



HAL
open science

Synthèse de particules submicroniques de type $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$ et métallisation Palladium dans un réacteur plasma basse pression

François Vivet

► **To cite this version:**

François Vivet. Synthèse de particules submicroniques de type $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$ et métallisation Palladium dans un réacteur plasma basse pression. Physique des Hautes Energies - Expérience [hep-ex]. Université d'Orléans - EA CEDETE 1210, 1997. Français. NNT: . tel-02111956

HAL Id: tel-02111956

<https://hal.science/tel-02111956>

Submitted on 26 Apr 2019

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

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

THESE

Pour l'obtention du titre de
Docteur en Sciences de l'Université d'Orléans

Synthèse de particules submicroniques de
type $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ et métallisation Palladium
dans un réacteur plasma basse pression

Par

François VIVET

Spécialité : Physique des plasmas

soutenue le 27 novembre 1997 devant la commission d'examen

:

P. Ranson

Président

J.C. Bertolini

Rapporteurs

Ch. Hollenstein

P. Brault

Examineurs

J. Perrin

L. Vandenbulcke

A. Bouchoule

Directeur de thèse

À ma famille, avec une pensée particulière pour mon père

À ma femme Isabelle et à mon fils Thomas

Aux 'gnass' du Prytanée de La Flèche

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le laboratoire du Groupe de Recherches sur l'Énergétique des Milieux ionisés à l'Université d'Orléans. Je tiens à remercier A. Bouchoule de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je souhaite exprimer ma plus vive reconnaissance à Messieurs J.C. Bertolini et Ch. Hollenstein, qui ont accepté de participer à mon jury de thèse et d'en être les rapporteurs.

Merci aux membres du Jury d'avoir travaillé sur un mémoire que sa présentation non définitive rendait difficile à lire.

Qu'André Bouchoule qui a dirigé cette thèse trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie Pascal Brault pour les nombreuses discussions que nous avons eu ensemble.

Je tiens également à remercier B. Dumax, C. Laure et A. Bonnet pour leur aide efficace.

Je n'oublie pas D. Jalabert et C. Andreazza, respectivement du service de microscopie électronique et du CRMD, qui ont accepté de consacrer un peu de leur temps pour me former à leur technique d'analyse.

Enfin un merci Global à tous les membres du GREMI, et en particulier à S. Jauffrion et E. Coudert, pour l'aide tout au long de ces 3 années passées au GREMI. Que tous mes camarades Doctorants du laboratoire trouvent ici un témoignage de mon amitié.

I INTRODUCTION

I.1 L'origine des plasmas poussiéreux et le contexte de ce travail	1
I.2 Présentation du sujet	3
I.3 Organisation de la thèse	6

II ETAT DES CONNAISSANCES SUR LES DECHARGES ARGON-SILANE

III GENERALITE SUR LE $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$

III.1 Structure du carbure de silicium	10
III.2 Application du carbure de silicium	10
III.3 Synthèse	11

IV LE CADRE EXPERIMENTAL

IV.1 Le réacteur	13
IV.2 Les lignes de gaz	15
IV.3 Le système de pompage et la mesure des pressions	19
IV.4 Le générateur RF	19

V LES DIAGNOSTICS

V.1 Les diagnostics in-situ	22
V.1.1 Spectroscopie d'émission	22
V.1.2 Spectrométrie de masse	29
i) Principe	29
ii) Appareillage	29
iii) Montage expérimental	30
V.2 Les diagnostics ex-situ	32
V.2.1 Microscopie électronique à transmission (MET)	32
i) Principe	32
ii) Montage expérimental et manipulations	33
V.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	36
i) Principe	36
ii) Mise en oeuvre pratique	37
iii) Appareillage	38
V.2.3 Spectroscopie de photoélectrons (XPS ou ESCA)	40
i) Principe	40
ii) Appareillage	40
iii) Décomposition d'un spectre ESCA	41
iv) Analyse qualitative et quantitative des spectres	42

VI GENERATION DE POUDRES DE $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$: PROCEDE A UNE ETAPE

VI.1 Analyse de la chimie plasma	45
VI.1.1 Cas d'un plasma argon-méthane	46
i) Niveaux de l'argon	48
ii) Equations bilan de l'état métastable ($1s_5$) de l'argon	51
iii) Dissociation du méthane	57
iv) Formation du radical CH	69
v) Importance des réactions électrons-méthane	72
VI.1.2 Cas d'un plasma argon-silane	74
i) Niveaux de l'argon	74
ii) Détermination expérimentale de la densité du niveau métastable $1s_5$ de l'argon	79
iii) Equation bilan du niveau $1s_5$	81
iv) Dissociation du silane	86
VI.1.3 Cas d'un plasma argon-silane-méthane	90
i) Détermination expérimentale de la densité des $\text{Ar}(1s_5)$	91
ii) Niveaux de l'argon	94
iii) Produits de dissociation du silane et du méthane	100
VI.2 Caractérisation des poudres	108
VI.2.1 Résultats de l'analyse par XPS	108
i) Influence de la puissance RF sur la stoechiométrie des poudres	111
ii) Influence du temps sur la composition des poudres	114

VI.2.2 Spectroscopie infra-rouge par transformée de Fourier (FTIR)	118
i) Les liaisons associées au carbone	120
ii) Les liaisons associées au silicium	121
VI.2.3 Microscopie électronique à transmission (MET)	126
i) statistique de taille	126
ii) Mise en évidence d'un ordre partiel dans le matériau	130
VI.3 Bilan sur le matériau synthétisé	131
VII GENERATION DE POUDRES DE $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$: PROCEDE A DEUX ETAPES	
VII.1 Spectroscopie d'émission	134
VII.2 Caractérisation des poudres	141
VII.2.1 Résultats de l'analyse des poudres par XPS	141
VII.2.2 Résultats de l'analyse par FTIR	144
i) les liaisons Si-H	146
ii) les liaisons C-H	146
iii) les liaisons Si-C	146
VII.2.3 Résultats de l'analyse des poudres par MET	147
i) statistique de taille et comparaison avec a-Si:H	147
ii) morphologie	151
iii) synthèse de poudres amorphes et post-traitement à haute puissance	152
VII.3 Conclusion	156

VIII METALLISATION DES POUDRES	
VIII.1 Modèle simplifié de diffusion du palladium	159
VIII.2 Dispositif expérimental de métallisation	162
VIII.3 Pulvérisation du palladium	163
VIII.4 Spectroscopie d'émission	166
i) Montage expérimental	166
ii) Mise en évidence par spectroscopie d'émission du palladium pulvérisé	168
iii) Influence de la tension de polarisation du filament sur la raie 340,4 nm de palladium	169
iv) Répartition du nuage de palladium dans la décharge	170
VIII.5 Traitement des poudres	171
VIII.5.1 Analyse des poudres métallisées	172
i) XPS	172
ii) MET	177
VIII.5.2 Cause de l'inégalité du taux de couverture des poudres	181
VIII.6 Simulation	183
VIII.6.1 Présentation de l'équation de diffusion et solution exacte	183
VIII.6.2 Numérisation	187
VIII.6.3 Comparaison mesures-simulation	188
VIII.7 Conclusion	191
IX CONCLUSION GENERALE	193

I INTRODUCTION

I.1 L'origine des plasmas poussiéreux et le contexte de ce travail

L'utilisation de décharge plasma pour obtenir des dépôts à partir d'une phase vapeur (PE et PA-CVD) par création de radicaux réactifs s'est généralisée durant ces 15 dernières années dans l'industrie des circuits intégrés. En effet, la combinaison des technologies de masquage, gravure plasma et PECVD a permis d'atteindre des dimensions de structure inférieure au micromètre ce qui était inenvisageable par les procédés sous voie liquide. Cependant cet outil irremplaçable a aussi des défauts : à la naissance de la technologie 1 μm les taux de perte dans la fabrication de circuits ULSI (Ultra Large Scale Integrated) sont subitement devenus importants, de l'ordre de 40 %. Le premier G. S. Selwyn **[Sel1-3]** met en évidence la corrélation entre la contamination des plaquettes traitées et l'apparition de particules au sein des plasmas de dépôt à la fin des années 80 : les plasmas poussiéreux sont nés.

Langmuir avait déjà remarqué la présence de particules dans certains plasmas **[Lan]** mais ce n'était qu'une observation expérimentale de type académique.

La croissance de ces particules est maintenant bien comprise et des modèles existent dans certains cas précis tels que les plasmas basse pression Argon/Silane utilisés pour le dépôt de films de silicium amorphe hydrogéné.

Les tentatives de valorisation de ces poudres ont débuté avec l'amélioration des connaissances à leur sujet. Ainsi, les plasmas poussiéreux apparaissent comme

un outil intéressant pour créer des particules dans une large gamme de tailles. Il est par ailleurs possible dans certains cas d'obtenir des particules calibrées, ce qui est un atout certain, notamment dans la synthèse de céramiques.

Une autre application envisagée est de les utiliser comme support de matériaux à propriétés catalytiques tels que le rhodium (Rh), le platine (Pt) ou le palladium (Pd). L'intérêt des nano-matériaux est leur surface spécifique qui peut être multipliée par 5 comparée à une surface plane traditionnelle, à masse égale de support. Or la réduction de la masse support, donc inactive par définition, est une préoccupation importante dans la catalyse. Un grand soin doit cependant être porté à la fabrication de ces poudres-supports car elles sont appelées à être utilisées dans des conditions extrêmes notamment en température : bon nombre de réactions catalytiques se produisent à haute, voire très haute température (plus de 1000 degrés Celsius) ou sont exothermiques. Il faut donc un support diffusant bien la chaleur pour éviter tout point chaud qui rendrait inhomogène le pouvoir de catalyse. Enfin il faut bien entendu que le support ne soit pas détruit par une trop forte température. Cet axe de recherche est prometteur tant pour la Science que pour des applications industrielles futures. En effet, de nombreux procédés industriels doivent leur efficacité aux recours de catalyseurs et la valeur des marchandises ainsi produites se compte en milliards chaque année. D'autre part la prise en compte de la protection de l'environnement est de plus en plus forte et la législation évolue dans ce sens. Le rôle des catalyseurs pourrait alors devenir prédominant pour éviter la formation au cours des réactions ou détruire après leur formation les composés nuisibles comme

par exemple le benzène (C_6H_6), le mono-oxyde de carbone (CO) les oxydes de soufre ou encore les oxydes d'azote (NO_x).

I.2 Présentation du sujet

L'étude présentée dans ce mémoire s'inscrit dans le développement de nouvelles voies de synthèse de catalyseurs. Elle a été soutenue par un contrat européen BRITE-EURAM. Ce contrat a, outre un volet sur les microcatalyseurs, deux autres composantes : l'élaboration de nanomatériaux et le contrôle de réacteurs en présence de particules.

