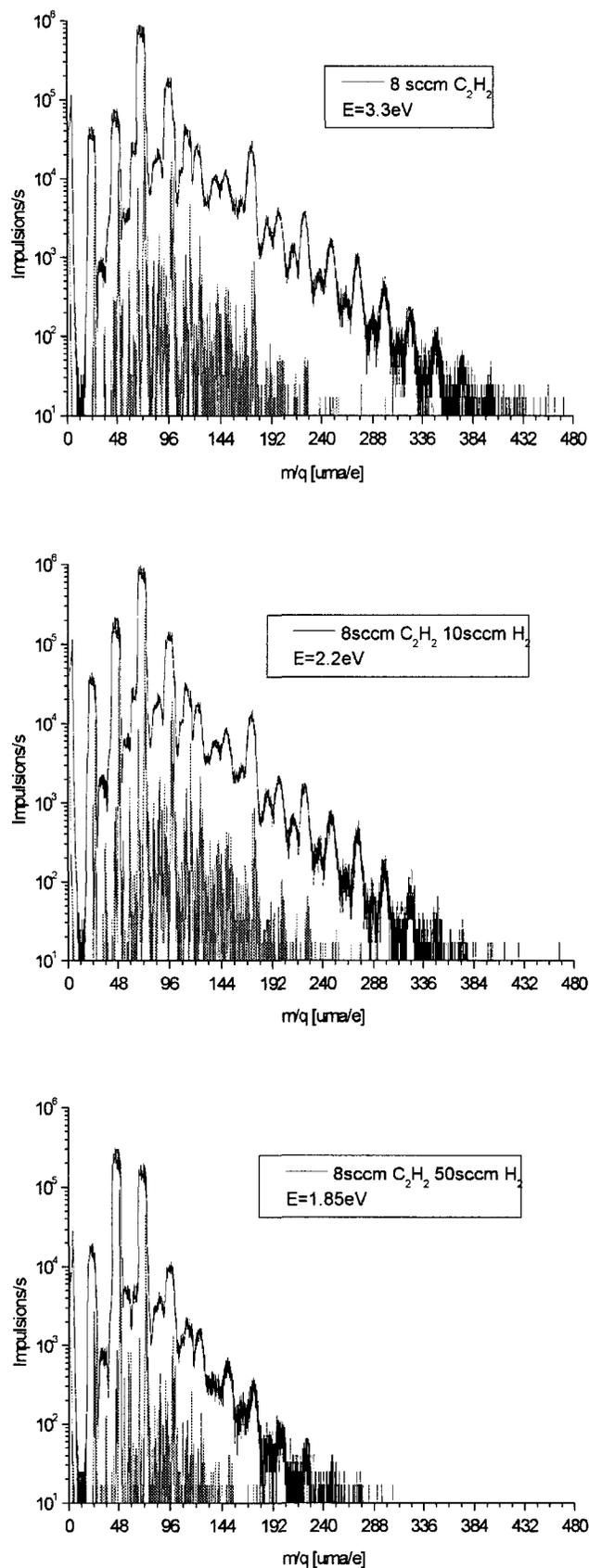


Figure 5.3.17. Spectre des ions négatifs en plasma modulé de  $C_2H_2$  (8sccm) +  $H_2$  (50sccm) à 1.5W, 0.1 mbar,  $T_{on} = 60\mu\text{s}$  /  $T_{off} = 940\mu\text{s}$ , tension d'extraction de 6V

## 5.4. L'origine hétérogène des particules

### 5.4.1. Effet de la répétition des expériences dans un plasma de méthane

La poudre observée dans les plasmas peut provenir de réactions chimiques et de polymérisation dans le plasma, mais aussi par érosion du matériel de la surface des électrodes par le plasma. Les phénomènes hétérogènes sont importants puisque les espèces érodées et recyclées dans le plasma peuvent alors agir comme des noyaux de nucléation pour la formation de particules dans le plasma. Nous avons vérifié l'existence de tels effets. Au cours d'une expérience de plasma de méthane à basse pression, nous avons vérifié que des particules étaient détectées de plus en plus rapidement après le début du plasma au fur et à mesure que les expériences étaient répétées sans nettoyage intermédiaire des électrodes. La figure 5.4.1 présente ainsi le coefficient d'extinction mesuré par la méthode de la cavité Ring Down au cours d'expériences successives

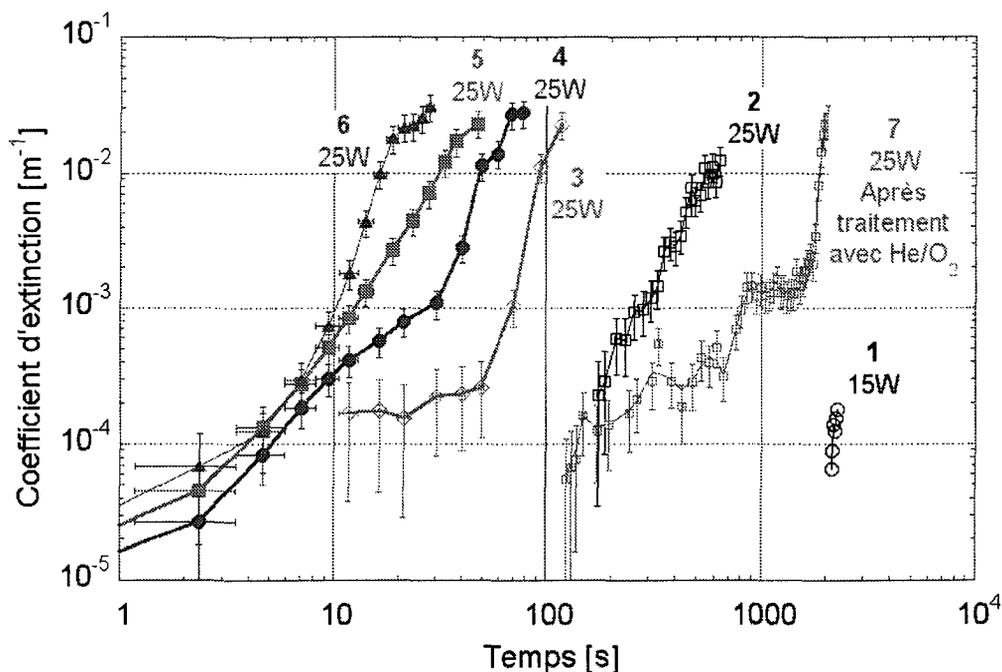


Figure 5.4.1. Evolution temporelle du coefficient d'extinction mesuré 3mm au-dessus de l'électrode inférieure connectée à la terre, pour des expériences répétitives en méthane. La première expérience est réalisée à 15W, les suivantes à 25W

Une première expérience a été menée à 15W, sans détection de poudre pendant plus de 2000 secondes et les expériences suivantes ont été menées à 25W pour augmenter la quantité de particules. Nous avons ensuite vérifié qu'après un traitement des surfaces avec un plasma d'oxygène/hélium, la formation de la poudre était repoussée et ralentie, sans que le dépôt de carbone soit pourtant totalement éliminé des surfaces.

Nous avons vérifié que l'effet de contamination pouvait aussi être significatif à plus haute pression. La figure 5.4.2 présente l'évolution du coefficient d'extinction mesuré par la méthode de la cavité Ring Down lors d'expériences successives en méthane, à pression de 0.8 mbar, sans nettoyage intermédiaire

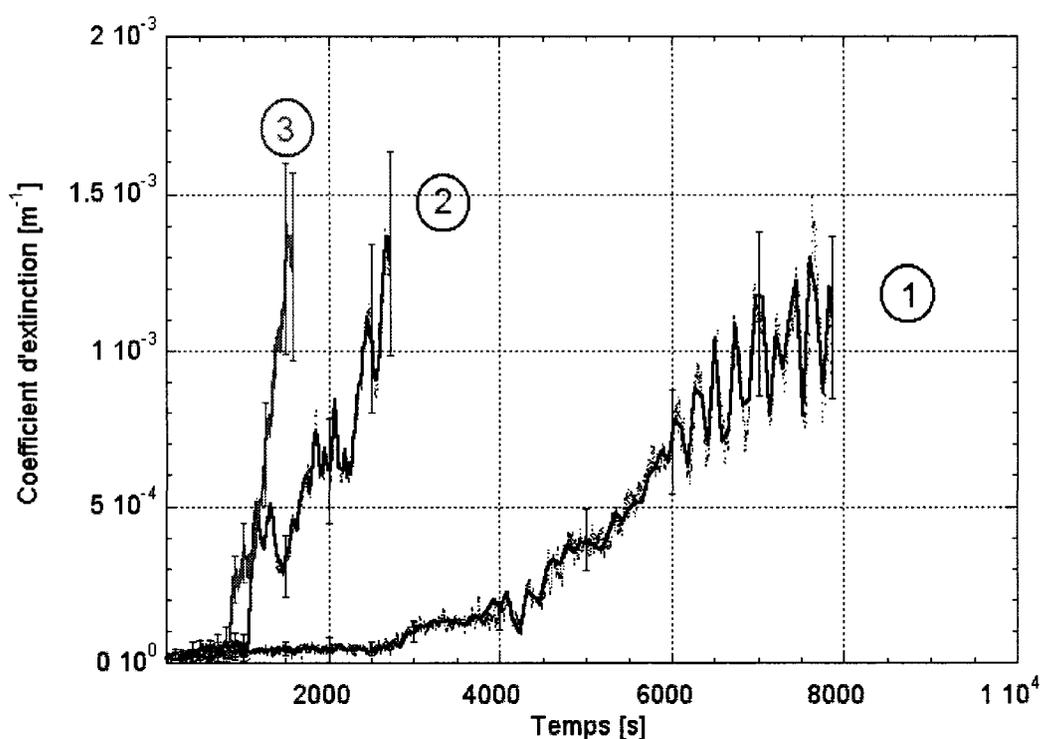


Figure 5.4.2. Evolution du coefficient d'extinction mesuré par la méthode de la cavité Ring Down dans un plasma RF de méthane à 0.8 mbar (23sccm, 50W), 9mm au-dessus de l'électrode connectée à la terre. Expériences successives (première expérience avec électrodes préalablement traitées au moyen d'un plasma d'oxygène et d'hélium)

La mesure de l'absorption infrarouge par les poudres pour ces trois expériences successives (Figure 5.4.3) montre que cette augmentation du coefficient d'extinction correspond en fait à une augmentation de l'extinction due à la diffusion par les particules (Figure 5.4.4), visible sur le spectre infrarouge par la déviation de l'absorbance pour les grands nombres d'onde.

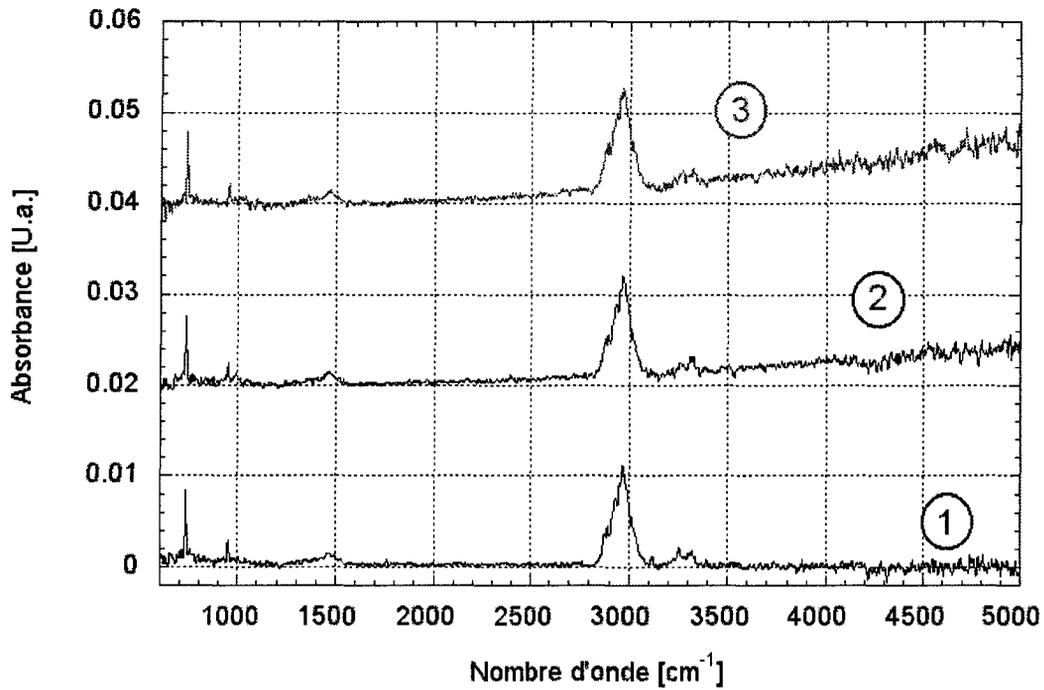


Figure 5.4.3. Variation du spectre d'absorption mesuré 26 minutes (1560s) après le début du plasma dans les mêmes conditions que sur les graphes précédents.