Une étude préliminaire a tout d'abord été effectuée à l'Institut de Recherche sur la Catalyse (IRC) de Lyon en tant que partenaire du contrat BRITE-EURAM pour déterminer le matériau support ainsi que le matériau catalytique. Traditionnellement, les catalyseurs non massiques sont élaborés par dispersion de métal actif sur un support convenable, par exemple SiO_2 ou Al_2O_3 . Cependant l'apparition de points chauds et les conséquences néfastes pour la catalyse qui en découlent au cours de réactions à haute température ont orienté les recherches vers des matériaux supports de type céramique. Deux types de supports, le carbure de silicium (SiC) et le nitrure de silicium (Si_3N_4) offrent un intérêt certain pour leurs propriétés mécaniques (bonne résistance à l'érosion), leur bonne stabilité thermique et leur conductivité thermique élevée permettant d'éviter les surchauffes locales.

Le choix du matériau catalytique s'est fait quant à lui en tenant compte des principales sources de pollution à combattre aujourd'hui à savoir les hydrocarbures et les gaz d'échappement des voitures, mais aussi en considérant son coût. L'élimination catalytique de ces polluants fait appel essentiellement à des catalyseurs fabriqués à base de métaux nobles tels que le platine, le rhodium ou le palladium, seuls ou associés. Ces métaux (éléments de transition) sont connus pour avoir une activité importante concernant certaines réactions de catalyse mais il est évident que LE catalyseur universel n'existe pas : à chaque réaction correspond le meilleur catalyseur d'où la nécessité d'associer parfois des métaux quand différents polluants issus d'une même source sont à détruire. Cependant les éléments tels que le rhodium sont extrêmement rares, donc chers. En effet il n'y a guère que certaines républiques de l'ex-URSS et l'Afrique du sud qui en produisent des quantités significatives à l'heure actuelle. Cette raison économique a poussé l'industrie à utiliser des matériaux moins onéreux, quitte à ce qu'ils soient moins actifs. Le palladium remplit cette condition, sa proportion dans les mines de métaux nobles étant plus importante que le platine et surtout le rhodium. Mais il présente d'autres avantages tels que ses propriétés catalytiques d'oxydation.

Des tests en catalyse ont été menés à l'IRC sur des poudres commercialisées de carbure et nitrure de silicium métallisées par voie humide avec du palladium. Les résultats encourageants obtenus pour certaines réactions telles que l'hydrogénation du butadiène ont orienté ce travail vers la synthèse de poudres de SiC recouvertes de palladium.

Nous nous sommes engagés dans une approche intégrée, totalement plasma, de la synthèse de catalyseurs submicroniques. Notre objectif était double :

a) produire les poudres de carbure de silicium

b) métalliser ces poudres

sans remise à l'air entre les différentes étapes afin de réduire les sources de contamination.

L'expérience acquise par le G.R.E.M.I. dans le domaine des plasmas poudreux à travers l'étude du plasma de dépôt Ar/SiH₄ a été d'une grande utilité pour fixer le dispositif expérimental de travail. Afin de pouvoir le cas échéant se reporter aux connaissances établies, c'est tout naturellement qu'un réacteur de dépôt à basse pression, équipé d'un générateur radiofréquence (13,56 MHz) similaire à celui déjà utilisé, a été choisi.

Le choix des gaz précurseurs pour obtenir des particules de carbure de silicium s'est porté sur silane et méthane. L'analyse de la formation de particules dans ces milieux à basse pression représente le premier volet de ce travail avec l'exploration d'un champ étendu de paramètres : la valeur des débits des différents gaz, la puissance radiofréquence couplée au plasma et la durée du plasma.

La phase métallisation, au contraire de la génération de poudres, était totalement à développer. Une première difficulté rencontrée a été le stockage des poudres entre leur production et leur métallisation. La possibilité offerte par les plasmas de stocker les particules nous a amené à examiner un procédé intégré comportant trois phases : 1) synthèse de poudres, 2) stockage, 3) métallisation.

Une deuxième difficulté a été le choix du mode de métallisation. Des essais menés au laboratoire pour effectuer des dépôts de Pd sur des substrats, à partir d'organométalliques, ont rencontré des problèmes sérieux de mise en œuvre liés au transport et à la dissociation sélective de ce vecteur de métallisation sous plasma. Une fois de plus c'est la spécificité du milieu plasma qui a offert une solution. Nous nous sommes tournés vers l'idée toute simple d'utiliser la pulvérisation d'un filament de Pd. La polarisation de ce filament plongé dans la décharge nous a permis d'assurer un bombardement suffisamment efficace pour obtenir du métal sous phase vapeur. Cette méthode a donné très vite des résultats et de plus elle présente des avantages de simplicité de mise en œuvre. Nous verrons qu'en contrepartie elle ne permet pas d'obtenir facilement un traitement homogène des poudres dans le réacteur.

I.3 Organisation de la thèse

Une rapide revue des différentes méthodes de dépôt de carbure de silicium est présentée dans la partie suivante puis le dispositif expérimental ainsi que les diagnostics utilisés sont détaillés.

Une cinquième partie est dédiée à la double caractérisation du plasma de synthèse des poudres et des poudres elles-mêmes. Les résultats des analyses par spectroscopie d'émission et dans une moindre mesure par spectrométrie de masse vont mettre en évidence les rôles joués par les deux gaz précurseurs choisis, à savoir le silane et le méthane. Afin de ne pas aborder les difficultés que pose un

mélange à trois gaz trop abruptement, nous avons séparé les problèmes en étudiant successivement des plasmas argon-méthane et argon-silane avant de s'intéresser à une décharge argon-silane-méthane.

Les résultats de la caractérisation du matériau 'poudre' effectuée à l'aide de la spectroscopie infra-rouge (FTIR), de la spectroscopie de photoélectrons (XPS) et de la microscopie électronique à transmission (MET) sont ensuite présentés.

La métallisation des poudres fait l'objet du chapitre VI. Après avoir mis en évidence l'émission du Pd à l'aide du dispositif choisi, nous analyserons la métallisation des poudres. Pour finir un modèle de diffusion des atomes de Pd est proposé.

Une discussion-conclusion montrant tout à la fois les possibilités et les limites de l'approche intégrée termine la présentation de ce travail.

II ETAT DES CONNAISSANCES SUR LES DECHARGES ARGON-SILANE

Le but de ce chapitre est de présenter rapidement les différentes étapes de croissance des poudres dans une décharge argon-silane et de donner quelques ordres de grandeur dont nous nous servirons par la suite. Le modèle décrit [Fri] comporte quatre étapes :

i) La formation d'ions négatifs SiH_3^- par attachement électronique dissociatif sur les molécules de silane joue un rôle important dans la croissance des particules, comme l'ont montré différents travaux [How1] [How2] [Hol]. Ce sont ces ions qui en réagissant avec les molécules de silane selon les réactions : $\text{SiH}_3^- + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5^- + \text{H}_2$, $\text{Si}_2\text{H}_5^- + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_7^- + \text{H}_2$, ... vont donner naissance à des agrégats chargés négativement. Le temps caractéristique de cette chaîne réactionnelle, accélérée en présence de molécules de silane excitées vibrationnellement, est de 0,1 ms. Au fur et à mesure que la taille des nuages augmente, l'effet de relaxation de l'énergie vibrationnelle des molécules de silane à la surface des nuages prend de l'importance. Ces derniers voient alors leur probabilité de réagir avec des molécules de silane excitées diminuer sensiblement. Dès que les nuages atteignent la taille critique de 2 nm, le processus de recombinaison ion-ion ($\text{Si}_n\text{H}_m^- - \text{SiH}_4^+$) arrête les réactions ions négatifs-molécules.

Suit une phase de piégeage sélectif des particules.

ii) Le temps d'attachement non dissociatif d'un électron sur une particule de 2 nm de diamètre est du même ordre de grandeur que le temps de résidence de la particule dans la décharge. Notons que le taux d'attachement électronique non dissociatif augmente fortement avec la taille. Ainsi les particules de taille inférieure à 2 nm n'ont pas le temps de se charger durant leur temps de résidence et passent alors la barrière que constitue la gaine pour les espèces chargées. C'est l'effet de piégeage sélectif.

iii) La phase suivante, qui est une phase de coagulation rapide, débute quand la densité des particules piégées atteint une valeur critique de l'ordre de 10^{11} cm^{-3} . Le temps typique d'apparition de cette phase est de 200 ms à température ambiante et beaucoup plus à 400 K. Dans ces conditions, l'attachement d'ions négatifs du type SiH_3^- sur les particules devient beaucoup plus rapide que les réactions qui permettent à de nouvelles particules de se former (voir i)). Pratiquement plus aucun agrégat nouveau n'est formé. De plus, pour une telle concentration de particules, la probabilité d'interaction entre elles augmente drastiquement. Il est alors question de coagulation des poudres. La durée de cette phase de coagulation est assez faible pour qu'il puisse être possible de considérer en première approximation que la masse totale des poudres reste constante.

iv) La quatrième et dernière étape correspond à une transition de régime de décharge appelée transition $\alpha - \gamma$. Cette transition a lieu au cours de la phase de coagulation durant laquelle les particules voient leur densité diminuer et leur taille augmenter. La perte d'électrons libres par recombinaison électron-ion à la surface des particules prend de plus en plus d'importance jusqu'à devenir plus forte que la

perte aux parois du réacteur. Les particules, ou poudres, ont à ce moment-là un diamètre de l'ordre de 6 nm. Leur charge négative devient importante et l'effet de répulsion électrostatique arrête le phénomène de coagulation. Durant cette période la température électronique augmente pour équilibrer la perte d'électrons, passant de 2-3 eV à 7-8 eV [Bouf]. La densité électronique perd dans le même temps un ordre de grandeur variant de 10^9 cm^{-3} à 10^8 cm^{-3} .

Le basculement de régime de décharge s'accompagne d'une exaltation de l'intensité lumineuse émise par le plasma : les taux d'excitation des niveaux supérieurs de l'argon sont multipliés par un facteur trois ou quatre. De même, le taux de dissociation du silane augmente.

La chimisorption des radicaux de dissociation du silane à la surface des poudres assure par la suite la croissance de celles-ci.

Ce modèle va nous servir de référence pour analyser le comportement des décharges argon-silane-méthane mises en œuvre au cours des travaux présentés dans la suite de ce mémoire. Enfin, citons pour référence le premier et le dernier d'une série d'articles généraux concernant les poudres publiés par le GREMI et sur lesquels nous nous sommes également appuyés :

A.Bouchoule, A.Plain, L.Boufendi, J.Ph.Blondeau, C. Laure

J. Appl. Phys. **70**(4), August 1991

A.Bouchoule, L.Boufendi, J. Hermann, A.Plain, T.Hbid, G.Kroesen, E. and W.W.

Stoffels

Pure & Appl. Chem., Vol. 68, No. 5, pp. 1121-1126, 1996

III GENERALITE SUR LE $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ H

III.1 Structure du carbure de silicium

Le carbure de silicium cristallin existe essentiellement sous deux types de structure :

- _ une structure cubique ($\text{SiC}(\beta)$) de paramètre de maille égale à 4,35 Å
- _ une structure hexagonal ($\text{SiC}(\alpha)$)

Les deux structures peuvent être obtenues simultanément dans un milieu très énergétique, comme une torche à plasma par exemple, à partir d'un mélange silane-méthane. Un post-traitement thermique des poudres met en évidence une disparition de la structure hexagonale au profit de l'arrangement cubique.