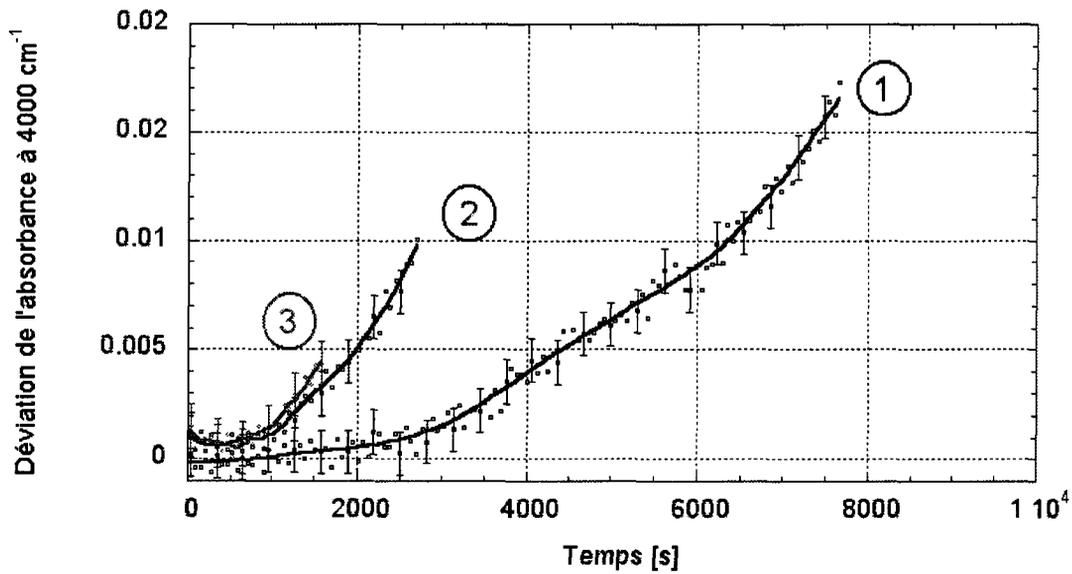


Figure 5.4.4. Déviation mesurée par infrarouge de l'absorbance à 4000 cm<sup>-1</sup> en fonction du temps.

Par contre, pour un même temps après le début du plasma (26 minutes), on observe sur la figure 5.4.4 que l'absorption éventuellement due aux poudres de  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  ou de  $1300$  à  $1500\text{ cm}^{-1}$  est la même pour les trois expériences. L'augmentation de la déviation de l'absorption pour les grands nombres d'onde correspond donc essentiellement dans ce cas à une augmentation de la taille des particules. Il a été également montré que les particules mesurées dans le plasma de méthane sont essentiellement non sphériques. Nous en concluons que la déviation de l'absorption mesurée par infrarouge pour le plasma de méthane pourrait correspondre à des écailles de grande taille, tels que décrits sur la figure 5.2.12.

A ce point, il est intéressant de comparer ces spectres avec le spectre d'absorption des espèces produites dans un plasma d'acétylène, présenté sur la figure 5.4.5 pour différentes puissances. Nous avons observé pour ce plasma une production rapide et abondante de particules sphériques de carbone amorphe (chapitres précédents). La comparaison des spectres montre qu'en présence de ces particules, de l'absorption supplémentaire sous la forme d'un épaulement est visible en  $2925\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la structure  $\text{sp}^3$  du matériau des particules. L'absence de cette bande d'absorption pour le plasma de méthane confirme la production limitée de telles particules en méthane.

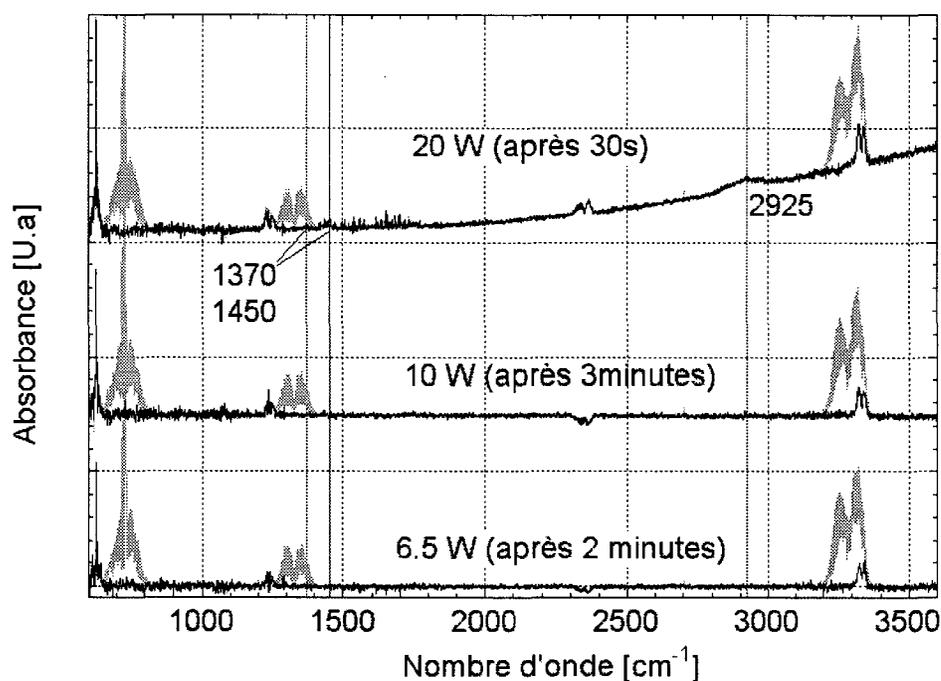


Figure 5.4.5. Spectre infrarouge d'un plasma d'acétylène à 0.1 mbar, 8scm, en fonction de la puissance. Le spectre après soustraction de la contribution de l'acétylène est représenté par la ligne foncée.

## 5.4.2. Effet de la répétition des expériences pour un plasma d'acétylène

Il est intéressant de regarder si le nettoyage a alors une influence sur la production de particules dans de tels plasmas ou si la production de poudre ne dépend pas de l'état de la surface des électrodes et provient uniquement de réactions chimiques. Nous avons vérifié (Figure 5.4.6), à une échelle de temps plus courte (100s au lieu de 1000s), que la répétition des expériences pouvait mener, comme dans le méthane, à une accélération de la formation de la poudre.

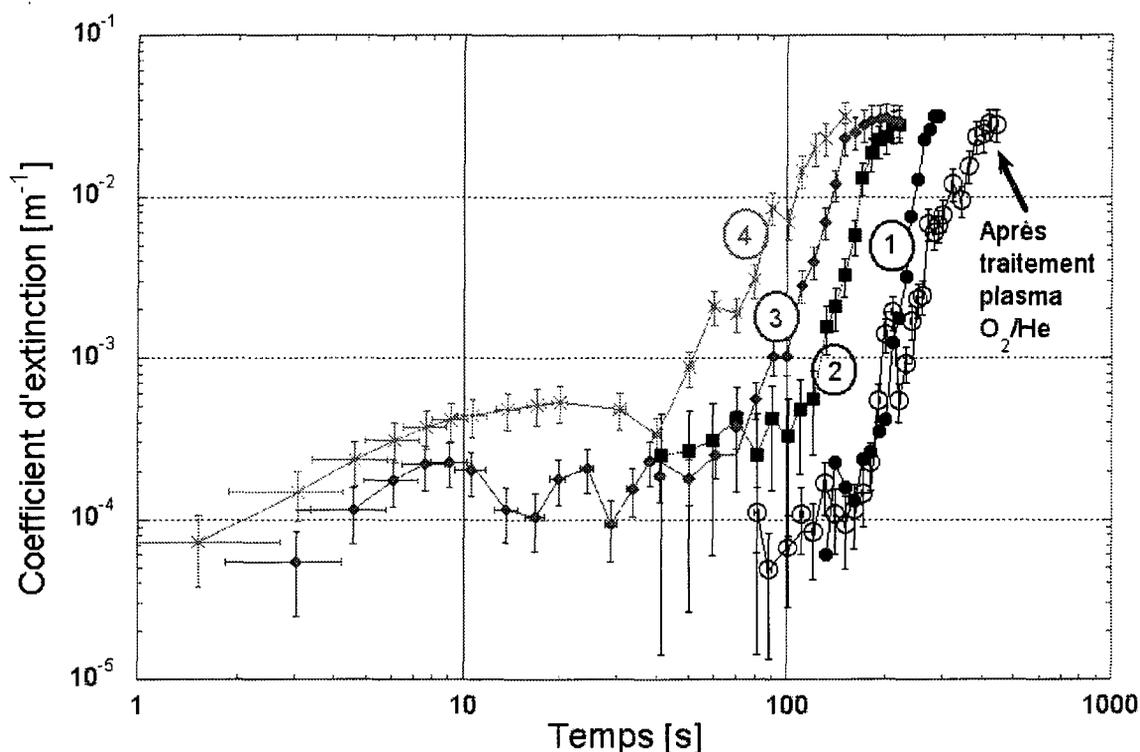


Figure 5.4.6. Expériences successives en acétylène, sans nettoyage intermédiaire, à 25W, 8sccm et 0.1 mbar. Le coefficient d'extinction est mesuré 5mm au-dessus de l'électrode inférieure connectée à la terre.

Pour les conditions expérimentales explorées, le carbone déposé sur les électrodes au cours des expériences peut donc largement contribuer à la présence de particules dans le plasma. Le phénomène de recyclage n'est donc pas négligeable dans l'étude de la production et de la composition de la poudre dans les plasmas RF de méthane et d'acétylène.

### 5.4.3. Effet du traitement des surfaces avec un plasma d'oxygène/hélium.

Nous avons vérifié que le plasma d'oxygène/hélium utilisé pour le traitement des électrodes<sup>169</sup> réagit principalement avec le dépôt de carbone par une réaction d'oxydation/combustion. La figure 5.4.7 présente les espèces détectées par absorption infrarouge et par spectroscopie de masse dans un plasma de traitement d'oxygène/hélium appliqué à un dépôt de carbone produit par un plasma de méthane.

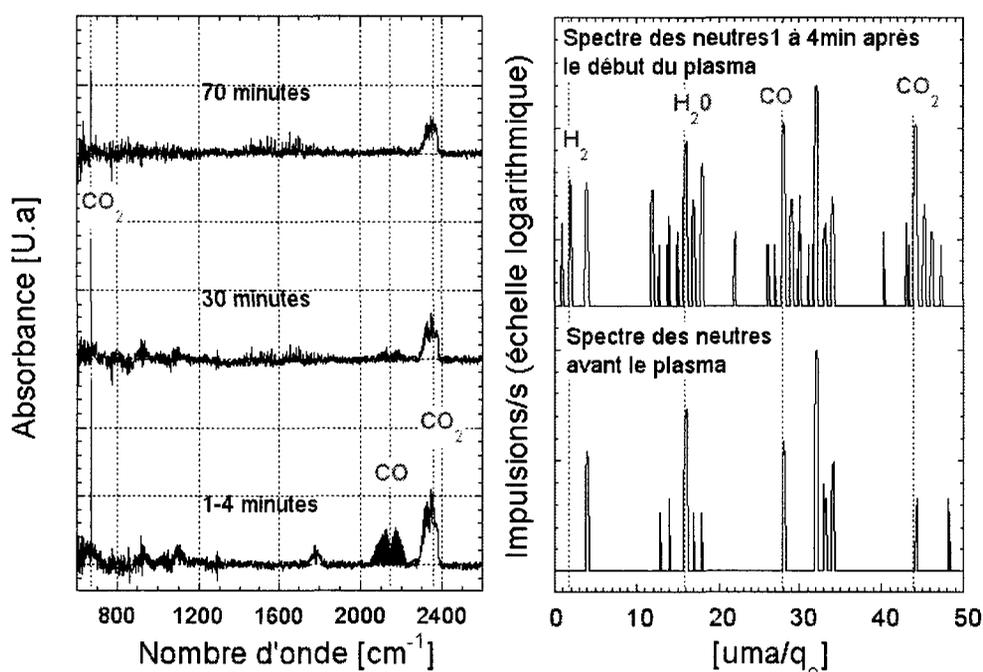


Figure 5.4.7. Spectre d'absorption infrarouge d'un plasma d'oxygène/hélium utilisé pour le traitement des électrodes mesuré 3, 30 et 70 minutes après le début du plasma, et spectre de masse mesuré de 1 à 4 minutes après le début du traitement plasma avec oxygène et hélium.

Les espèces dégagées par le plasma sont essentiellement du monoxyde de carbone (bande de vibration de 2100 à 2200 cm<sup>-1</sup>) et du gaz carbonique (pic à ~660 et bande à 2350 cm<sup>-1</sup>). La spectrométrie de masse montre que le dégagement de monoxyde de carbone est associé à un dégagement d'eau (masse 18) et d'hydrogène (masse 2). La production de ces espèces est attribuée à la réaction de l'oxygène avec des radicaux CH<sub>x</sub> à la surface des électrodes et des parois de la chambre à vide.



La quantité de CO et de CO<sub>2</sub> dégagée lors du plasma est progressivement réduite au cours du temps, (Figure 5.4.2), ce que nous attribuons à la disparition progressive des espèces réactives à la surface des couches déposées sur les électrodes et les parois du réacteur.