III.2 Applications du carbure de silicium

Les qualités de dureté, de résistance à la corrosion et aux chocs thermiques et de stabilité thermique du SiC en font un candidat idéal pour la fabrication de céramiques à partir de poudres [Git][Boui]. Ces mêmes qualités font de lui un abrasif incorporé apprécié. Déposé en couche mince, il constitue un produit de revêtement qui permet de réduire l'abrasion de pièces mécaniques subissant des frottements et sert aussi de protection réfractaire.

Le SiC cristallin peut également être dopé avec des impuretés pour être utilisé comme semi-conducteur de type n ou p. Il intervient alors dans la fabrication de

composants électroniques dont l'intérêt est de fonctionner à haute température, la hauteur de la bande interdite de ce semi-conducteur étant élevée (2,8-3,3 eV pour les différents arrangements du SiC(α) et 6,0 eV pour le SiC(β)).

Enfin un domaine nouveau où le a-Si_xC_{1-x}:H émerge en force depuis quelques temps est l'optoélectronique. Des études **[Mui]** ont montré que la largeur de bande interdite du matériau a-Si_xC_{1-x}:H dépend de la composition chimique x du film et de la quantité d'hydrogène incorporée. Pour donner un ordre de grandeur, le saut en énergie optique peut varier de 1,8 eV pour un film de a-Si:H à 2,8 eV pour un film de a-C:H. Les applications envisageables, telles que la conversion de l'énergie solaire, sont multiples.

III.3 Synthèse

Les plasmas thermiques sont fortement utilisés pour synthétiser les poudres ultra-fines de carbure de silicium car ils offrent un milieu très énergétique et permettent de travailler facilement avec des mélanges divers. Les deux gaz précurseurs choisis sont souvent le silane (SiH₄) et le méthane (CH₄) l'état du mélange à très haute température étant thermodynamiquement favorable à la synthèse du SiC. Cependant d'autres réactants peuvent être utilisés.

Certains **[Suz]** obtiennent des poudres ultra-fines de SiC et Si₃N₄ à partir d'un mélange à pression atmosphérique de chloro-silanes (SiCl₄, SiHCl₃, SiH₂Cl₂) et d'éthylène (C₂H₄) ou d'ammoniaque (NH₃) injectés dans une torche à plasma. Un post-traitement thermique à 1773 K leur permet de transformer la phase amorphe en

phase cristalline et de faire disparaître les produits dérivés de cette méthode tels que le NH_4Cl .

D'autres [Tou1-2][Cau] fabriquent des poudres ultra-fines de Si_3N_4 , FeSi_2 , TiO_2 , ou ZrB_2 SiC en irradiant un mélange de gaz à pression atmosphérique avec le faisceau haute puissance (1 kW) d'un laser à CO_2 fonctionnant en mode continu.

Le dépôt de films minces de $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ amorphe peut être obtenu par ces méthodes employant des plasmas thermiques mais pour obtenir des couches de bonne qualité, les plasmas de dépôt traditionnels basse pression et hors équilibre thermodynamique sont le plus souvent mis en oeuvre.

Le tableau n°1 présente les caractéristiques de quelques procédés basse pression.

Méthode de dépôt	Nature des précurseurs	Pression (Pa)	Température de dépôt (°C)	Vitesse de dépôt ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	Nature des films	Réf.
LPCVD	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3+\text{H}_2$	1300	1000-1200	--	pc	[Mot]
	$\text{SiEt}_4+\text{SiH}_4+\text{H}_2$	1300	800-100	1-3	a	[Mes]
Dépôt ionique (RF)	$\text{Si}^+ + \text{C}_2\text{H}_2$	0,07	800-1000	1,2	pc	[Mur]
	$\text{Si}^+ + \text{CH}_4$	0,03-0,08	200-600	<0,2	a, pc	[Yos1]
Pulvérisation (RF)	$\text{SiC}\alpha^{**}$	0,7	80-900	0,1-0,7	a, pc	[Was]
	$\text{Si}^{**} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	0,3-0,4	250	1	ah	[Gui]
	$\text{Si}^{**} + \text{C}^{**} + \text{H}_2$	1-10	40-250	0,3-1	ah	[Kat]
PECVD	$\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$	0,04-0,4	25-600	0,05-1,5	ah	[Yos2]
	$\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$	50-100	200-500	0,3	ah	[And]
	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}(+\text{He})$	100	40-600	0,06	ah	[Mun]

tableau n°1 : comparaison des principaux procédés basse pression d'obtention de couches minces de carbure de silicium (pc : polycristallin ; a : amorphe ; ah : amorphe hydrogéné).

* silicium mono ou polycristallin sublimé par bombardement électronique

** cible(s) bombardée(s) par des ions d'Ar⁺

IV LE CADRE EXPERIMENTAL

IV.1 Le réacteur

Le réacteur (figure 1) est constitué d'une électrode reliée à un générateur radiofréquence travaillant à 13,56 MHz via une boîte d'accord, électrode placée dans une électrode cylindrique à la masse. L'électrode RF est un ensemble en inox de 13 cm de diamètre supporté par une contre-électrode elle aussi en inox qui est portée à la masse, les deux étant isolées l'une de l'autre par une entretoise de céramique.

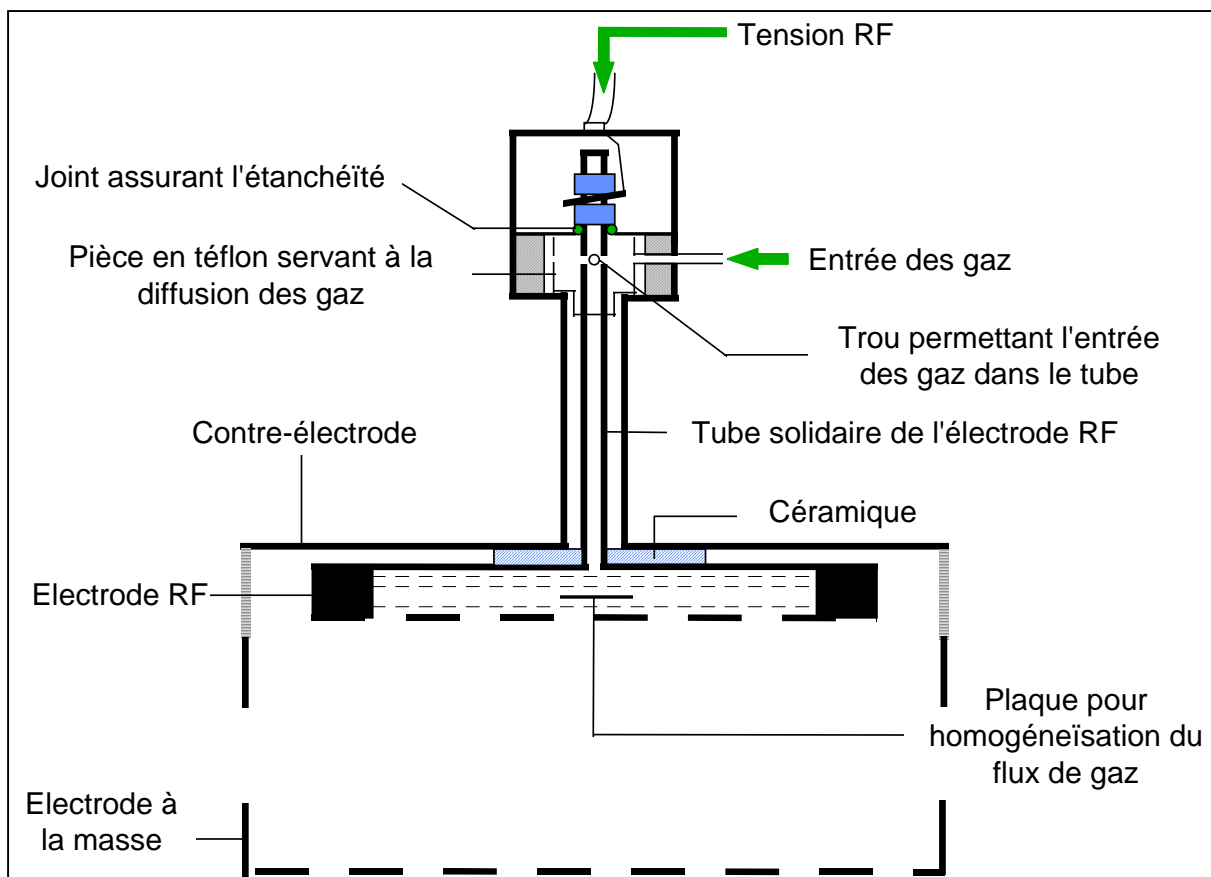


Figure 1 : détails du réacteur

Les gaz sont introduits à travers l'électrode RF par le même tube de diamètre intérieur 6 mm qui sert à relier cette dernière à l'alimentation RF. Des grilles sont montées sur l'électrode RF pour assurer un écoulement le plus homogène possible des gaz. Ce type de montage est appelé électrode-douche. L'électrode à la masse en forme de cylindre d'un diamètre intérieur de 13,4 cm vient se visser sur la contre-électrode. Elle est fermée à sa base par une grille en inox ayant une transparence d'environ 20%. Un flux gazeux vertical assez homogène peut ainsi être obtenu dans le réacteur, de l'électrode RF vers le bas de la boîte cylindrique. La hauteur entre l'électrode RF et la grille à la masse est de 3,3 cm. La valeur typique de pression totale de travail est de 13 Pa, principalement assurée par un débit d'Ar de 36 sccm

correspondant à une vitesse d'écoulement de 36 cm.s^{-1} dans le réacteur. Quatre ouvertures pratiquées dans les parois du réacteur permettent un accès optique selon deux directions diamétrales perpendiculaires entre elles. Deux d'entre elles, en regard, sont des fentes de 3 cm de haut et de 0.2 cm de large. Les deux autres sont de forme circulaire avec un diamètre de 2,5 cm. Cette taille a été choisie afin d'augmenter la quantité de lumière directement observable à partir du plasma en prévision de l'étude de raie de faible intensité telle que la raie 431,4 nm de CH. En contrepartie ceci nous a contraints à travailler en fermant ces ouvertures avec des grilles pour éviter que le plasma ne s'étende à l'extérieur du réacteur et aussi réduire l'éjection des particules hors du plasma.

Le réacteur peut être translaté verticalement à l'aide d'un système de vis sans fin muni d'un vernier, sans perturber la décharge elle-même.

L'enceinte à vide qui entoure ce réacteur est un cylindre en aluminium d'une hauteur de 21.5 cm et d'un diamètre de 31,5 cm (figure 2) muni de flasques, le flasque supérieur tenant l'ensemble de la boîte à décharge par un soufflet en inox. Le flasque inférieur sert de support pour la mise en œuvre d'analyses diverses. Trois hublots en verre d'un diamètre de 4 cm et un hublot en quartz de diamètre 10 cm sont présents sur les parois latérales de la chambre à vide et permettent une étude spectroscopique du plasma. Ils sont situés selon un diamètre de l'enceinte et à 90° de celui-ci.