#### 5.4.4. Effet du traitement de surface sur un plasma d'oxygène et hexaméthylsiloxane

Nous nous sommes intéressés à étudier l'éventuel effet de surface lié à la répétition des expériences en plasma d'oxygène, d'hélium et d'HMDSO. Une réaction d'oxydation de ces radicaux déposés en surface a déjà été mise en évidence<sup>62</sup>. La figure 5.4.8 présente l'amplitude de la lumière diffusée par les particules ainsi que le coefficient d'extinction, mesurés au cours du temps pour trois expériences successives dans des conditions identiques (10 sccm HMDSO, 10 sccm O<sub>2</sub>, 10 sccm He, 40W, 0.1 mbar) avec un traitement préliminaire par un plasma d'oxygène de la surface des électrodes. Pour une même hauteur d'observation de la lumière diffusée, le temps d'apparition des particules passe ainsi successivement de 200 à 40 puis 30 secondes avec la répétition des expériences. Nous vérifions donc que comme pour les plasmas de méthane, le traitement de la surface avec un plasma d'oxygène retarde la formation de particules. Les espèces arrachées de la surface du dépôt par ce plasma pourraient donc contribuer de façon non négligeable à la formation de celles-ci.

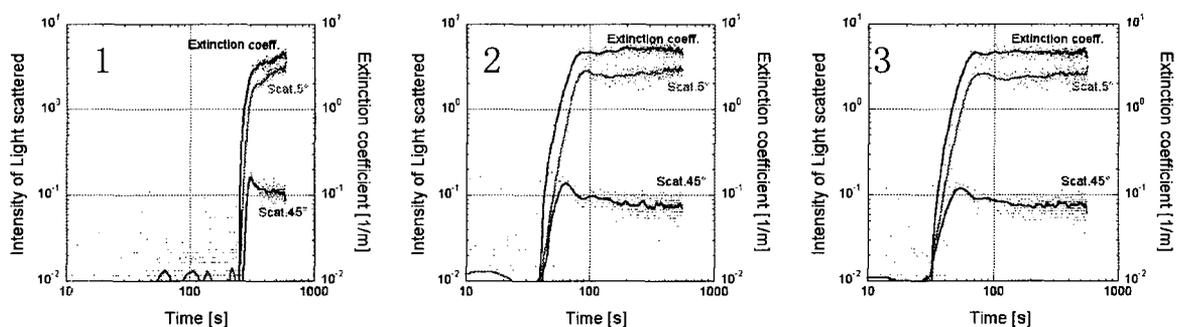


Figure 5.4.8. Evolution temporelle de la lumière diffusée à 5 et 45 degrés par les particules avec la répétition d'un plasma d'HMDSO (10 sccm), d'oxygène (10 sccm) et d'hélium (10 sccm), 40W, 0.1 mbar et évolution temporelle du coefficient d'extinction.

## 5.5. Changements du plasma en présence de poudre

### 5.5.1. Variation de la puissance transmise

Nous avons essayé de corrélérer d'éventuels changements sur les propriétés du plasma de méthane avec la présence de particules. Des effets électriques ont déjà été démontrés<sup>169-172,188</sup> et proposés pour la détection des particules dans leur stade préliminaire de formation<sup>199</sup>, tandis que Géraud-Grenier et al ont pu corrélérer des changements électriques dans un plasma de méthane avec la variation de la distribution spatiale de particules visibles par illumination.

Toutes les mesures du paragraphe ont été effectuées dans les mêmes conditions de plasma, 0.1 mbar, 1.5sccm, 35W, avec des électrodes systématiquement traitées avec un plasma d'oxygène/hélium auparavant. L'électrode supérieure est connectée à la puissance RF, l'électrode inférieure à la terre. Les mesures correspondantes pour l'observation des particules ont été présentées précédemment. En travaillant avec un réglage fixe de la boîte d'accord, nous avons aussi observé des changements sur la puissance transmise à l'ensemble réacteur (électrodes) + plasma au cours de la décharge.

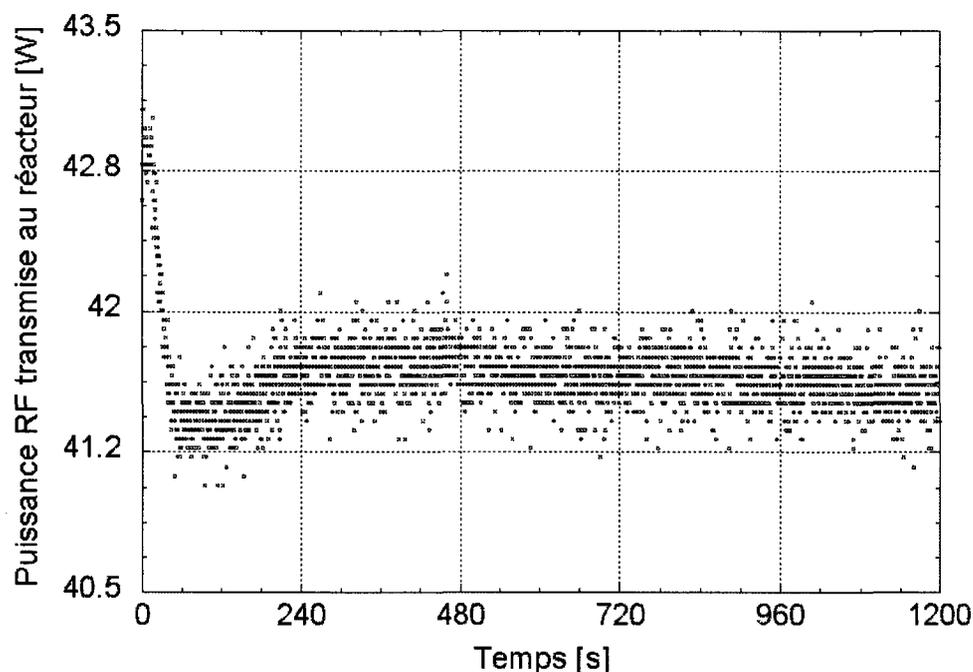


Figure 5.5.1. Mesure de la puissance transmise (Puissance délivrée - Puissance réfléchie) pour un plasma de méthane à 0.1 mbar, 1.5sccm, 35W

Le changement le plus important dans les conditions expérimentales étudiées a été observé pendant les 60 premières secondes du plasma (Figure 5.5.1) en absence de particules visibles par illumination avec un faisceau laser. Une augmentation simultanée du coefficient d'extinction a été mesurée par la méthode de la cavité Ring Down (Figure 5.2.1), qui pourrait être due à des particules de petite taille ou à des précurseurs non observables par illumination laser.

Nous proposons que cette variation puisse aussi provenir du changement de la composition du plasma. L'évolution temporelle du méthane et des principales espèces produites dans ce plasma a été mesurée par spectrométrie de masse (Figure 5.5.2). Durant les premières 60 secondes, plus de 50% du méthane est transformé en hydrogène, acétylène, éthane et éthylène. Le plasma initial de méthane initial devient donc assez rapidement un plasma de méthane fortement dilué en hydrogène, dont les propriétés électriques pourraient être différentes.

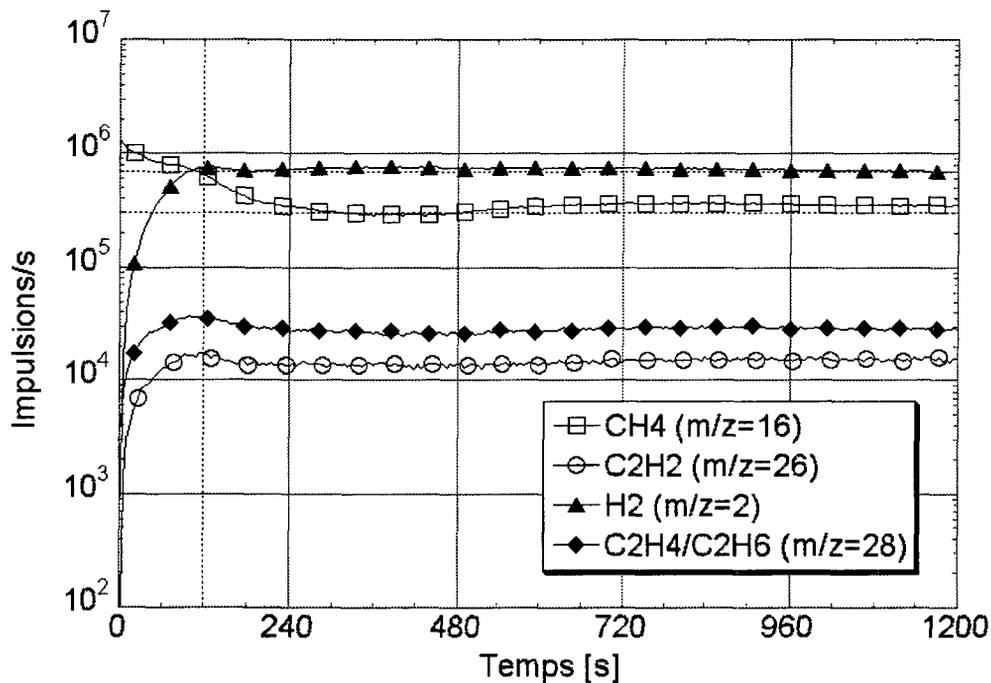


Figure 5.5.2. Production d'hydrogène, d'acétylène, d'éthylène et/ou d'éthane au cours du temps dans le plasma, étudiée par spectrométrie de masse dans un plasma

### 5.5.2. Changements de la composition des ions

Il a déjà été observé que le coefficient d'extinction mesuré par la méthode de la cavité Ring Down pour un plasma de méthane dépendait largement de l'état des surfaces du réacteur. Celles-ci ont alors été volontairement soumises à une série de plasmas de méthane pour les recouvrir d'un film de carbone. Nous avons ensuite vérifié qu'en modulant la puissance du plasma, l'amplitude du coefficient d'extinction attribuée au matériel recyclé de la surface vers le plasma pouvait être maintenue à un niveau constant (Figure 5.5.3).

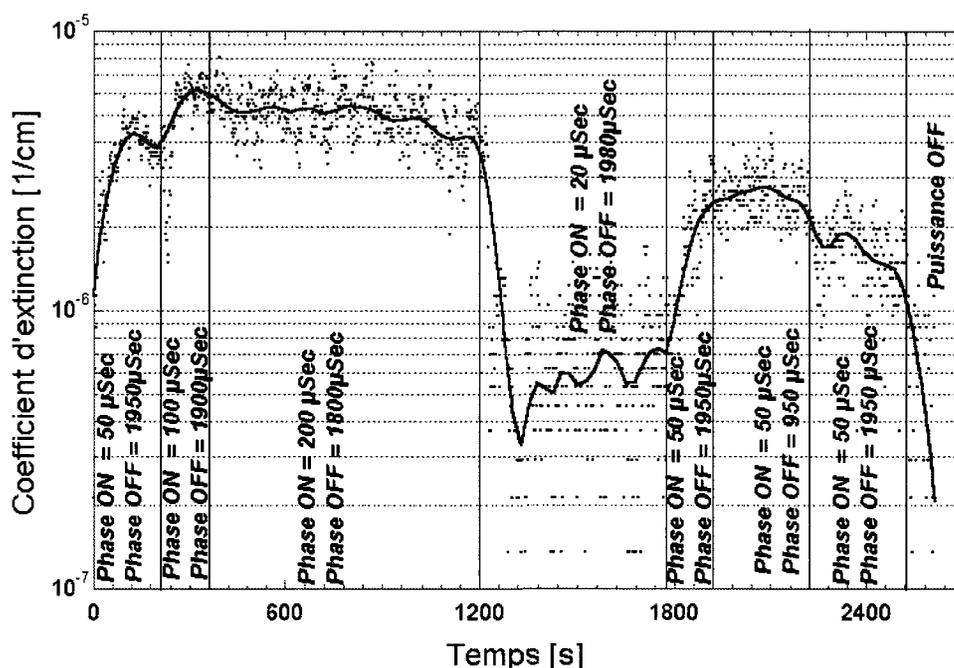


Figure 5.5.3. Variation du coefficient d'extinction avec la modulation de la puissance dans un plasma de méthane à 0.1 mbar, mesuré 5mm au-dessus de l'électrode connectée à la terre. Avec un dépôt préexistant (contamination) de carbone sur les électrodes et une puissance de 20W pendant la phase ON.

La figure 5.5.5 présente le spectre de masse des ions acquis lorsque la puissance est modulée (idem,  $P_{on} \approx 25W$ ,  $T_{on} = 50\mu s$ ,  $T_{off} = 1950\mu s$ ). Pour le plasma modulé, deux maximums (2.4 et 24.3eV) d'énergie pour les ions ont été détectés et les spectres de masse correspondants sont représentés. La figure 5.5.4 présente les spectres des ions mesurés pour un plasma continu (8 sccm, 0.1 mbar,  $\sim 25W$ ), pour lequel le coefficient d'extinction mesuré par cavité Ring Down était saturé.

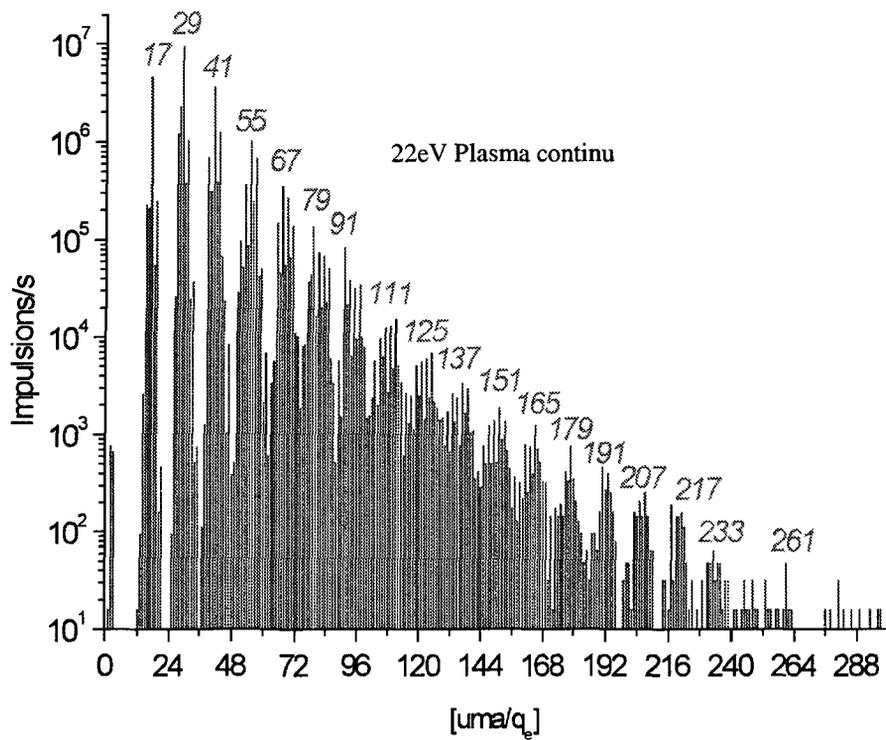


Figure 5.5.4. Spectre de masse des ions pour un plasma de méthane poudreux continu (8 sccm, 0.1 mbar, ~25W)

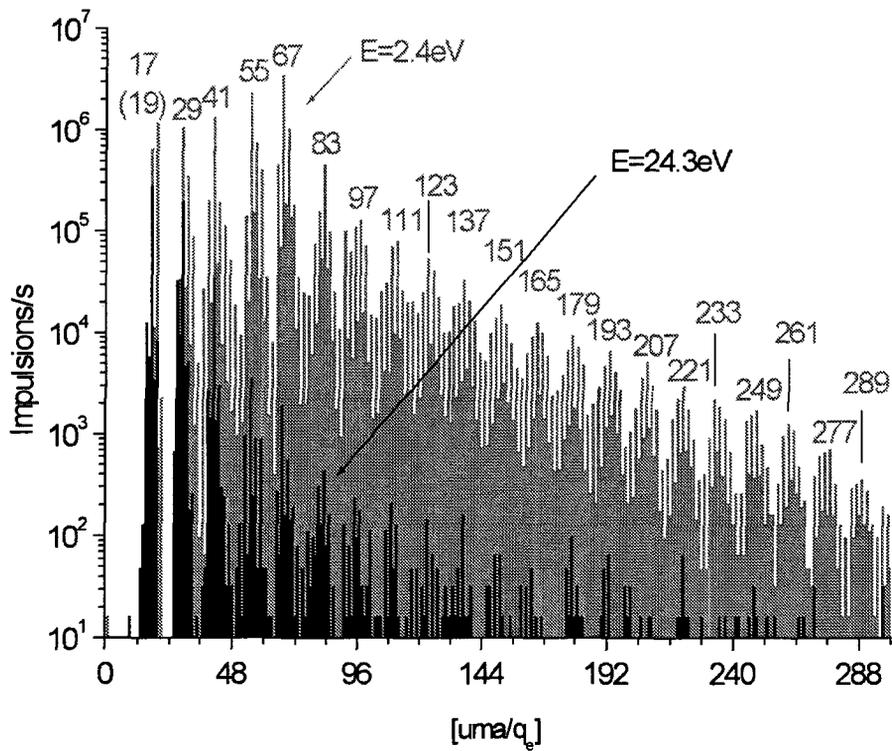


Figure 5.5.5. Spectre de masse des ions positifs dans un plasma de méthane poudreux continu et modulé

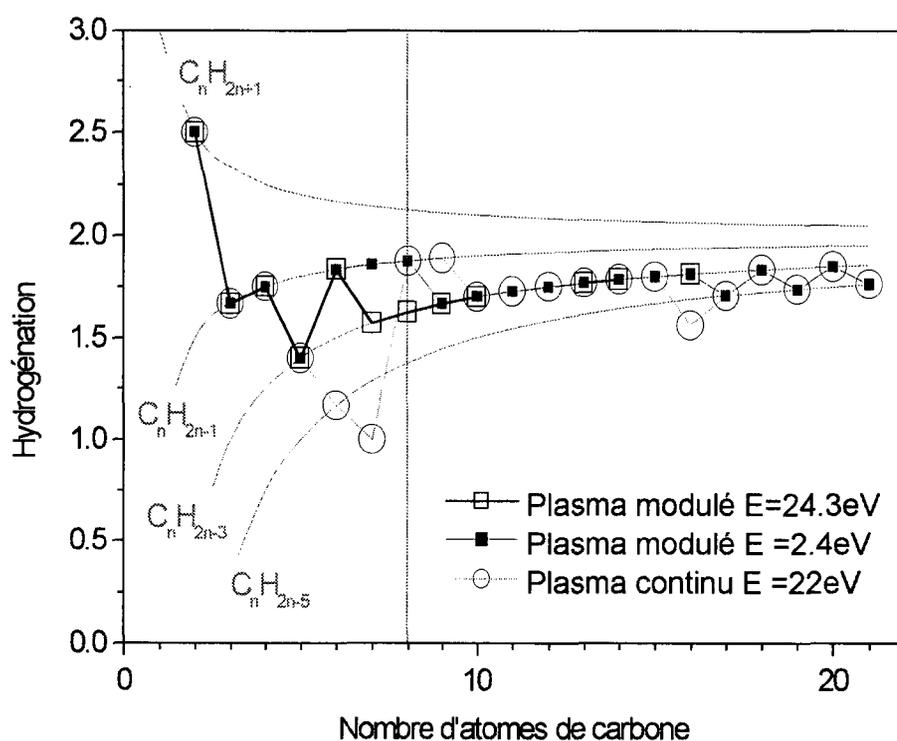


Figure 5.5.6. Hydrogénation des maximums d'amplitude pour les ions positifs en fonction du nombre d'atomes de carbone pour un plasma modulé en puissance et pour un plasma sans modulation, poudreux.

Dans le plasma poudreux et dans le plasma modulé, l'hydrogénation des maximums d'amplitude sur le spectre de masse est identique pour les ions dominants contenant moins de 6 atomes de carbone. L'augmentation du coefficient d'extinction n'est donc pas associée à des changements importants sur la composition des espèces formées dans le plasma, à l'exception de l'augmentation d'amplitude des masses 91 ( $C_7H_7$ ) et 79 ( $C_6H_7$ ). Ceci pourrait être une indication indirecte de structures aromatiques associées à l'augmentation du coefficient d'extinction. La formation progressive d'espèces aromatiques dans la décharge a déjà été proposée pour la croissance des précurseurs de particules dans le plasma.

## 5.6. Conclusions pour les plasmas d'hydrocarbures

Les particules contaminantes dans les plasmas RF d'hydrocarbures peuvent provenir de deux sources différentes, soit la délamination et l'érosion des couches déposées, soit la formation de ions négatifs en phase gazeuse et leur piégeage dans le plasma.

Par spectrométrie de masse des espèces produites dans le plasma, nous avons montré que les ions négatifs de la forme  $C_{2n}H_x^-$  pouvaient être des précurseurs possibles pour la formation de particules par voie gazeuse. Le seuil d'énergie des électrons pour les réactions d'attachement dissociatif sur l'acétylène,  $C_2H_2 + e^- \Rightarrow C_2H^- + H$  (2.8eV) et  $C_2H_2 + e^- \Rightarrow C_2H + H^-$  (~7eV), plus bas que le seuil pour les réactions d'ionisation  $C_2H_2 + e^- \Rightarrow C_2H_2^+ + 2e^-$  (11.4eV), pourrait expliquer que la production de ions négatifs dans ce type de décharge RF soit favorisée. L'absorption infrarouge a montré que la structure des espèces formées dans le plasma correspondait à des triples liaisons et nous a permis de vérifier l'absence de chaînes de doubles liaisons. Seule la combinaison des deux mesures permet d'identifier avec certitude la structure des principales espèces formées dans le plasma. La production d'espèces acétyléniques apparaît donc comme une clé pour la formation de particules dans les plasmas contenant des hydrocarbures. Cette même clé a également été suggérée pour la formation de diamant<sup>200</sup>.

Le changement de l'hydrogénation pour les hautes masses détectées par spectrométrie de masse dans ce type de plasma nous indique la formation d'espèces aromatiques plutôt que la formation de longues chaînes acétyléniques. La formation progressive d'espèces poly-aromatiques a notamment été invoquée dans les procédés de combustion<sup>198</sup> pour expliquer la formation de particules et nous proposons qu'un même mécanisme soit à l'origine des particules observées dans les plasma d'acétylène, d'éthylène et de méthane étudiés.

La production de particules issues de l'érosion et de la délamination de la couche déposée peut cependant être plus importants que la production de particules par voie chimique. L'observation de la structure des particules nous montre clairement l'existence de deux classes de particules, sphériques et amorphes, ou de forme et de structure aléatoire, éventuellement graphitique. L'absorption infrarouge nous permet de relier une structure amorphe ( $sp^3$ ) aux particules formées par voie chimique dans le plasma.

## 6. Conclusions générales

Pour la première fois, l'absorption infrarouge par transformée de Fourier in-situ et la spectroscopie d'absorption par cavité laser (CRDS) ont été utilisées simultanément pour observer la formation de particules dans un plasma poudreux de silane. La détection de ces particules et le contrôle de leur structure prend de plus en plus d'importance, particulièrement quand elles sont de taille inférieure ou égale à une dizaine de microns. L'observation du coefficient d'extinction mesuré par la méthode de la cavité Ring Down ainsi que l'observation du spectre d'absorption infrarouge ont mis en évidence la production d'espèces absorbantes dès les premières secondes de ce plasma. Les bandes d'absorption des liaisons SiH de type stretching caractéristiques des particules de taille supérieure (de 30 à 150nm) ne sont pas observées pour ces espèces, alors que des liaisons de type  $(\text{SiH}_2)_n$  sont observées. L'éventuelle cristallinité de ces précurseurs, proposée pour expliquer certains aspects de la formation du silicium polycristallin semble donc doublement contredite par la non-observation des liaisons SiH typiques de plans cristallins ou par l'observation simultanée de l'augmentation des liaisons  $(\text{SiH}_2)_n$  de type bending durant ces mêmes premières secondes.

Les mesures du spectre de diffusion inélastique de la lumière par les particules ont confirmé la présence d'une bande de luminescence pour les particules en suspension dans le plasma, qui pourrait être caractéristique de structures nanocristallines de 2 à 3nm. Nous avons montré que cette bande de luminescence doit être distinguée d'un rayonnement d'incandescence du à l'échauffement des particules par le faisceau laser incident, attribué précédemment vraisemblablement à tort à un phénomène de photoluminescence. Les expériences menées dans le cadre de cette thèse confortent l'hypothèse que les nano-cristaux observés pour les particules formées dans un plasma de silane pur sont formés pendant la phase d'agglomération des particules plutôt que par des précurseurs cristallins<sup>27</sup>.

Par contre, et pour la première fois, il a pu être observé in-situ par absorption infrarouge que la structure des particules formées dans un plasma de silane peut être partiellement contrôlée par les conditions de flux utilisées. En particulier, les structures formées dans un plasma de silane fortement dilué en argon sont proches d'une structure microcristalline. Plusieurs auteurs ont mis récemment en évidence l'intérêt de la déposition de couches minces de silicium amorphe incorporant des particules cristallines de taille inférieure à une dizaine de nanomètres et par absorption infrarouge in situ, et nous avons montré qu'il est possible de contrôler partiellement la structure de telles particules. La méthode utilisée ne permet cependant pas de déterminer la taille des particules en dessous de 25 à 30 nanomètres.

Pour la première fois, nous avons mis en évidence un **effet de recyclage du matériau** déposé qui peut influencer la croissance des particules. Cet effet peut être rapproché avec les expériences d'Anderson et al<sup>201</sup>, lesquels ont proposé que le recyclage de molécules de la surface, éjectées par le bombardement ionique, puisse aussi être à l'origine des ions négatifs piégés dans le plasma.

La spectroscopie d'absorption par cavité laser a été appliquée pour la première fois à différents plasmas RF d'hydrocarbures et nous a permis d'observer les différences dans la cinétique de formation des particules dans différents plasmas d'hydrocarbures et de les attribuer à l'importance relative de deux sources de particules dans ces plasmas: 1) la production et le piégeage en phase gazeuse de ions négatifs 2) l'érosion et la délamination de la couche déposée.

Une première phase de croissance, dépendante du flux, a été en particulier mise en évidence dans un plasma RF de méthane à bas flux (1.5 sccm) basse pression (0.1 mbar) et basse puissance (35W) et attribuée à la croissance de petites particules, non détectables par illumination et mesure de la lumière diffusée ou par absorption infrarouge. Ces particules, non discernables sur le spectre infrarouge des autres espèces gazeuses sont alors localisées à la limite des gaines RF. En accord avec la littérature existante, il a été vérifié que l'augmentation de ces espèces absorbantes pouvait être corrélée avec une variation de la puissance transmise au plasma.