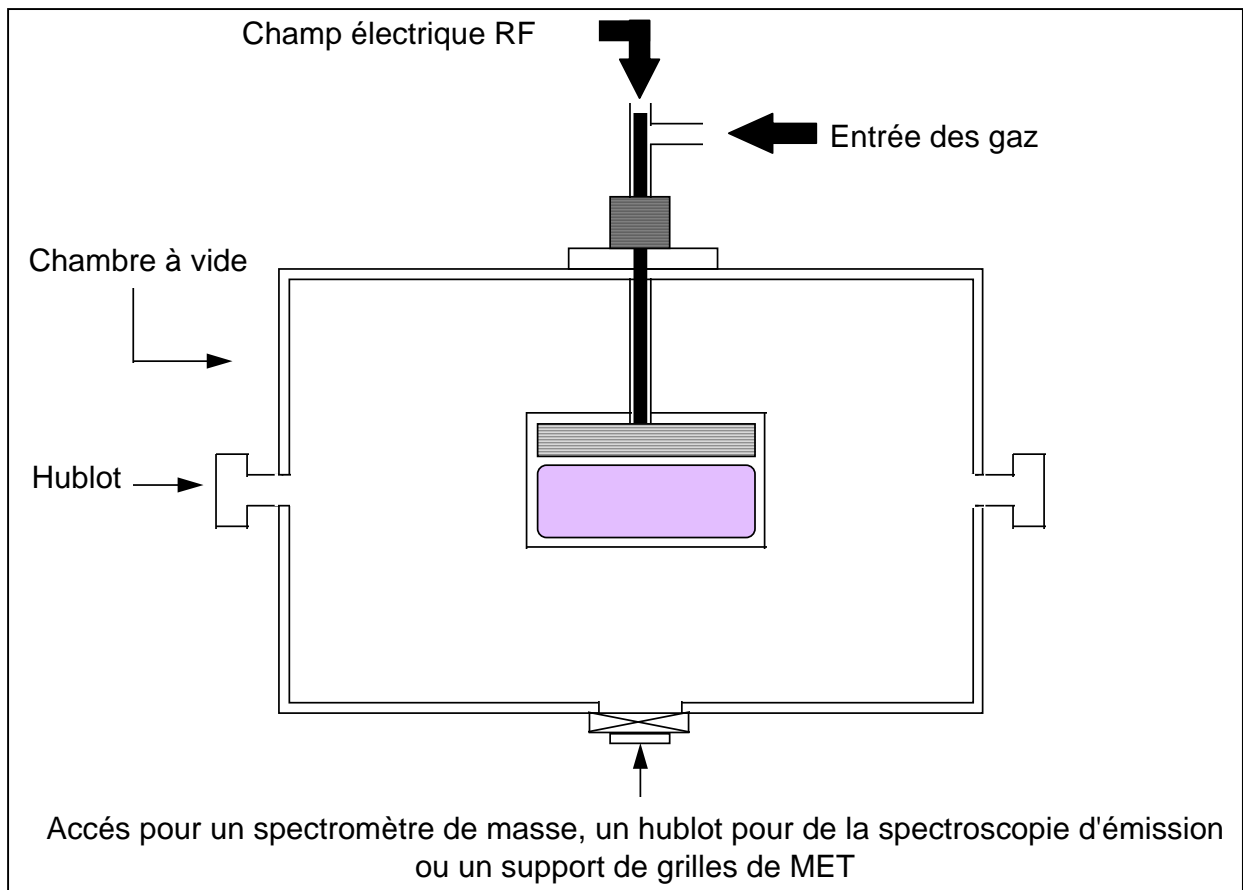


Figure 2 : schéma global du montage expérimental

IV.2 Les lignes de gaz

Le schéma complet de l'alimentation en gaz et du système de pompage fait l'objet de la figure 3. Durant cette étude nous avons utilisé des plasmas d'argon pur (stockage des particules, nettoyage) et des plasmas dans lesquels du silane et du méthane sont ajoutés avec des débits relatifs faibles, de façon contrôlée tant en débit qu'en durée de flux.

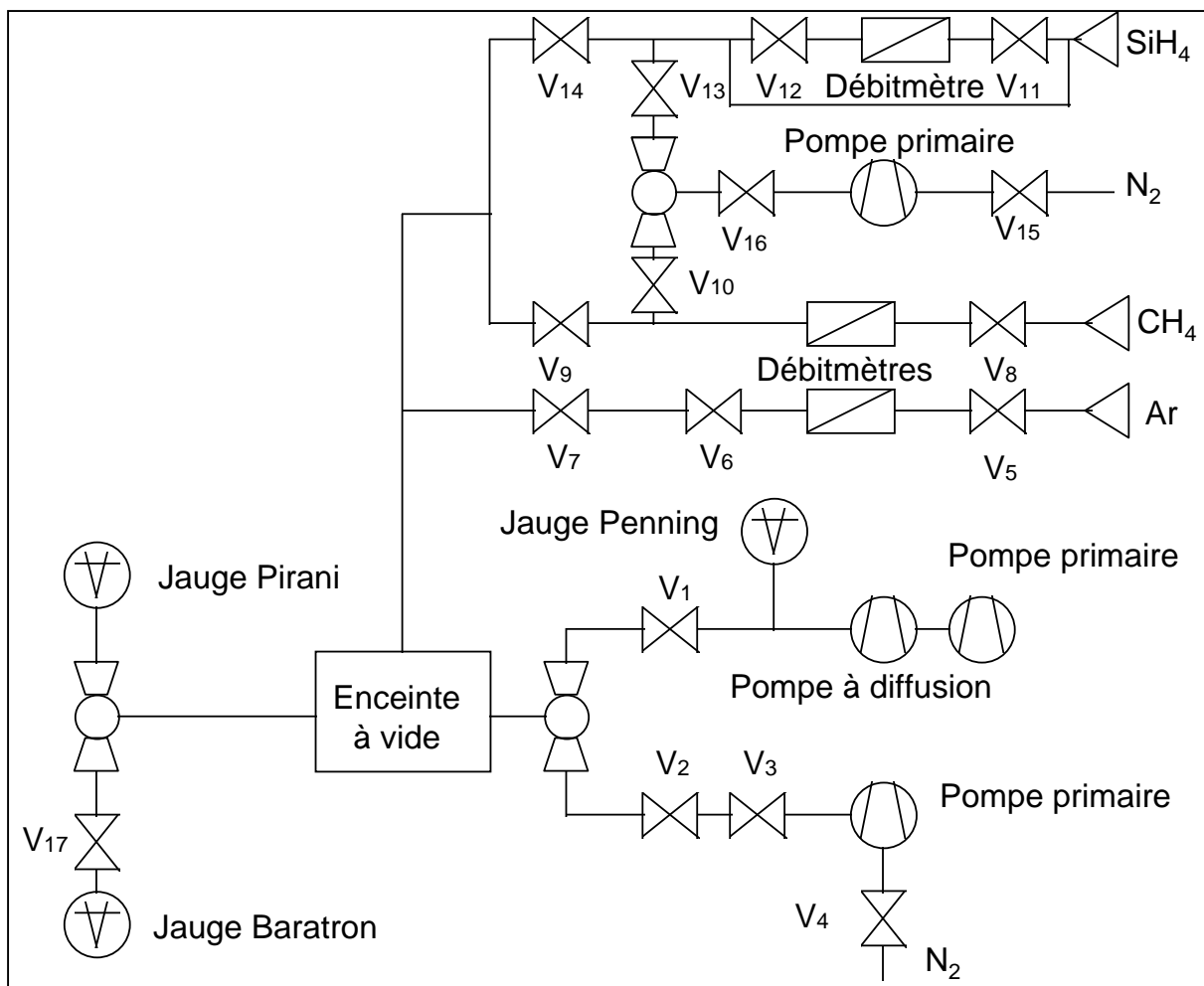


Figure 3 : schéma d'alimentation des gaz et du pompage

Le flux d'argon est ajusté grâce à un débitmètre massique fonctionnant dans la gamme 0-100 sccm. Une vanne manuelle (V_5) se trouve en amont du débitmètre pour isoler ce dernier de la ligne d'arrivée de l'argon et une électrovanne (V_7) ainsi qu'une vanne manuelle (V_6) sont situées en aval pour isoler le réacteur.

Le flux de méthane est commandé par un débitmètre massique fonctionnant dans une gamme de débits plus faible puisque que le flux maximum est de 15 sccm (valeur indiquée par le constructeur). La vanne manuelle V_8 isole la ligne de CH_4 du reste du montage expérimental. Deux vannes électropneumatiques asservies par

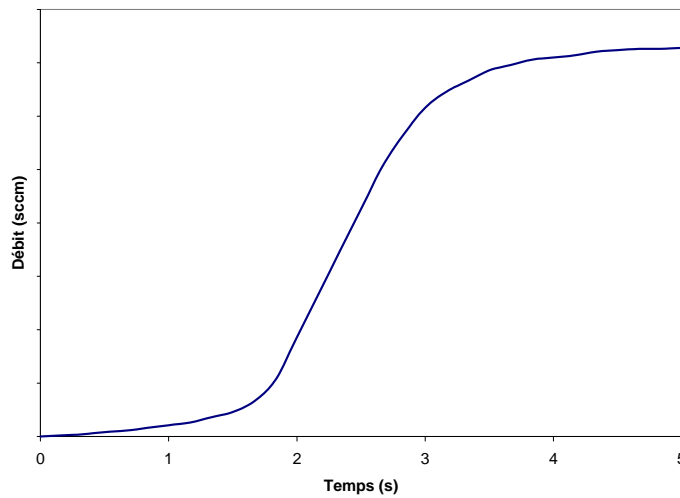
informatique (V_9 et V_{10}) sont présentes en sortie du débitmètre pour envoyer le gaz au choix vers le réacteur ou bien le système annexe de pompage décrit par la suite (partie III.3).

La valeur du débit de silane est choisie à l'aide d'un débitmètre massique travaillant dans la gamme 0-15 sccm, deux vannes manuelles (V_{11} et V_{12}) isolant celui-ci du circuit. Une ligne de dérivation (by-pass) permet de purger rapidement si besoin la ligne. Deux électrovannes (V_{13} et V_{14}) permettent de diriger le SiH_4 vers le réacteur ou le système annexe de pompage. Les trois lignes se rejoignent avant d'accéder au réacteur.