Sur le modèle de réactions déjà proposées pour des plasmas de silane, la formation et le piégeage **d'ions négatifs** dans la phase gazeuse pourraient être à l'origine de la formation des particules dans un milieu d'hydrocarbures. L'absorption infrarouge et de la spectrométrie de masse ont été utilisés pour la première fois simultanément dans ce type de plasma. Seule la combinaison de ces deux diagnostics permet d'établir la structure chimique des principales espèces créées dans le plasma. Dans les différents milieux gazeux étudiés dans le cadre de cette thèse par absorption infrarouge et spectrométrie de masse, la formation des espèces acétyléniques et d'hydrogène domine et les ions négatifs principalement formés sont de la forme  $C_{2n}H_x^-$ . Nous n'avons pas observé la formation de chaînes de doubles liaisons. La corrélation entre la présence de ces espèces acétyléniques et le taux de formation des particules suggère que dans les différents milieux étudiés, les ions négatifs puissent être à l'origine de ces particules. Alors que l'étude des plasmas destinés à la fabrication de couches minces de diamant a montré que les espèces  $C_2H_2$ ,  $C_2H_2^-$  et  $C_2$  y jouaient un rôle crucial<sup>200</sup>, l'étude des plasmas RF dans le cadre de cette thèse montre qu'un rôle tout aussi important pourrait être attribué à ces espèces dans les processus de formation de particules. Pour la première fois, le changement de l'hydrogénation pour les hautes masses détectées par spectrométrie de masse dans ce type de plasma nous a indiqué également la formation d'espèces aromatiques dans le plasma.

Les **particules sphériques** produites abondamment par le **plasma d'acétylène** montrent une **structure amorphe**, confirmée in situ par la structure  $sp^3$ , et les mesures par transmission électronique ex-situ confirment l'absence de sous-structures graphitiques dans ces mêmes particules.

Les particules formées dans un plasma de **méthane** avec la répétition des expériences montrent au contraire une large variété de structures sous forme de particules sphériques, d'amas de nanotubes et d'oignons graphitiques d'environ 20nm, d'écailles de 100 à 10000nm, d'agglomérats de particules sphériques ou de **feuillet**s éventuellement cristallins. L'observation de feuillets de différentes tailles, de 0.1 à plus de 10µm indique clairement que la **délamination du film déposé**, peut aussi être à l'origine de particules dans le plasma et que les phénomènes de surface ne sont pas négligeables.

La formation de structures en **oignons graphitiques** ou **nanotubes** nécessite en principe la présence de hautes températures (600 degrés C) ou d'électrons très énergétiques, d'une structure graphitique (électrode) préexistante et d'un catalyseur comme le fer<sup>52</sup>. Il a déjà été proposé par Burden et al<sup>56</sup> que de telles structures soient formées dans des plasmas à basse pression et basse température dans la phase plasma, mais ceci implique l'existence d'électrons très énergétiques pour créer une phase graphitique. En ce sens, il a déjà été observé que la formation de particules dans un plasma peut élever l'énergie moyenne des électrons. Cependant, comme dans nos expériences, ces auteurs ont observé de telles particules après un long temps d'opération de plasma RF en méthane (une heure), c'est à dire dans des conditions dans lesquelles un dépôt préalable de carbone existe sur les électrodes.

De l'observation d'une voie principale unique de formation en phase gazeuse des particules, indépendante du milieu gazeux utilisé et menant à la formation de particules de composition amorphe, nous proposons plutôt que les particules graphitiques soient formées à la surface des électrodes sous l'influence du flux d'ions produits par le plasma, sur le modèle de croissance de nanotubes proposé par Saito et al<sup>202</sup>. En ce sens, l'observation de telles particules dans les plasmas utilisés dans le cadre de cette thèse nous confirme l'importance des phénomènes de recyclage du carbone déposé sur les surfaces du réacteur.

## Bibliographie

- <sup>1</sup>Y. Ramachers, "Dark Matter", *Europhysics News* 32 (6), 242-244 (2001).
- <sup>2</sup>M. S. Turner, "The dark side of the universe: from Zwicky to accelerated expansion", *Physics Reports* 333-334, 619-635 (2000).
- <sup>3</sup>G. Gamow, "Une étoile nommée soleil" (Dunod, Paris, 1966).
- <sup>4</sup>N. Prantzos, "L'alchimie des étoiles", *Pour la science* Hors-série "Vie et Moeurs des Etoiles", 48-53 (2001).
- <sup>5</sup>W. H. Cowley, "A beginner's Guide to the Earth's Magnetosphere", *Earth in Space* 8 (7), 9 (1996).
- <sup>6</sup>D. N. Baker, "Effects of the Sun on the Earth's environment", *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* 62, 1669-1681 (2000).
- <sup>7</sup>B. Dwivedi and K. Phillips, "La brûlante couronne du soleil", *Pour la science* 288, 28-36 (2001).
- <sup>8</sup>J. M. Lamarre and J.-L. Puget, "The cosmic microwave background", *Europhysics News* 32 (6), 212-213 (2001).
- <sup>9</sup>A. Evans, "The dusty universe", John Mason (John Wiley & Sons, Praxis Publishing Ltd, Chichester, 1994).
- <sup>10</sup>Th. Henning and A. Salama, "Carbon in the Universe", *Science* 282, 2204-2210 (1998).
- <sup>11</sup>M. Mayor and N. C. Santos, "Extra-Solar Planets", *Europhysics News* 32 (6), 234-236 (2001).
- <sup>12</sup>D. Benest, "La formation du système solaire", *Pour la science* Hors série "Les Terres Célestes", 18-25 (1999).
- <sup>13</sup>J. Pollack and J. Cuzzi, "Les anneaux dans le Système solaire", *Pour la science* Hors-série "Les terres célestes", 100-107 (1999).
- <sup>14</sup>D. Ugarte, "Onion-Like graphitic particles", *Carbon* 33 (7), 989-993 (1995).
- <sup>15</sup>H. W. Kroto, "Space, stars, C-60, and soot", *Science* 242, 1139-1145 (1988).
- <sup>16</sup>H. W. Kroto, "C-60 - buckminsterfullerene", *Nature* 318, 162-163 (1985).
- <sup>17</sup>M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, "Principles of plasma discharges and materials processing" (Wiley, New York, 1994).
- <sup>18</sup>F. Chen, "Plasma physics and controlled fusion" (Plenum Press, New York).
- <sup>19</sup>Summary of the ITER Final Design, 2001, Report No. G A0 FDR 4 01-07-21 R 0.4 .
- <sup>20</sup>"Wie Plasmatechnik unseren Alltag prägt", *Neue Zürcher Zeitung*, Edition du 24.10.2001.
- <sup>21</sup>M. Moisan, J. Barbeau, S. Moreau et al., "Low-temperature sterilization using gas plasmas: a review of the experiments and an alaysis of the inactivation mechanisms", *International Journal of Pharmaceutics* 226, 1-21 (2001).
- <sup>22</sup>G. Bonizzoni and E. Vassalo, "Plasma Physics and technology; industrial applications", *Vacuum* 64, 327-336 (2002).
- <sup>23</sup>Site Intenet: "Emballagedigest.com".
- <sup>24</sup>H. Randhawa, "Hard coatings for decorative applications", *Surface and Coatings Technology* 36, 829-836 (1988).
- <sup>25</sup>R. d'Agostino, F. Cramarossa, F. Fracassi et al., "Plasma Polymerization of Fluorocarbons", 95-162.
- <sup>26</sup>M.-S. Sheu, A. S. Hoffman, B. D. Ratner et al., "Immobilization of polyethylene oxide surfactants for non-fouling biomaterial surfaces using an argon glow discharge treatment", in *Plasma Surface Modification of Polymers*, edited by M. Strobel, C. Lyons and K.L. Mittal (VSP, 1994).

- <sup>27</sup>J.-L. Dorier, "*Genèse, croissance et conséquences de particules dans les plasmas en silane à basse pression et basse température*", Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1996, LRP 535/96.
- <sup>28</sup>C. Böhm and J. Perrin, "*Spatially resolved optical emission and electrical properties of SiH<sub>4</sub> RF discharges at 13.56 MHz in a symmetric parallel-plate configuration*", Journal of Physics D : Applied Physics 24, 865-881 (1991).
- <sup>29</sup>O'Hanlon, "*Contamination reduction in vacuum processing systems*", Journal of Vacuum Science and Technology A 7 (3), 2500-2503 (1999).
- <sup>30</sup>G. S. Selwyn, J. Singh, and R. S. Bennet, "*In Situ Laser Diagnostic Studies of Plasma-Generated Particulate Contamination*", Journal of Vacuum Science and Technology A 7, 2758-2765 (1988).
- <sup>31</sup>E. Stoffels, W. W. Stoffels, G. M. W. Kroesen et al., "*Dust in plasmas - fiend or friend*", Electron Technology 31 (2), 255-274 (1998).
- <sup>32</sup>G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat et al., "*Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size*", Physical Review B 62 (23), 15942-15951 (2001).
- <sup>33</sup>C. Courteille, J.-L. Dorier, J. Dutta et al., "*Visible photoluminescence from hydrogenated silicon particles suspended in a silane plasma*", Journal of Applied Physics 78 (1), 61-65 (1995).
- <sup>34</sup>C. Longeaud, J. P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas et al., "*Properties of a new a-Si:H-like material: hydrogenated polymorphous silicon*", Journal of Non-Crystalline Solids 227-230, 96-99 (1998).
- <sup>35</sup>P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, S. N. Sharma et al., "*Nanoparticle formation in low-pressure silane plasmas: bridging the gap between a-Si:H and mc-Si films*", Journal of Non-Crystalline Solids 227-230, 871-875 (2000).
- <sup>36</sup>P. Roca i Cabarrocas, "*Plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous, polymorphous and microcrystalline silicon films*", Journal of Non-Crystalline Solids 266-269, 31-37 (2000).
- <sup>37</sup>M. Morstein, M. Karches, C. Bayer et al., "*Plasma CVD of Ultrathin TiO<sub>2</sub> Films on Powders in a Circulating Fluidized Bed*", Chemical Vapor Deposition 6, 16-20 (2000).
- <sup>38</sup>G. Swinkel, "*Optical studies of micron-sized particles immersed in a plasma*", Université technique d'Eindhoven, 1999.
- <sup>39</sup>J. Goree and T. E. Sheridan, "*Particulate release from surface exposed to a plasma*", Journal of Vacuum Science and Technology A 10 (6), 3540-3544 (1992).
- <sup>40</sup>L. Boufendi, A. Plain, Ph. Blondeau et al., "*Measurements of particle size kinetics from nanometer to micrometer scale in a low-pressure argon-silane radio-frequency discharge*", Applied Physics Letters 60 (2), 169-171 (1992).
- <sup>41</sup>A. A. Howling, Ch. Hollenstein, and P.-J. Paris, "*Direct visual observation of powder dynamics in rf plasma-assisted deposition*", Applied Physics Letters 59 (12), 1409-1411 (1991).
- <sup>42</sup>S. Raoux, D. Cheung, M. Fodor et al., "*Growth, trapping and abatement of dielectric particles in PECVD systems*", Plasma Sources and Science Technology 6, 405-414 (1997).
- <sup>43</sup>U. Kortshagen and U. Bhandarkar, "*Modeling of Particulate Coagulation in Low Pressure Plasmas*", Physical Review E 60, 887 (1999).
- <sup>44</sup>A. A. Howling, J.-L. Dorier, and Ch. Hollenstein, "*Negative ion mass spectra and particulate formation in radio-frequency silane plasma deposition experiments*", Applied Physics Letters 62, 1341 (1993).

- 
- <sup>45</sup>A. A. Howling, L. Sansonnens, J.-L. Dorier et al., "Negative hydrogenated silicon ion clusters as particle precursors in RF silane plasma deposition experiments", *Journal of Physics D : Applied Physics* 26, 1003 (1993).
- <sup>46</sup>K. Lee and T. Matsoukas, "Can charge fluctuations explain particle growth in low pressure plasmas ?", *Journal of Applied Physics* 85 (4), 2085-2092 (1999).
- <sup>47</sup>D. M. Tanenbaum, A. L. Laracuente, and A. Gallagher, "Nanoparticles deposition in hydrogenated amorphous silicon films during rf plasma deposition", *Applied Physics Letters* 68 (12), 1705-1707 (1996).
- <sup>48</sup>M. A. Childs and A. Gallagher, "Small particle growth in silane radio-frequency discharges", *Journal of Applied Physics* 87 (3), 1076-1085 (2000).
- <sup>49</sup>G. M. W. Kroesen and J. H. W. G. den Boer, "In situ Infrared absorption spectroscopy of dusty plasmas", *Journal of Vacuum Science and Technology A* 14 (2), 546-550 (1996).
- <sup>50</sup>M. Pedrazzini, "Investigation of high current density arc plasma for diamond deposition", Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1996, LRP 539/96.
- <sup>51</sup>B. S. Styanarayana, "Field emission from tetrahedral amorphous carbon", *Applied Physics Letters* 71 (10), 1430-1432 (1997).
- <sup>52</sup>J.-M. Bonard, M. Croci, C. Klinke et al., "Carbon nanotube films as electron field emitters", *Carbon*, (2002).
- <sup>53</sup>J. E. Buttler, H. Windischmann, A. M. Stoneham et al., "Developments in CVD Diamond Synthesis During Past Decade/Diamond Films: recent Developments in Theory and Practice/Growth and Microstructure of Nanocrystalline Diamond Films", *MRS Bulletin* (September), 22-35 (1998).
- <sup>54</sup>H. Yasuda, "Plasma Polymerisation" (Academic Press, Orlando, 1985).
- <sup>55</sup>Y. Watanabe, "Dust phenomena in processing plasmas", *Plasma physics and Controlled Fusion* 39, A59-A72 (1997).
- <sup>56</sup>A. P. Burden and S. R. P. Silva, "Fullerene and nanotube formation in cool terrestrial "dusty plasmas"", *Applied Physics Letters* 73 (21), 3082-3084 (1998).
- <sup>57</sup>H. Richter and J. B. Howard, "Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways", *Progress in Energy Combustion Sciences* 26, 565-608 (2000).
- <sup>58</sup>G. Viera, J. Costa, F. J. Compte et al., "Accurate electrical measurements for in-situ diagnosis of RF discharges in plasma CVD processes", *Vacuum* 53, 1-5 (1999).
- <sup>59</sup>W. Jacob, "Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films", *Thin Solid Films* 326, 1-42 (1998).
- <sup>60</sup>A. P. Burden, J. V. Anguita, and S. R. P. Silva, "Microstructural characterisation of carbonaceous dust generated during the deposition of diamond-like coatings", *Thin Solid Films* 332, 252-256 (1998).
- <sup>61</sup>A. Leuken, "Untersuchung des plasmainduzierten Aufbau grosser Moleküle in einer Niederdruck Hohlkathodenanordnung", Universität Heinrich Heine, Düsseldorf, 1998.
- <sup>62</sup>D. Magni, Ch. Deschenaux, Ch. Hollenstein et al., "Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in-situ infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry", *Journal of Applied Physics* 34, 87 (2001).
- <sup>63</sup>J.-L. Dorier and N. Hilleret, "Description of a dust particle detection system and measurements of particulate contamination from shock, gate valve, and ion pump under ultrahigh vacuum conditions", *Review of Scientific Instruments* 69 (11), 3818-3827 (1998).