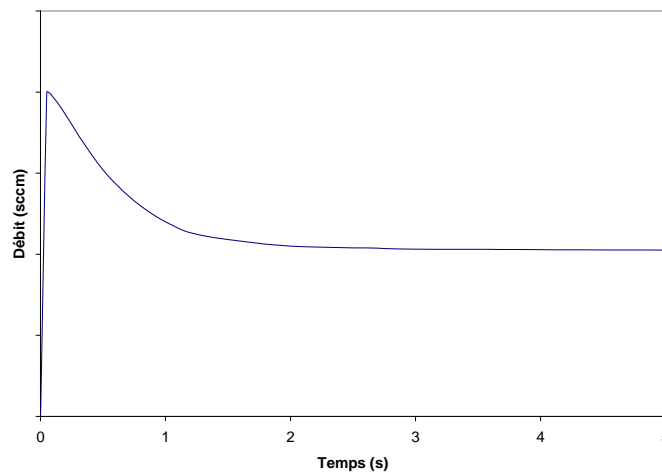
Notons que l'utilisation d'un système annexe de pompage vers lequel le silane et le méthane peuvent être détournés permet de préétablir les flux de ces deux gaz et de les introduire par le jeu des électrovannes asservies, sans surpression notable dans le réacteur (ce qui ne serait pas le cas si nous nous contentions d'ouvrir brutalement les lignes de silane et méthane aux moments voulus). Un soin important est à porter à l'ouverture de la vanne manuelle V_{16} qui se trouve en amont du système annexe de pompage. En effet il faut, pour éviter toute sur ou sous pression au moment de l'établissement du flux de silane ou de méthane, que les pressions de part et d'autre des vannes V_{14} ou V_9 soient identiques. Ceci implique que la vanne manuelle V_{16} ne soit ni trop ni pas assez ouverte.

Le schéma suivant simule l'établissement d'un débit de gaz dans deux cas extrêmes :

si V_{16} est trop ouverte : le flux de gaz se met en place progressivement



si V_{16} n'est pas assez ouverte : un flux de gaz initial excessif est observé. Il provient d'une pression trop élevée dans l'espace séparant la sortie du débitmètre massique et les vannes V_{13}/V_{14} ou V_9/V_{10} .



Une fois réglé, ce montage nous permet d'orienter rapidement à débit constant les flux des deux gaz réactifs soit vers le réacteur soit vers le système annexe de pompage. Nous avons ainsi la possibilité d'obtenir des débits de gaz

réactifs vers la décharge bien définis en durée et amplitude : nous parlerons d'impulsions de gaz.

IV.3 Le système de pompage et la mesure des pressions

Un système de pompage primaire constitué d'une pompe primaire à palettes (vitesse de pompage de $35 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) permet de partir de la pression atmosphérique après une remise à l'air de l'enceinte à vide pour atteindre un vide de 0,1 Pa. Dans ce cas, une jauge Pirani est employée pour connaître la pression dans l'enceinte à vide. D'autre part cette pompe, spécialement conçue pour le pompage de gaz réactifs, est utilisée dans les conditions de décharge ce qui nécessite qu'elle soit balayée en azote pour diluer les gaz réactifs et réduire au maximum tout risque d'explosion. Le système annexe de pompage, qui permet d'établir au préalable les flux de silane et méthane, est également constitué d'une pompe primaire balayée en azote. En fonctionnement, une jauge Baratron permet de mesurer la pression des gaz dans le réacteur. La vanne électropneumatique V_2 ainsi que la vanne manuelle V_3 isolent le pompage primaire du réacteur.

En dehors des phases d'étude un vide poussé est entretenu dans le système grâce à une pompe à diffusion d'huile (vitesse de pompage de $700 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$) en série avec une pompe primaire (vitesse de pompage de $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Le vide d'entretien est de l'ordre de 10^{-3} Pa. La mesure de telles pressions nécessite alors l'emploi d'une jauge Penning qui ne travaille qu'à partir de 1 Pa (et jusqu'à 10^{-4} Pa). Ce système de

pompage secondaire est isolé du réacteur par l'électrovanne V_1 durant les périodes d'expérimentation.

IV.4 Le générateur R.F.

Le générateur R.F. (figure 4) délivre une puissance réglable entre 0 et 100 Watts, à une fréquence de 13,56 MHz. Il est piloté en fonctionnement tout ou rien à l'aide d'un ordinateur, le niveau de la puissance étant sous contrôle manuel. Une boîte d'accord standard (configuration en L) est utilisée pour adapter l'impédance de sortie du générateur (50Ω) à la décharge.

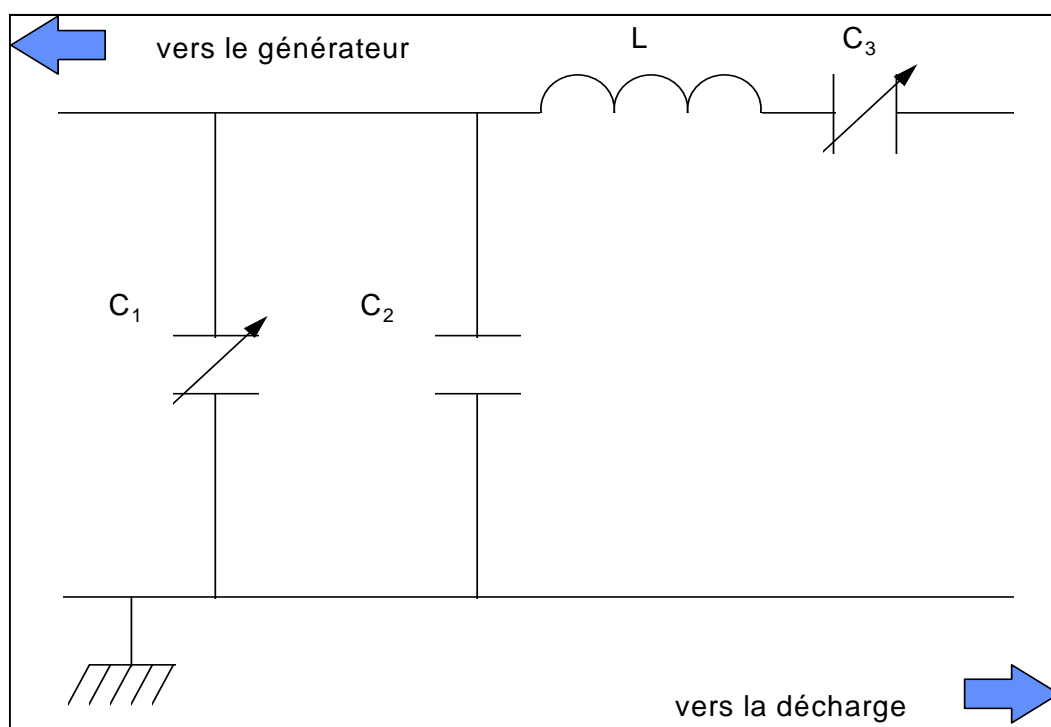


Figure 4 : principe de la boîte d'accord de type L

Ce type de couplage capacitif ajoute une composante continue négative (appelée tension d'autopolarisation) à la tension de l'électrode RF. Le condensateur C_1 , appelé condensateur de compensation, optimise l'adaptation d'impédance entre la sortie résistive du générateur et la charge globale vue à l'entrée de la boîte d'accord légèrement selfique. La capacité C_2 qui est fixe vaut 500 pF. Enfin l'inductance L a une valeur de l'ordre de 3 μH et la capacité C_3 en série avec elle peut varier de 25 à 500 pF. Cette capacité C_3 sert à obtenir la résonance et donc à coupler le maximum de puissance au plasma, la tension au niveau de l'électrode RF étant optimale dans les conditions de résonance.

Une mesure de la tension au niveau de l'électrode RF a été effectuée en présence d'un plasma d'argon. En effet, plus que la puissance affichée au générateur, c'est la tension de l'électrode RF qui définit les conditions d'excitation réelles du plasma. Cette mesure nous permet d'autre part de mieux situer nos conditions expérimentales par rapport à celles qui ont été mises en œuvre dans un dispositif similaire pour étudier les plasmas Ar/SiH₄ [Bouf]. L'utilisation d'une sonde haute fréquence a été nécessaire (sonde de type Tektronix P6015). La courbe de la figure 5 résume les valeurs obtenues pour un plasma d'argon à une pression de 12 Pa. Elle est donnée à titre indicatif la tension mesurée à l'électrode RF, pour une puissance donnée, dépendant fortement de la pression, du type de gaz utilisés et de la présence ou non de poudres.

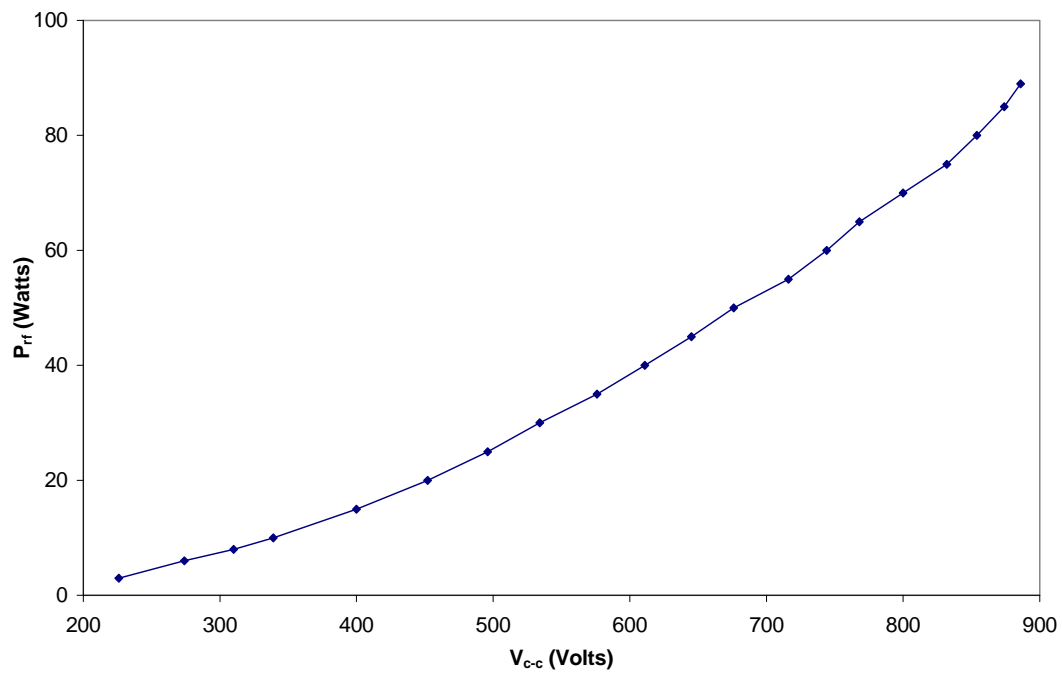


Figure 5 : correspondance entre la puissance affichée au générateur et la tension appliquée à l'électrode RF dans le cas d'un plasma d'argon

V LES DIAGNOSTICS

Nous avons fait appel à des moyens d'analyse tant pour caractériser les poudres (taille, composition chimique, cristallinité) que pour comprendre leur chimie de formation. Ceci nous a amené à utiliser des techniques diverses que nous avons classées en deux groupes. Il y a d'une part les diagnostics in-situ comprenant la spectroscopie d'émission et la spectrométrie de masse, et d'autre part les diagnostics ex-situ à savoir la microscopie électronique à transmission, la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier et la spectroscopie de photoélectrons. Ce chapitre présente ces différentes techniques.