- <sup>64</sup>A. A. Howling, L. Sansonnens, J.-L. Dorier et al., "Time-resolved measurements of highly-polymerised negative ions in RF silane plasma deposition experiments", *Journal of Applied Physics* 75 (3), 1340-1353 (1994).
- <sup>65</sup>Ch. Hollenstein, W. Schwarzenbach, A. A. Howling et al., "Anionic clusters in dusty hydrocarbons and silane plasmas", *Journal of Vacuum Science and Technology A* 14 (2), 535-539 (1996).
- <sup>66</sup>C. Courteille, J.-L. Dorier, Ch. Hollenstein et al., "Partial-depth modulation study of anions and neutrals in low-pressure silane plasmas", *Plasma Sources Science and Technology* 5, 210-215 (1996).
- <sup>67</sup>S. J. Choi and M. J. Kushner, "The role of negative ions in the formation of particles in low-pressure plasmas", *Journal of Physics D : Applied Physics* 24, 853 (1993).
- <sup>68</sup>Ch. Hollenstein, A. A. Howling, C. Courteille et al., "Silicon oxide particle formation in RF plasmas investigated by infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry", *Journal of Physics D : Applied Physics* 31, 74-84 (1998).
- <sup>69</sup>C. Courteille, D. Magni, Ch. Deschenaux et al., "Gas Phase and Particle Diagnostics of HMDSO Plasmas by Infrared Absorption Spectroscopy", presented at the 41th Annual Technical Conference Proceeding of the Society of Vacuum Coaters, 1998.
- <sup>70</sup>C. Courteille, D. Magni, A. A. Howling et al., "Infrared Absorption Spectroscopy of SiO<sub>2</sub> Deposition Plasmas", presented at the 40th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, 1997.
- <sup>71</sup>A. Affolter, "Application de la spectroscopie par absorption IR et de la spectrométrie de masse aux plasmas réactifs RF", EPFL, travail de diplôme, 1997.
- <sup>72</sup>D. Barnett, (Optical Engineering Group, Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Loughborough University, 1997).
- <sup>73</sup>C. F. Bohren and D. R. Huffmann, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles" (John Wiley, New York, 1983).
- <sup>74</sup>F. Grangeon, C. Monard, J.-L. Dorier et al., "Applications of the cavity ring-down technique to a large-area rf-plasma reactor", *Plasma Sources Science and Technology* 8, 448-456 (1999).
- <sup>75</sup>Ch. Hollenstein, Ch. Deschenaux, D. Magni et al., "On the powder formation in industrial reactive RF plasmas", in *Frontiers in Dusty Plasmas*, edited by Y. Nakamura, T. Yokota and P.K. Shukla (Elsevier Science, 2000), pp. 169-176.
- <sup>76</sup>P. K. Shukla and A. A. Mamun, "Introduction to Dusty Plasma Physics", P. Stott and H. Wilhelmsson (Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2001).
- <sup>77</sup>J. Perrin, Ch. Hollenstein, J.P. Boeuf et al., "Dusty plasmas", A. Bouchoule (John Wiley & Sons Ltd, 1999).
- <sup>78</sup>J. E. Daugherty, R. K. Porteous, M. D. Kilgore et al., "Sheath structure around particles in low-pressure discharges", *Journal of Applied Physics* 72 (9), 3934-3942 (1992).
- <sup>79</sup>J.-U. Thiele, P. Kania, and P. Oelhafen, "Electronic structure and electron emission of lithium-containing amorphous hydrogenated carbon films", *Journal of Vacuum Science and Technology A* 15 (3), 1739-1744 (1996).
- <sup>80</sup>M. Kohno, T. Suzuki, H. Shiromaru et al., "Ultraviolet photoelectron spectroscopy on the linear conformer of negatively charged carbon clusters C<sub>n</sub><sup>-</sup> (10 ≤ n ≤ 16)", *Chemical Physics Letters* 282, 330-334 (1998).

- <sup>81</sup>S. C. Jain and K. S. Krishnan, "The thermoionic constants of metal and semi-conductors. I. graphite", Proceedings of the Royal Society of London A 213, 143-157 (1952).
- <sup>82</sup>S. H. Yang, C. L. Pettiette, J. Conceicao et al., "UPS of Buckminsterfullerene and other large clusters of carbon", Chemical Physics Letters 139 (3,4), 233-238 (1987).
- <sup>83</sup>G. Makov, A. Nitzan, and L. E. Brus, "On the ionization potential of small metal and dielectric particles", Journal of Chemical Physics 88 (8), 5076-5085 (1988).
- <sup>84</sup>T. Fukuzawa, K. Obata, H. Kawasaki et al., "Detection of particles in rf silane plasmas using photoemission method", Journal of Applied Physics 80 (6), 3202-3207 (1996).
- <sup>85</sup>M. Rosenberg, D. A. Mendis, and D. P. Sheehan, "Positively Charged Dust Crystals Induced by Radiative Heating", IEEE Transactions on Plasma Science 27 (1), 239-242 (1999).
- <sup>86</sup>B. S. Satyarayana, A. Hart, W. I. Milne et al., "Field emission from tetrahedral amorphous carbon", Applied Physics Letters 71 (10), 1430-1432 (1997).
- <sup>87</sup>V. W. Chow, D. A. Mendis, and M. Rosenberg, Journal of geophysical research 98, 19065 (1993).
- <sup>88</sup>V. W. Chow, D. A. Mendis, and M. Rosenberg, "Secondary Emission from Small Dust Grains at High Electron Energies", IEEE Transactions on Plasma Science 22 (2), 179-186 (1994).
- <sup>89</sup>H. Kimura and I. Mann, "Filtering of the interstellar dust flow near the heliopause: the importance of secondary electron emission for the grain charging", Earth Planets Space 51, 1223-1232 (1999).
- <sup>90</sup>C. Cui and J. Goree, "Fluctuations of the Charge on a Dust Grain in a Plasma", IEEE Transactions on Plasma Science 22 (2), 151-157 (1994).
- <sup>91</sup>T. Matsoukas, M. Russel, and M. Smith, "Stochastic charge fluctuations in a dusty plasmas", Journal of Vacuum Science and Technology A 14 (2), 624-630 (1996).
- <sup>92</sup>T. Matsoukas and M. Russell, "Fokker-Planck description of particle charging in ionized gases", Physical Review E 55 (1), 991-994 (1997).
- <sup>93</sup>S. A. Khrapak, A. P. Nefedov, O. F. Petrov et al., "Dynamical properties of random charge fluctuations in a dusty plasma with different charging mechanisms", Physical Review E 59 (5), 6017-6021 (1999).
- <sup>94</sup>K. Tachibana and Y. Hayashi, "Analysis of the Coulomb-solidification process in particle plasmas", Australian Journal of Physics 48 (3), 469-477 (1995).
- <sup>95</sup>J. E. Daugherty, R. K. Porteous, and D. B. Graves, "Electrostatic forces on small particles in low-pressure discharges", Journal of Applied Physics 73 (4), 1617-1620 (1993).
- <sup>96</sup>M. D. Kilgore, J. E. Daugherty, R. K. Porteous et al., "Ion drag on an isolated particulate in a low-pressure discharge", Journal of Applied Physics 73 (11), 7195-7202 (1993).
- <sup>97</sup>D. B. Graves, J. E. Daugherty, M. D. Kilgore et al., "Derivation and experimental verification of a particulate transport model for a glow discharge", Plasma Sources and Science Technology 3, 433 (1994).
- <sup>98</sup>H. Mueller, "Electron attachment mass spectrometry in capacitively coupled RF plasma", Travail de Diplôme, ETHZ, Copie privée, 1997.
- <sup>99</sup>Ch. Deschenaux, A. Affolter, D. Magni et al., "Investigations of CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> dusty RF plasmas by means of FTIR absorption spectroscopy and mass spectrometry", Journal of Physics D : Applied Physics 32, 1876-1886 (1999).
- <sup>100</sup>S. Stoykov, C. Eggs, and U. Kortshagen, "Plasma chemistry and growth of nanosized particles in a C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> RF discharge", Journal of Physics D : Applied Physics 34, 2160-2173 (2001).

- <sup>101</sup>J.-L. Dorier, Ch. Hollenstein, and A. A. Howling, "Spatiotemporal powder formation and trapping in radio frequency silane plasmas using two-dimensional polarization-sensitive laser scattering", *Journal of Vacuum Science and Technology A* 13 (3), 918-926 (1995).
- <sup>102</sup>C. Courteille, Ch. Hollenstein, J.-L. Dorier et al., "Particle Agglomeration study in rf silane plasmas: In situ study by polarization sensitive light scattering", *Journal of Applied Physics* 80 (4), 2069-2078 (1996).
- <sup>103</sup>M. Smoluchowski, "Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloidaler Lösungen", *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 92, 129 (1917).
- <sup>104</sup>S. K. Friedlander, "Smoke, Dust and Haze" (Wiley, New York, 1977).
- <sup>105</sup>S. E. Pratsinis, "Simultaneous Nucleation, Condensation and Coagulation in Aerosol Reactors", *Journal of Colloid and Interface Science* 124 (2), 416-427 (1987).
- <sup>106</sup>A. Kazakov and M. Frenklach, "Dynamic Modeling of Soot Particle Coagulation and Aggregation: Implementation With the Method of Moments and Application to High-Pressure Laminar Premixed Flames", *Combustion and Flame* 114, 484-501 (1998).
- <sup>107</sup>S. E. Pratsinis, T. T. Kostas, M. P. Dudukovic et al., "Aerosol Reactor Design : Effect of Geometry on Powder Production and Vapor Deposition", *Powder Technology* 47, 17-23 (1986).
- <sup>108</sup>K. E. Lehtinen, "Theoretical studies on aerosol agglomeration processes", Helsinki University of Technology, 1997.
- <sup>109</sup>M. Horanyi and C. K. Goertz, "Coagulation of dust particles in a plasma", *The Astrophysical Journal* 361, 155-161 (1990).
- <sup>110</sup>S. H. Park, R. Xiang, and K. W. Lee, "Brownian Coagulation of Fractal Agglomerates: Analytical Solution Using the Log-Normal Size Distribution Assumption", *Journal of Colloid and Interface Science* 231, 129-135 (2000).
- <sup>111</sup>S. Vemury, C. Ganzen, and S. E. Pratsinis, "Coagulation of symmetric and asymmetric bipolar aerosols", *Journal of Aerosol Science* 28 (4), 599-611 (1997).
- <sup>112</sup>F. Y. Huang and M. J. Kushner, "Shapes of agglomerates in plasma etching reactors", *Journal of Applied Physics* 81 (9), 5960-5965 (1997).
- <sup>113</sup>M. Wu and S. K. Friedlander, "Note on the power law equation for fractal-like aerosol agglomerates", *Journal of Colloid and Interface Science* 159, 246-248 (1993).
- <sup>114</sup>G. Praburam and J. Goree, "A scattering ratio method for sizing particulates in a plasma", *Plasma Sources and Science Technology* 5, 84-92 (1996).
- <sup>115</sup>J.-L. Dorier, Ch. Hollenstein, A. A. Howling et al., "Global visualization of powder trapping in capacitive RF plasmas by two-dimensional laser scattering", *IEEE Transactions on Plasma Science* 24 (1), 101-102 (1996).
- <sup>116</sup>D. Romanini and K. K. Lehmann, "Ring-down cavity absorption spectroscopy of the very weak HCN overtone bands with six, seven, and height stretching quanta", *Journal of Chemical Physics* 99 (9), 6287-6301 (1993).
- <sup>117</sup>Kent M. Ervin, S. Gronert, S. E. Barlow et al., "Bond Strengths of Ethylene and Acetylene", *Journal of American Chemical Society* 112, 5750-5759 (1990).
- <sup>118</sup>T. R. Taylor, C. Xu, and D. M. Neumark, "Photoelectron spectra of the  $C_{2n}H^-$  ( $n=1-4$ ) and  $C_{2n}D^-$  ( $n=1-3$ ) anions", *Journal of Chemical Physics* 108 (4), 10018-10026 (1998).
- <sup>119</sup>A. Naaman, K. G. Bhushan, H. B. Pedersen et al., "Metastable states of negative carbon clusters  $C_n^-$ ,  $n=2-6$ ", *Journal of Chemical Physics* 113 (11), 4662-4667 (2000).

- <sup>120</sup>D. Feldmann, "Photoablösung von Elektronen bei einigen stabilen negativen Ionen", *Zeitschrift für Naturforschung A* 25, 621-626 (1970).
- <sup>121</sup>D. H. Lee, W. D. Brandon, and D. J. Pegg, "Cross-section for photodetachment of the excited C-(2D) ion using fast ion-laser-beam electron spectroscopy", *Physical Review A* 56 (2), 1346-1350 (1997).
- <sup>122</sup>L. L. Lohr and S. M. Blinder, "Electron photodetachment from a Dirac bubble potential. A model for the fullerene negative ion C<sub>60</sub><sup>-</sup>", *Chemical Physics Letters* 198 (1,2), 100-108 (1992).
- <sup>123</sup>G. Socrates, "Infrared characteristic group frequencies" (John Wiley, Chichester, 1994).
- <sup>124</sup>P. W. Morrison and J. R. Haigis, "Fourier transform diagnostics of gaseous species during microwave assisted diamond deposition", *Journal of Vacuum Science and Technology A* 11, 490-502 (1993).
- <sup>125</sup>W. W. Stoffels, E. Stoffels, G. M. W. Kroesen et al., "Infrared spectroscopy of a dusty RF plasma", *Plasma Sources Science and Technology* 3, 320-324 (1994).
- <sup>126</sup>R. L. Armstrong, "Optical effects associated with small particles", P.W. Berber and R.K. Chang (World Scientific, 1988).
- <sup>127</sup>E.D. Palik, "Handbook of optical constants of solids", (Academic Press, San Diego, 1998).
- <sup>128</sup>N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy" (Academic, Boston, 1990).
- <sup>129</sup>J. Dutta, W. Bacsa, and Ch. Hollenstein, "Microstructural properties of silicon powder produced in a low pressure silane discharge", *Journal of Applied Physics* 77 (8), 3729-3733 (1995).
- <sup>130</sup>L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers" *Applied Physics Letters* 57, 1046 (1990).
- <sup>131</sup>C. Delerue, G. Allan, and A. Lannoo, "Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon", *Physical Review B* 48 (15), 11024-11036 (1993).
- <sup>132</sup>P. F. Trwoga, A. J. Kenyon, and C. W. Pitt, "Modelling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters", *Journal of Applied Physics* 83 (7), 3789-3794 (1998).
- <sup>133</sup>O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, "Porous silicon : a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics", *Surface Science Reports* 38, 1-126 (2000).
- <sup>134</sup>P. Roura and J. Costa, "Radiative thermal emission from silicon nanoparticles: a reversed story from quantum to classical theory", *European Journal of Physics* 23, 191-203 (2002).
- <sup>135</sup>S. Veprek, Z. Iqbal, and F. A. Sarott, "A thermodynamic criterion of the crystalline-to-amorphous transition in silicon", *Philosophical Magazine B* 45 (1), 137-145 (1989).
- <sup>136</sup>G. M. Jellum, J. E. Daugherty, and D. B. Graves, "Particle thermophoresis in low pressure glow discharges", *Journal of Applied Physics* 69 (10), 6923-6934 (1991).
- <sup>137</sup>L. Boufendi and A. Bouchoule, "Particle nucleation and growth in a low-pressure argon-silane discharge", *Plasma Sources and Science Technology* 3, 262-267 (1994).
- <sup>138</sup>K.-S. Kim and D.-J. Kim, "Modeling of rapid particle growth by coagulation in silane plasma reactor", *Journal of Applied Physics* 87 (6), 2691-2699 (2000).
- <sup>139</sup>S. A. Trigger and P. P. J. M. Schram, "Kinetic theory of the charging process in dusty plasmas", *Journal of Physics D : Applied Physics* 32, 234-239 (1999).
- <sup>140</sup>M. A. Childs and A. Gallagher, "Plasma charge-density ratios in a dusty plasma", *Journal of Applied Physics* 87 (3), 1086-1090 (2000).

- <sup>141</sup>L. Boufendi, "Origine et comportement d'un nuage dense de particules submicroniques dans une décharge radiofréquence en milieu argon-silane basse pression", Université d'Orléans, 1994.
- <sup>142</sup>A. A. Howling, C. Courteille, J.-L. Dorier et al., "From molecule to particles in silane plasmas", *Pure Applied Chemistry* 68, 1017 (1996).
- <sup>143</sup>L. Sansonnens, A. A. Howling, and Ch. Hollenstein, "Degree of dissociation measured by FTIR absorption spectroscopy applied to VHF silane plasmas", *Plasma Sources Science and Technology* 7, 114-118 (1998).
- <sup>144</sup>U. Kroll, J. Meier, A. Shah et al., "Hydrogen in amorphous and microcrystalline silicon films prepared by hydrogen dilution", *Journal of Applied Physics* 80 (9), 4971-4975 (1996).
- <sup>145</sup>D. Franz, "Déposition assistée par un plasma à arc à haut courant continu de couches minces de Nitrure de Bore et de Silicium microcristallin hydrogéné", Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1999, LRP 645/99.
- <sup>146</sup>D. C. Marra, E. A. Edelberg, R. L. Naone et al., "Effect of H<sub>2</sub> dilution on the surface composition of plasma-deposited silicon films from Si-H", *Applied Surface Science* 133, 148-151 (1998).
- <sup>147</sup>G. W. Bethket and M. K. Wilson, "Vibrational Spectrum of Disilane", *Journal of Chemical Physics* 26 (5), 1107-1117 (1957).
- <sup>148</sup>B. Albinsson, H. Teramae, H. S. Plitt et al., "Matrix-Isolation IR and UV Spectra of Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>: Isomers and Conformers of Oligosilanes", *Journal of Physical Chemistry A* 100, 8681-8691 (1996).
- <sup>149</sup>M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, "Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by the glow discharge and sputtering", *Physical Review B* 16 (8), 3556-3571 (1977).
- <sup>150</sup>"*Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*" (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1982).
- <sup>151</sup>A. von Keudell and J. R. Abelson, "The interaction of atomic hydrogen with very thin amorphous hydrogenated silicon films analyzed using in real time infrared spectroscopy: Reaction rates and the formation of hydrogen platelets", *Journal of Applied Physics* 84 (1), 489-495 (1998).
- <sup>152</sup>D. A. Stryahilev, F. Diehl, and B. Schröder, "The splitting of absorption bands in IR spectra of anisotropic SiH monolayers covering the internal surfaces in uc-Si:H", *Journal of Non-Crystalline Solids* 266-269, 166-170 (2000).
- <sup>153</sup>M. Katiyar, Y. H. Yang, and J. R. Abelson, "Hydrogen-surface reactions during the growth of hydrogenated amorphous silicon by reactive magnetron sputtering: A real time kinetic study by in situ infrared absorption", *Journal of Applied Physics* 77 (12), 6247-6256 (1995).
- <sup>154</sup>Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari et al., "Infrared spectroscopy of Si(111) and Si(100) surfaces after HF treatment; Hydrogen termination and surface morphology", *Journal of Vacuum Science and Technology A* 7 (3), 2104-2109 (1988).
- <sup>155</sup>U. Kroll, "VHF-Plasmaabscheidung von amorphem Silizium: Einfluss der Anregungsfrequenz, der Reaktorgestaltung sowie Schichteigenschaften", Université de Neuchâtel, 1994, ISBN-3-89191-905-0.
- <sup>156</sup>H. Fujiwara, Y. Toyoshima, M. Kondo et al., "Structural study of initial layer for uc-Si:H growth using real time in situ spectroscopic ellipsometry and infrared spectroscopy", *Journal of Non-Crystalline Solids* 266-269, 38-42 (2000).
- <sup>157</sup>S. S. Sidhu and S. Zukotynski, "Monohydride clustering in the amorphous silicon matrix", *Journal of Non-Crystalline Solids* 246, 65-72 (1999).

- 
- <sup>158</sup>C. Bossel, J. Dutta, R. Houriet et al., "Processing of nanoscaled silicon powders to prepare slip cast structural ceramics", *Materials Science and Engineering A204*, 107-112 (1995).
- <sup>159</sup>F. Finger, U. Kroll, V. Viret et al., "Influence of a high excitation frequency (70 MHz) in the glow discharge technique on the process plasma and the properties of hydrogenated amorphous silicon", *Journal of Applied Physics* 71, 5665-5674 (1992).
- <sup>160</sup>E. Bertran, J. Costa, G. Sardin et al., "Effects of plasma processing on the microstructural properties of silicon powders", *Plasma Sources and Science Technology* 3, 348-354 (1994).
- <sup>161</sup>B. G. Budaguan, A. Y. Sazonov, and D. A. Stryahilev, "The properties of powder particles incorporated in a-Si:H films", *Journal of Non-Crystalline Solids* 227-230, 100-104 (1998).
- <sup>162</sup>H. Shanks, C. J. Fang, L. Ley et al., "Infrared spectrum and structure of hydrogenated amorphous-silicon", *Physica Status Solidi B* 43, 100 (1980).
- <sup>163</sup>C. J. Fang, K. J. Grunz, L. Ley et al., *Journal of Non-Crystalline Solids* 35&36, 255 (1980).
- <sup>164</sup>A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson et al., "Infrared absorption strength and hydrogen content of hydrogenated silicon", *Physical Review E* 45 (23), 13367-13377 (1992).
- <sup>165</sup>W. Beyer, *Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors*, D. Adler and H. Frizsche (Plenum, New York, 1985).
- <sup>166</sup>D. Franz, F. Grangeon, T. Delachaux et al., "High growth rate deposition of hydrogenated microcrystalline Silicon by a high current DC discharge", *Thin Solid Films* 383 ((1-2)), 11-14 (2001).
- <sup>167</sup>W. Moeller, "Plasma and surface modeling of the deposition of hydrogenated carbon films from low-pressure methane plasma", *Applied Physics A* 56, 527-46 (1993).
- <sup>168</sup>A. Garscadden, B. Ganguly, P. Haaland et al., "Overview of growth and behaviour of clusters and particles in plasma", *Plasma Sources and Science Technology* 3, 239-245 (1994).
- <sup>169</sup>C.-K. Yeon and K.-W. Whang, "Generation and behaviour of particles in radio frequency excited CH<sub>4</sub> plasma", *Journal of Vacuum Science and Technology A* 13, 2044-2050 (1995).
- <sup>170</sup>I. Géraud-Grenier, V. Massereau-Guilbaud, and A. Plain, "Analysis of particulates generated in a radiofrequency methane plasma by laser light scattering and optical spectroscopy", *The European Physical Journal : Applied Physics* 8, 53-59 (1999).
- <sup>171</sup>V. Massereau-Guilbaud, I. Géraud-Grenier, and A. Plain, "Influence of particulates generated in a CH<sub>4</sub> low pressure radiofrequency discharge on dc negative self bias voltage", *The European Physical Journal : Applied Physics* 11, 71-76 (2000).
- <sup>172</sup>I. Géraud-Grenier, V. Massereau-Guilbaud, and A. Plain, "Particulate growth in a 13.56 MHz radiofrequency methane plasma: influence of the flow rate and the incident rf power", *The European Physical Journal : Applied Physics* 14, 187-192 (2001).
- <sup>173</sup>I. Géraud-Grenier, A. Plain, V. Massereau-Guilbaud et al., "Influence of particulates generated in a CH<sub>4</sub> low pressure radiofrequency discharge on dc negative self bias voltage", *The European Physical Journal : Applied Physics* 11, 71-76.
- <sup>174</sup>W. W. Stoffels, E. Stoffels, G. Ceccone et al., "Laser-induced particle formation and coalescence in a methane discharge", *Journal of Vacuum Science and Technology A* 17 (6), 3385-3392 (1999).
- <sup>175</sup>Y. Hayashi and K. Tachibana, "Mie-Scattering Ellipsometry for Analysis of Particles Behaviors in Processing Plasmas", *Japanese Journal of Applied Physics* 33, L476-L478 (1994).