V.1 Les diagnostics in-situ

V.1.1 Spectroscopie d'émission

L'étude optique du plasma a été effectuée à l'aide d'un spectromètre SOFIE de distance focale égale à 20 cm. Le système de collecte de la lumière émise par le plasma est constitué d'une lentille (fixée sur un hublot de l'enceinte à vide) qui focalise la lumière à l'entrée d'un ensemble de quelques centaines de fibres optiques en quartz, de diamètre 90 μm chacune, maintenues par une gaine. L'entrée de la gaine est protégée par une fenêtre en quartz d'un diamètre de 2 mm. En tenant compte du fort taux de remplissage des fibres dans la gaine (0,8), nous considérerons quand nous effectuerons de la spectroscopie d'émission résolue

spatialement, que nous n'avons qu'une seule fibre de 2 mm de diamètre. C'est à partir de cette valeur (ainsi que des caractéristiques de la lentille utilisée) que nous déterminerons la surface de la décharge que nous sondons. L'autre extrémité de la fibre est placée en face de la fente d'entrée du spectromètre. Ce dernier donne accès à la gamme de longueurs d'onde 200-900 nm. Le balayage spectral, la tension du photomultiplicateur (400-800 V), la largeur de la fente d'entrée (50-500 μm) et l'acquisition des données sont contrôlés par le logiciel qui pilote le spectromètre.

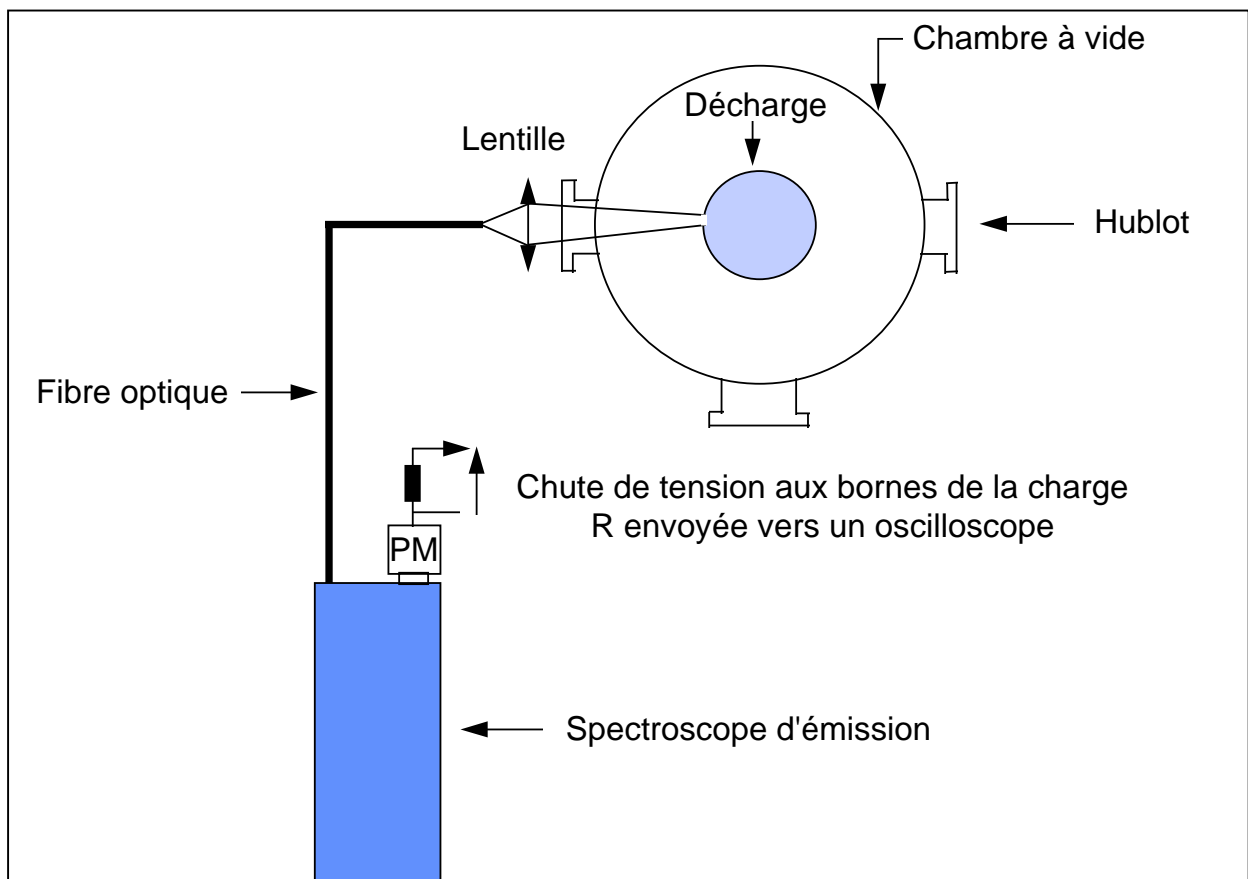


Figure 6: montage expérimental pour effectuer de la spectroscopie d'émission

Ce spectromètre nous a été très utile pour suivre notamment la raie 430,4 nm de Pd trop peu intense pour être étudiée dans nos conditions expérimentales en collectant la lumière par une fibre classique d'un diamètre de cœur de 200 μm .

Un spectromètre SOPRA de 60 cm de distance focale a également été utilisé. Une lentille placée au niveau d'un des hublots de la chambre à vide focalise la lumière émise par le plasma sur l'entrée d'une fibre optique de 200 μm de diamètre. Celle-ci éclaire à son autre extrémité la fente d'entrée du spectromètre équipé d'un réseau de 1200 traits par millimètre. Le faisceau de photons est ensuite acheminé vers un photomultiplicateur (PM) Hamamatsu 928. Ce dernier est refroidi par effet Peltier à -20°C pour réduire le niveau du bruit. La tension du PM ainsi que la valeur de la charge ont été maintenues constantes au cours des acquisitions pour avoir un gain fixe. Les intensités de raie sont échantillonnées par un oscilloscope numérique Tektronix 2440 puis transmises à un ordinateur.

Les raies et têtes de bandes moléculaires étudiées sont répertoriées dans le tableau n°2 [Sei]. La notation de Paschen est utilisée pour les niveaux de l'Ar.

	Longueur d'onde (nm)	Transition	Probabilité de transition (10^8 s^{-1})	Force d'oscillateur
Ar	750,3 nm	$2p_1 \rightarrow 1s_2$	0,472	0,133
	763,5 nm	$2p_6 \rightarrow 1s_5$	0,274	0,239
	800,6 nm	$2p_6 \rightarrow 1s_4$	0,0468	0,075
SiH	414,2 nm	$A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ ($v'=0$) \rightarrow ($v''=0$)	---	---
CH	431,4 nm	$A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ ($v'=0$) \rightarrow ($v''=0$)	---	---

H	656,2 nm	$2p^2P^0 \rightarrow 3d^2D$ (notation $^{2S+1}L_J$)	---	---
Pd	340,4 nm	$5p^1P^0 \rightarrow 5s^1D$ (J=1) (J=2)	---	---

Tableau n°2 : Émissions atomiques et moléculaires

Le niveau émetteur de la raie 750,3 nm (niveau $2p_1$) est principalement peuplé à partir du fondamental de l'atome d'argon ($1p_0$) par collisions électroniques. L'évolution de cette raie peut donc nous donner une indication sur celle de la température électronique moyenne si nous connaissons l'ordre de grandeur de la densité électronique. Le rapport des intensités des raies 763,5 nm et 800,6 nm nous permet quant à lui d'accéder à la densité de l'état métastable $1s_5$ de l'argon dans la décharge. La densité de cet état qui dépend des taux d'excitation et de quenching **[EIYa]** est intéressante à suivre. En effet, ces métastables jouent comme nous le verrons plus tard, un rôle important dans la chimie plasma notamment dans le cas de plasmas contenant du méthane.

Les bandes de SiH^* et CH^* sont des témoins indirects de la chimie de dissociation au sein du plasma du silane et du méthane. Elles nous donnent aussi des renseignements sur le temps nécessaire pour renouveler les gaz dans la décharge (temps de résidence des gaz réactifs et de leurs radicaux).

Enfin la raie $H\alpha$ (656,2 nm) est un indicateur de la génération d'hydrogène et donc de la dissociation des deux gaz réactifs. Nous avons essayé de suivre l'émission des bandes de Fulcher due à l'hydrogène moléculaire qui correspondent

aux transitions: $d^3\Pi_4 \longrightarrow a^3\Sigma_g$. Ce sont les branches Q (transition d'un état de moment angulaire $K = 0$ à un état de moment angulaire $K = 0$) qui sont les plus intenses, leurs longueurs d'onde correspondantes étant entre 601,8 nm et 632,7 nm. Nous n'avons malheureusement pas pu les observer dans nos conditions de sensibilité.

Une étude spectroscopique résolue spatialement de la raie 340,4 nm du palladium (Pd) a permis de déterminer la répartition du métal sous phase vapeur dans la décharge.