- <sup>176</sup>Y Hayashi and K. Tachibana, "Analysis of Spherical Carbon Particle Growth in Methane Plasma by Mie-Scattering Ellipsometry", *Japanese Journal of Applied Physics* 33, 4208-4211 (1994).
- <sup>177</sup>G. Praburam and J. Goree, "Observation of particles layers levitated in a radio-frequency sputtering plasma", *Journal of Vacuum Science and Technology A* 12, 3137 (1994).
- <sup>178</sup>Y Hayashi and K. Tachibana, "Observation of Coulomb-Crystal formation from Carbon Particles Grown in a Methane Plasma", *Japanese Journal of Applied Physics* 33, L804-L806 (1994).
- <sup>179</sup>Y Hayashi and K. Tachibana, "Coulomb crystal formation from growing particles in a plasma and the analysis", *Journal of Vacuum Science and Technology A* 14 (2), 506-510 (1996).
- <sup>180</sup>Ph. Serp, R. Feurer, Ph. Kalck et al., "A chemical vapour deposition process for the production of carbon nanospheres", *Carbon* 39 (621-628) (2001).
- <sup>181</sup>X. H. Chen, F. M. Deng, J. X. Wang et al., "New method of carbon onion growth by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Chemical Physics Letters* 336, 201-204 (2001).
- <sup>182</sup>Y. Catherine, A. Pastol, L. Athouel et al., "Diagnostics of CH<sub>4</sub> Plasmas Used For Diamond-Like Carbon Deposition", *IEEE Transactions on Plasma Science* 18 (6), 923-929 (1990).
- <sup>183</sup>J. H. Kiefer, S. S. Sidhu, R. D. Kern et al., "The Homogeneous Pyrolysis of Acetylen II: The High Temperature Radical Chain Mechanism", *Combustion Science and Technology* 82, 101-130 (1992).
- <sup>184</sup>T. Fujii, "Neutral product analysis of the microwave C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> plasma: C<sub>m</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>5</sub> and larger", *Journal of Applied Physics* 82, 2056-2059 (1997).
- <sup>185</sup>J. Roth and C. Garcia-Rosales, "Analytic description of the chemical erosion of graphite by hydrogen ions", *Nuclear Fusion* 36 (12), 1647-1659 (1996).
- <sup>186</sup>L. Sansonnens, A. A. Howling, Ch. Hollenstein et al., "The role of metastable atoms in argon-diluted radiofrequency plasmas", *Journal of Physics D : Applied Physics* 27, 1406-1411 (1994).
- <sup>187</sup>G. S. Selwyn, J. E. Heidenreich, and K. L. Haller, "Particle trapping phenomena in radio frequency plasmas", *Applied Physics Letters* 57 (18), 1876-1878 (1990).
- <sup>188</sup>A. Bouchoule, A. Plain, Ph. Blondeau et al., "Particle generation and behaviour in a silane-argon low-pressure discharge under continuous or pulsed radio-frequency excitation", *Journal of Applied Physics* 70 (4), 1991-2000 (1991).
- <sup>189</sup>Ch. Hollenstein, J.-L. Drier, L. Sansonnens et al., "Diagnostics of particle genesis and growth in RF silane plasmas by ion mass spectrometry and light scattering", *Plasma Sources and Science Technology* 278 (1994).
- <sup>190</sup>A. Bouchoule, "Dusty Plasmas between Science and Technology" (Wiley, New York, 1998).
- <sup>191</sup>Y. Segui and P. Raynaud, "Plasma diagnostic by infrared absorption spectroscopy", in *Plasma processing of Polymers* (Dordrecht: Kluwer, 1997), Vol. 346.
- <sup>192</sup>A. Campargue, M. Chenevier, M. Fayette et al., "Fourier transform diagnostics of gaseous species during microwave assisted diamond deposition", *Applied Physics Letters* 62, 134-136 (1993).
- <sup>193</sup>T. Mitomo, T. Ohta, E. Kondoh et al., "An investigation of product distribution in microwve plasma for diamond growth", *Journal of Applied Physics* 70, 4532-4539 (1991).
- <sup>194</sup>L. E. Kuentzel, "Index of Mass Spectral Data" (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1963).
- <sup>195</sup>P. Reinke, W. Jacob, and W. Möller, "Influence of the ion energy on the growth and structrue of thin hydrocarbon films", *Journal of Applied Physics* 74 (2), 1354-1361 (1993).

- 
- <sup>196</sup>R. N. Rudolph and J. H. Moore, "*Plasma polymerization and a-C:H film ablation in microwave discharges in methane diluted with argon and hydrogen*", *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 10, 451-471 (1990).
- <sup>197</sup>J. A. Mucha, D. L. Flamm, and D. E. Ibbotson, "*On the role of oxygen in hydrogen in diamond-forming discharges*", *Journal of Applied Physics* 65, 3448-3452 (1989).
- <sup>198</sup>H. Bockhorn, F. Fetting, and H. W. Wenz, "*Investigation of the formation of high molecular hydrocarbons and soot in premixed hydrocarbon-oxygen flames*", *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 87, 1067-1073 (1983).
- <sup>199</sup>L. Boufendi, J. Gaudin, S. Huet et al., "*Detection of particles of less than 5 nm in diameter formed in an argon-silane capacitively coupled radio-frequency discharge*", *Applied Physics Letters* 79 (26), 4301-4303 (2001).
- <sup>200</sup>D. M. Gruen, "*Nucleation, Growth and Microstructure of Nanocrystalline Diamond Films*", *MRS Bulletin* September, 32-35 (1998).
- <sup>201</sup>H. M. Anderson, R.; Jairath, and J.L. Mock, "*Particulate generation in Silane/Ammonia rf discharges*", *Journal of Applied Physics* 67 (9), 3999-4011 (1990).
- <sup>202</sup>Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Inagaki et al., "*Growth and structure of graphitic tubules and polyhedral particles in arc-discharge*", *Chemical Physics Letters* 204 (3-4), 277-282 (1993).



## Constantes et symboles

### Constantes

$e$	: charge de l'électron	$1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$m_e$	: masse de l'électron	$9.1095 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$
$\epsilon_0$	: constante diélectrique du vide	$8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
$g$	: accélération de gravitation	$10 \text{ m s}^{-2}$
$k_B$	: constante de Boltzmann	$1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
$h$	: constante de Plank	$6.6262 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
$c$	: vitesse de de la lumière dans le vide	$2.9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-2}$
$\sigma_T$	: constante de Stephan-Boltzmann	$5.6703 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
$\pi$	:	3.14156...
$A_t$	: constante pour l'émission thermoionique	$1.5 \cdot 10^6 \cdot \text{A} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{m}^{-2}$
amu	: unité de masse atomique	$1.66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$

### Paramètres du plasma

$\lambda_D$	: longueur de Debye dans le plasma	[m]
$T_e$	: température électronique	[K]
$T_i$	: température ionique	[K]
$n_{e0}$	: densité électronique moyenne	$[\text{m}^{-3}]$
$n_{i0}$	: densité ionique moyenne	$[\text{m}^{-3}]$
$E_{i0}$	: énergie des ions	[J]
$m_i$	: masse des ions	$[\text{K}_g]$
$\bar{E}_0$	: champ électrostatique moyen	$[\text{V} \cdot \text{m}^{-1}]$
$\bar{v}_i$	: vitesse des ions	[m/s]
$\bar{u}_i$	: vitesse de dérive des ions	[m/s]
$f(\bar{v}_i)$	: fonction de distribution de vitesse des ions	

## Paramètres du gaz

$T_{\text{gaz}}$	: température du gaz	[K]
$n_n$	: densité moyenne du gaz	[m <sup>-3</sup> ]
$m_n$	: masse des molécules de gaz	[m <sup>-3</sup> ]
$v_{\text{th},n}$	: vitesse thermique moyenne des molécules de gaz	[m· s <sup>-1</sup> ]
$\lambda_{\text{ipm}}$	: libre parcours moyen	[m]
$\bar{v}_n$	: vitesse moyenne des molécules de gaz	[m· s <sup>-1</sup> ]
$\eta$	: viscosité du gaz	[Pa· s]
$S_{\text{supersat}}$	: coefficient de supersaturation du gaz	
$k_n$	: nombre de Knudsen	

## Propriétés des particules dans le plasma

$a$	: distance moyenne entre les particules dans le plasma	[m]
$r_p$	: rayon des particules	[m]
$n_p$	: densité des particules	[m <sup>-3</sup> ]
$v_p$	: volume des particules	[m <sup>3</sup> ]
$vf_p$	: fraction volumique des particules	
$\rho_p$	: masse volumique des particules	[Kg· m <sup>3</sup> ]
$m_p$	: masse des particules	[Kg]
$Df_p$	: Coefficient de fractalité des particules (agglomérats)	
$T_p$	: température des particules	[K]
$\bar{v}_p$	: vitesse moyenne des particules	[m· s <sup>-1</sup> ]
$Q_p$	: charge portée par les particules	[C]
$Z_p$	: nombre de charges élémentaires portées par les particules	
$Z_{p\text{Max}}$	: charge maximum portée par les particules	
$V(r_p)$	: potentiel électrique à la surface des particules relativement au potentiel du plasma	[V]
$V_f(r_p)$	: idem, à l'équilibre	[V]
$E_f(r_p)$	: champ électrique à la surface des particules, à l'équilibre	[V· m <sup>-1</sup> ]

---

$I_{p,i}$	: courant ionique à la surface des particules	$[A \cdot s^{-1}]$
$I_{p,e}$	: courant électronique à la surface des particules	$[A \cdot s^{-1}]$
$I_{th}$	: courant d'émission thermoionique à la surface des particules	$[A \cdot s^{-1}]$
$W_{f,rp}$	: énergie de seuil pour l'émission d'électrons, pour un cluster d'atomes ou une particule	$[J]$
$W_{f,\infty}$	: énergie de seuil pour l'émission d'électrons pour le matériau brut correspondant	$[J]$
$\epsilon_{p,r}$	: permittivité diélectrique d'un cluster d'atomes ou d'une particule	
$\epsilon_{p,\infty}$	: permittivité diélectrique du matériau brut correspondant	
$\sigma_{p,mi}$	: section efficace de transfert de quantité de mouvement par les ions	$[m^2]$
$\gamma_p$	: tension de surface pour une gouttelette (particule)	$[J/m^2]$
$K(...)$	: fonction de coagulation des particules	$[m^3/s]$

#### Forces sur les particules

$\vec{F}_{id}$	: force d'entraînement par les ions sur les particules
$\vec{F}_{p,e}$	: force électrostatique sur les particules
$\vec{F}_{p,nd}$	: force d'entraînement par les neutres sur les particules
$\vec{F}_{p,th}$	: force de thermophorèse sur les particules
$\vec{F}_{p,g}$	: force de gravitation sur les particules

## Détection des particules

$\nu, \lambda$	: fréquence, longueur d'onde pour une onde électromagnétique	
$T_R(\lambda)$	: Transmission du faisceau laser ou infrarouge transmise à travers le plasma	
$I(\lambda)$	: Intensité de ce faisceau le long du chemin optique	$[\text{W} \cdot \text{m}^{-2}]$
$I_{\text{las}}$	: Intensité du faisceau laser incident sur les particules	$[\text{W} \cdot \text{m}^{-2}]$
$C_{\text{ext}}$	: Section efficace d'extinction	$[\text{m}^2]$
$C_{\text{abs}}$	: Section efficace d'absorption	$[\text{m}^2]$
$C_{\text{scatt}}$	: Section efficace de diffusion	$[\text{m}^2]$
$C_{\text{phot}}$	: Section efficace de photodétachement	$[\text{m}^2]$
$Q_{\text{abs}}(\lambda)$	: Coefficient d'absorption ( $Q_{\text{abs}} = C_{\text{abs}} / \pi r^2$ )	
$m$	: Indice de réfraction pour les particules	
$E_{\perp}$	: Composante du champ électrique perpendiculaire au plan de diffusion	$[\text{V} \cdot \text{m}^{-1}]$
$E_{\parallel}$	: Composante du champ électrique parallèle au plan de diffusion	$[\text{V} \cdot \text{m}^{-1}]$
$I_{\perp}$	: Intensité mesurée selon la polarisation perpendiculaire au plan de diffusion	$[\text{W} \cdot \text{m}^{-2}]$
$I_{\parallel}$	: Intensité mesurée selon la polarisation parallèle au plan de diffusion	$[\text{W} \cdot \text{m}^{-2}]$
$R$	: Distance d'observation de la lumière diffusée	$[\text{m}]$
$P$	: Degré de polarisation de la lumière diffusée	
$T_M$	: Transmission par les miroirs de la cavité Ring Down	
$R_M$	: Réflectivité de ces miroirs	
$L$	: Distance entre les deux miroirs de la cavité Ring Down	$[\text{m}]$
$d$	: Extension du plasma	$[\text{m}]$
$B(\lambda, T_p)$	: Fonction de Planck pour l'émission spectrale	$[\text{J} \cdot \text{m}^{-4}]$
$\epsilon_{\lambda}$	: Emissivité des particules ou des particules	

## Curriculum Vitae

Je suis né le 9 mars 1970 à Fribourg. Après l'obtention d'une maturité fédérale scientifique au collège St-Michel à Fribourg (1982-1990), j'ai consacré une année (1990-1991) à approfondir mes connaissances musicales au conservatoire de la même ville (piano, solfège) et travaillé simultanément comme intérimaire.

J'ai ensuite étudié deux ans (1991-1993) dans la section de physique à l'Ecole polytechnique Fédérale de Zurich. Au bénéfice d'une bourse d'échange "Mobilité", j'ai passé ma troisième année de formation à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1993-1994) et décidé d'y continuer mes études (1994-1996) jusqu'à l'obtention du diplôme **d'ingénieur physicien EPFL** en mars 1996.

Je me suis particulièrement intéressé à la physique des plasmas au Centre de Recherche en Physique des Plasmas, à Lausanne, où j'ai réalisé mon travail de diplôme. J'y ai ensuite travaillé comme assistant depuis le mois d'avril 1996, puis comme assistant-doctorant dans le groupe des applications industrielles des plasmas depuis le mois de mars 1999.