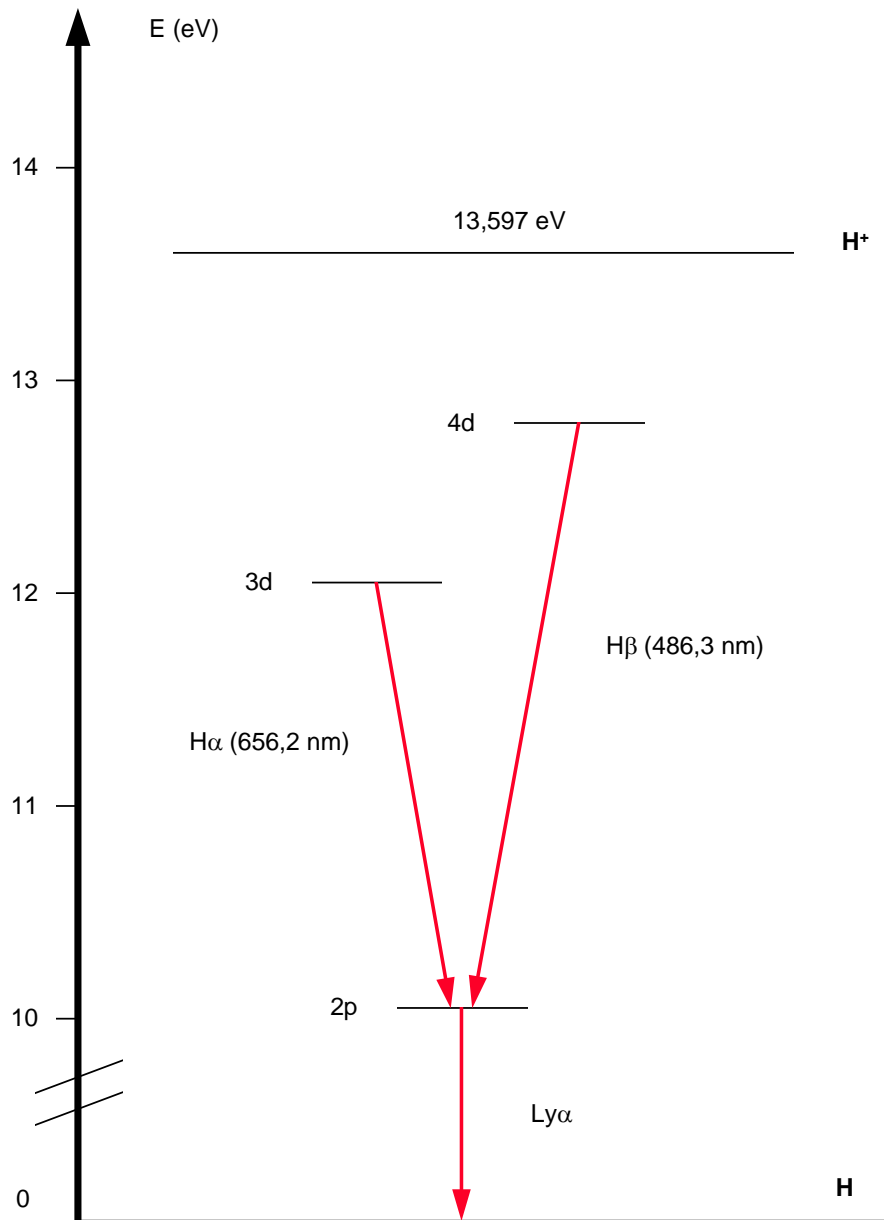


Figure 7 : niveaux d'énergie de l'hydrogène atomique

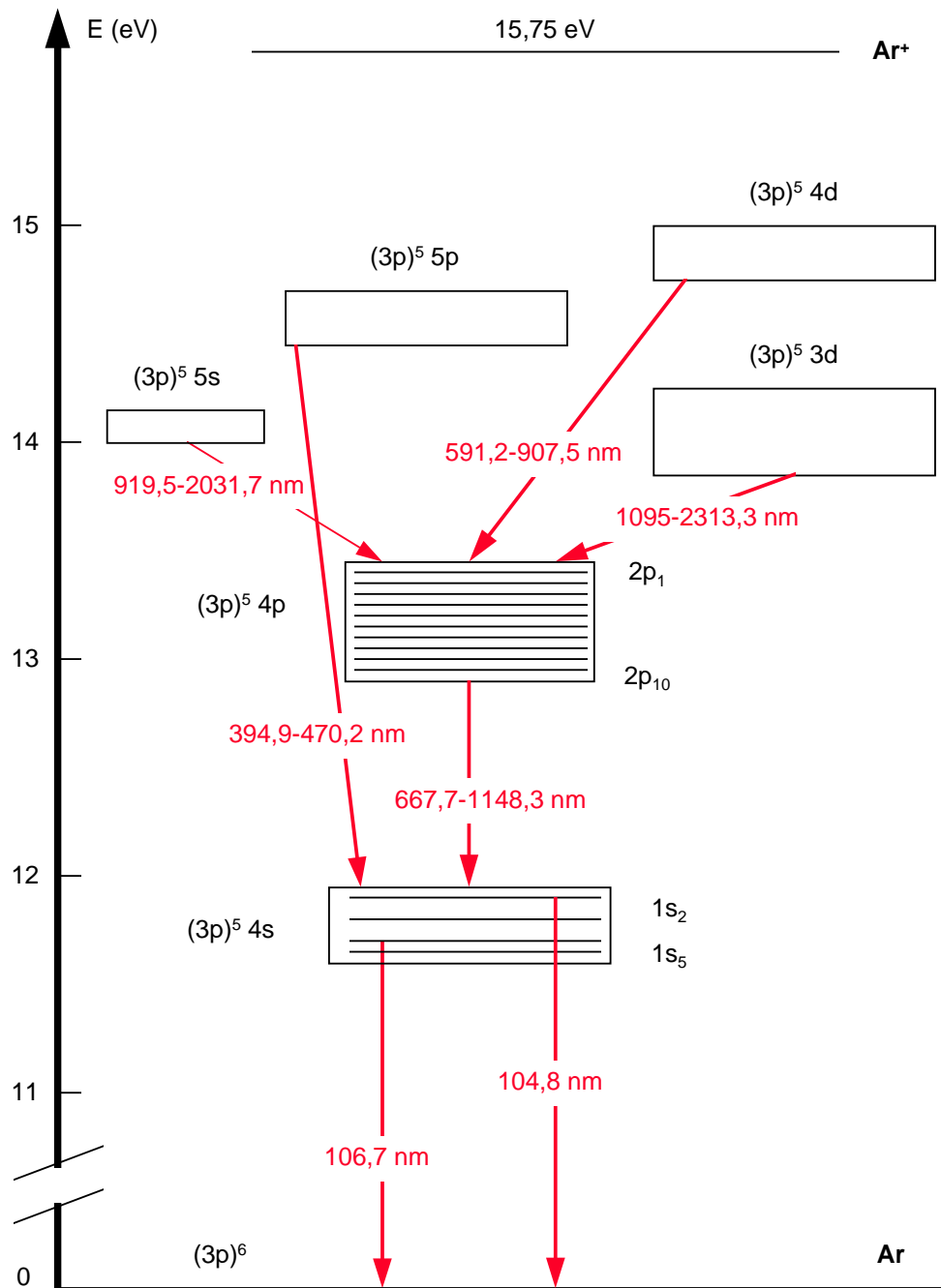


Figure 8 : niveaux d'énergie de l'atome d'Ar

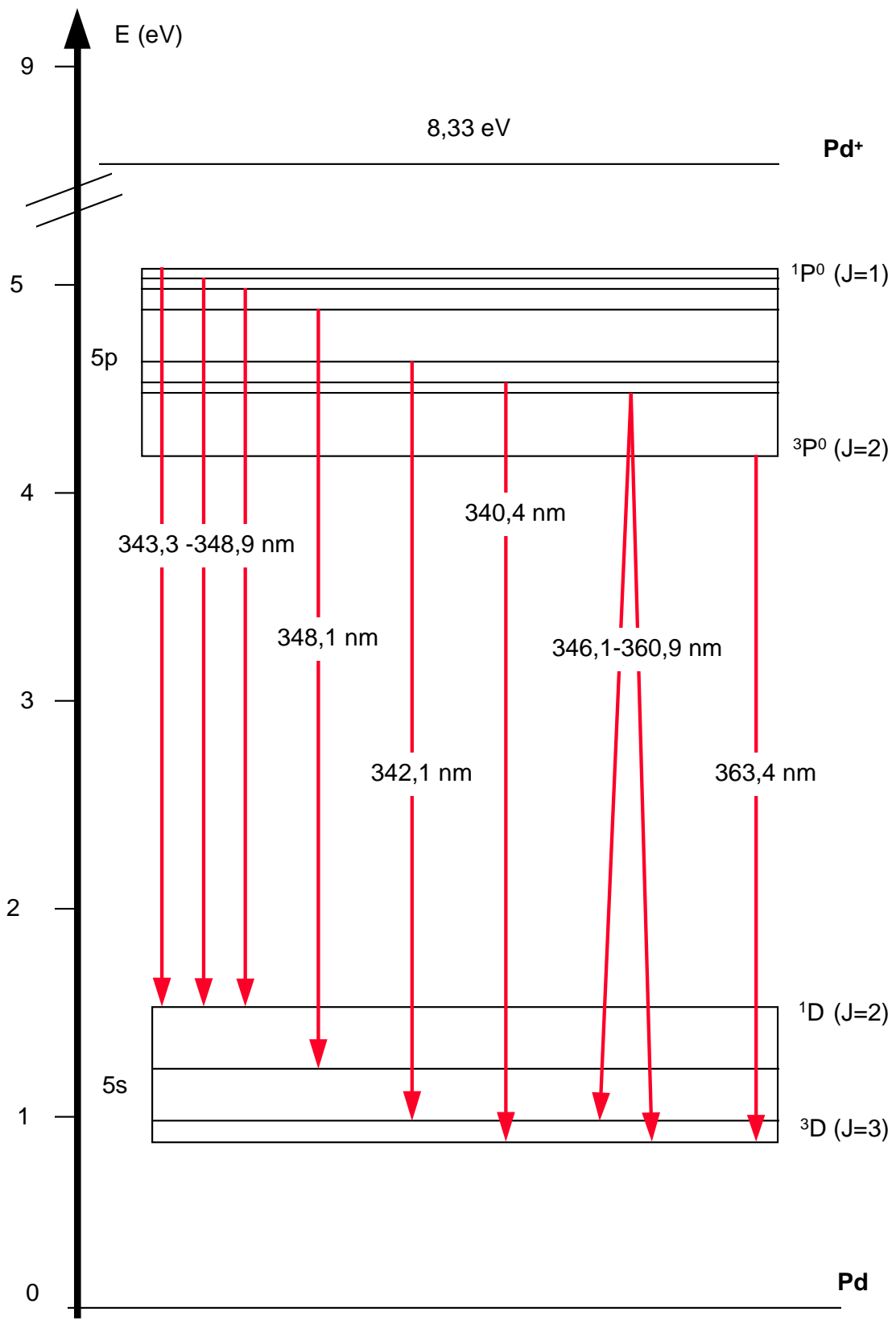


Figure 9 : niveaux d'énergie du palladium

V.1.2 Spectrométrie de masse

i) Principe

Un faisceau d'électrons, obtenu par chauffage d'un filament, est accéléré par une différence de potentiel et va ioniser des molécules à l'état gazeux. Ces ions ainsi formés sont ensuite triés à l'aide d'un champ magnétique et d'un champ électrique en fonction de la valeur du rapport masse sur charge ($\frac{m}{z}$) avec m leur masse exprimée en unité de masse atomique (u.m.a.) et z leur degré d'ionisation. En général, plusieurs radicaux sont obtenus à partir d'un neutre à analyser, sous l'action des collisions électroniques. Ces radicaux sont appelés fragments et apparaissent en quantités différentes les uns des autres. Ils sont indexés dans des tables par ordre décroissant de quantité obtenue pour chaque molécule mère.

ii) Appareillage

Le spectromètre de masse que nous avons utilisé est du type Riber QMX 100. Il présente un filtre massique quadripolaire constitué de quatre électrodes cylindriques parallèles. Un potentiel est créé à l'intérieur de ce filtre en appliquant aux électrodes un potentiel $\pm V_s$ comportant une composante continue et une composante sinusoïdale. Les électrodes opposées sont au même potentiel. Enfin

une tension continue de -2500 Volts appliquée selon l'axe de révolution des électrodes assure une énergie axiale aux ions.

La détection des ions ainsi accélérés est assurée dans notre cas par un multiplicateur à émission secondaire de type 'chaneltron'. C'est un tube dont la face interne a été rendue légèrement conductrice pour constituer une dynode. Le courant ionique est converti en courant électronique à l'entrée de la dynode puis c'est le long de celle-ci que la multiplication a lieu.

Un tel système de mesure assure un délai très court entre le moment où le gaz passe l'entrée du spectromètre de masse et le moment où les fragments sont détectés.

iii) Montage expérimental

La configuration de travail est résumée sur la figure 10.

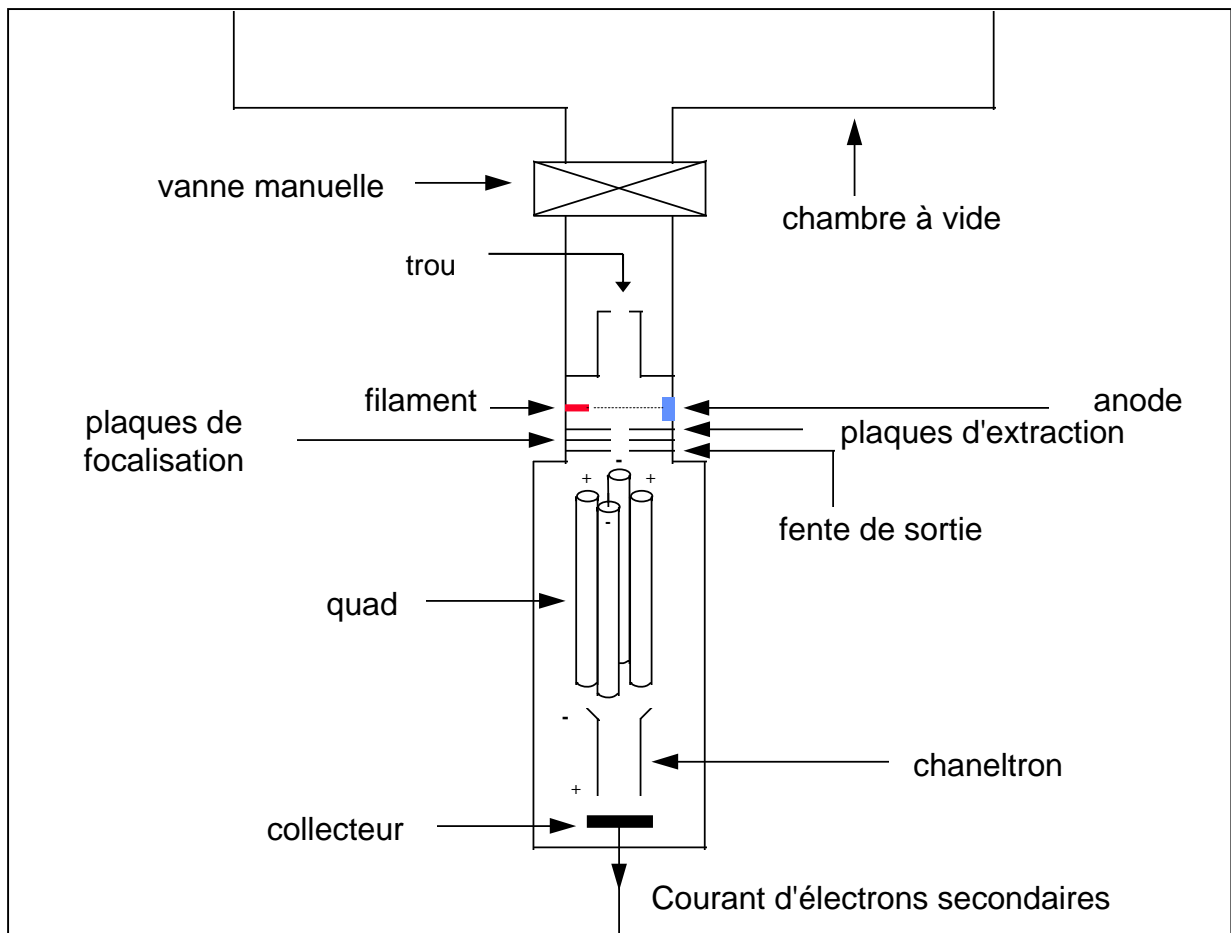


Figure 10 : mesure par spectrométrie de masse

Une vanne manuelle permet d'isoler l'enceinte à vide de l'entrée du spectromètre. Les flux de gaz entrent dans le spectromètre par un trou de $300\ \mu\text{m}$ placé sous la boîte à décharge à une quinzaine de centimètres. Les gaz vont ensuite dans la chambre d'ionisation. Les ions créés sont focalisés vers l'entrée du quad où ils sont triés puis envoyés sur le chaneltron.

Le temps de réponse de ce système de mesure pour analyser les situations transitoires de flux d'espèces silane ou méthane ne dépend que la durée nécessaire à la modification de l'équilibre dans l'enceinte à vide. L'estimation du temps moyen

de résidence τ_x des molécules d'une espèce x est effectuée de la manière suivante.

Soient Φ_x le débit de molécules x par seconde (en s^{-1}), V le volume de l'enceinte à vide ($1,7 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$) et P_x la pression partielle de l'espèce x (en Pa). L'équilibre de l'espèce x entre le débit imposé et le pompage est traduit par :

$$\Phi_x = \frac{N_x}{\tau_x} = \frac{P_x V}{kT} \frac{1}{\tau_x} \quad (1)$$

avec k la constante de Boltzman et T la température du gaz ($\sim 300 \text{ K}$). Nous

obtenons, pour le méthane ($\Phi_x = 4 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$; $P_{\text{CH}_4} = 1,5 \text{ Pa}$) :

$$\tau_x \approx 1,5 \text{ s.}$$

Ceci est du même ordre de grandeur que le résultat expérimental obtenu grace à l'expérience suivante : des débits de méthane (9 sccm) et argon (36 sccm) sont établis entre 0 et 20 s puis le méthane est coupé. L'évolution de la masse 16 u.m.a. correspondant au méthane est suivie à l'aide d'un spectromètre de masse. Notons qu'il n'y a pas de puissance RF couplée au mélange gazeux.

Le temps caractéristique mesuré de disparition du méthane τ_m est de 6 s.

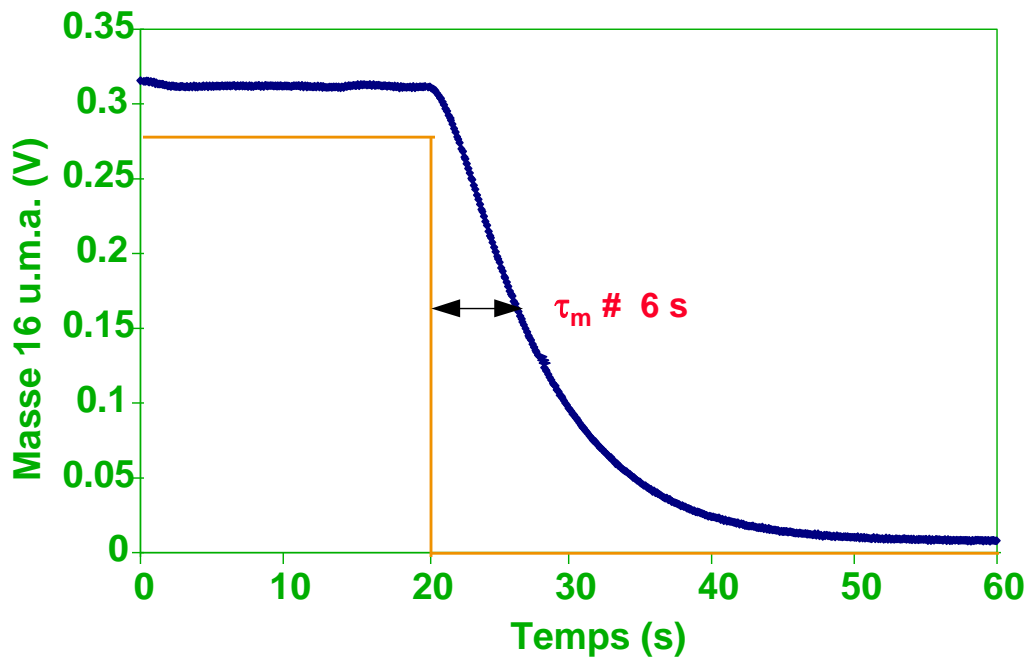


Figure11 : temps caractéristique de disparition du méthane par pompage

V.2 Les caractérisations ex-situ

V.2.1 Microscopie électronique à transmission (MET)

i) Principe

Une grande quantité d'informations concernant la taille et la morphologie des poudres peut être obtenue par MET. Dans cette technique, un faisceau d'électrons transmis à travers un échantillon va impressionner un film. L'image obtenue dans le plan image de la lentille objectif puis projetée sur le film est appelée image en fond clair et représente une projection de l'objet dans un plan perpendiculaire au faisceau d'électrons. Aucune information n'est donc accessible sur le relief de surface par

cette méthode d'analyse. La résolution des images obtenues en fond clair dépend principalement de la tension d'accélération et des caractéristiques de la lentille objectif. Pour notre étude, l'appareil utilisé est un microscope JEOL 100 CX dont la résolution est de l'ordre de 5 nm.

D'autre part il est possible d'étudier la cristallinité des poudres par l'intermédiaire de la diffraction électronique. Cette technique permet d'obtenir des diagrammes de diffraction formés dans le plan focal de la lentille objectif.

En présence d'un monocristal parfait, le diagramme de diffraction présente un arrangement périodique de spots de diffraction en position de Bragg par rapport au faisceau d'électrons. Dans le cas d'un système polycristallin, le diagramme de diffraction présente des cercles concentriques du fait de l'orientation quelconque des polycristaux. Enfin quand l'ordre existant au sein du matériau étudié ne dépasse pas l'arrangement de quelques mailles (4 ou 5 au plus), la figure de diffraction obtenue est un ensemble d'anneaux concentriques diffus.

ii) Montage expérimental et manipulations

Afin d'avoir accès d'une part à l'évolution temporelle de la taille des poudres et d'autre part à la nature (cristalline ou amorphe) de celles-ci, nous les avons collectées sur des grilles spécialement conçues pour la microscopie électronique à transmission. Ce sont des grilles de cuivre de 3,05 mm de diamètre comportant 400 mailles et recouvertes d'un film de carbone amorphe de 5 nm d'épaisseur.

Le système de collecte est représenté sur la figure 12. Il s'agit d'un carrousel de 4 cm de diamètre comportant huit emplacements destinés aux grilles de MET. Les grilles sont maintenues par une bague mince afin d'éviter tout déplacement sous le flux de gaz ou lors de la récupération. Ce carrousel, fixé sur une canne de transfert, est protégé par un cache cylindrique en aluminium. Une ouverture pratiquée sur ce cache permet de n'exposer qu'une seule grille à la fois.

La difficulté principale est d'obtenir une quantité suffisante de poudres autorisant des mesures de microscopie. Ceci nous a conduit à répéter un même cycle plasma de 100 à 500 fois selon les conditions de travail, pour obtenir des grilles suffisamment recouvertes. Les phases plasma sont séparées par des phases de pause pour libérer les poudres piégées par le champ électrique régnant dans la décharge **[Blon]**. La répartition monodispersée observée dans certaines conditions témoigne de la répétitivité du processus de formation et de croissance des poudres. L'observation de la dispersion dans d'autres conditions est donc attribuée sans doute possible au mode même de synthèse au sein du plasma.

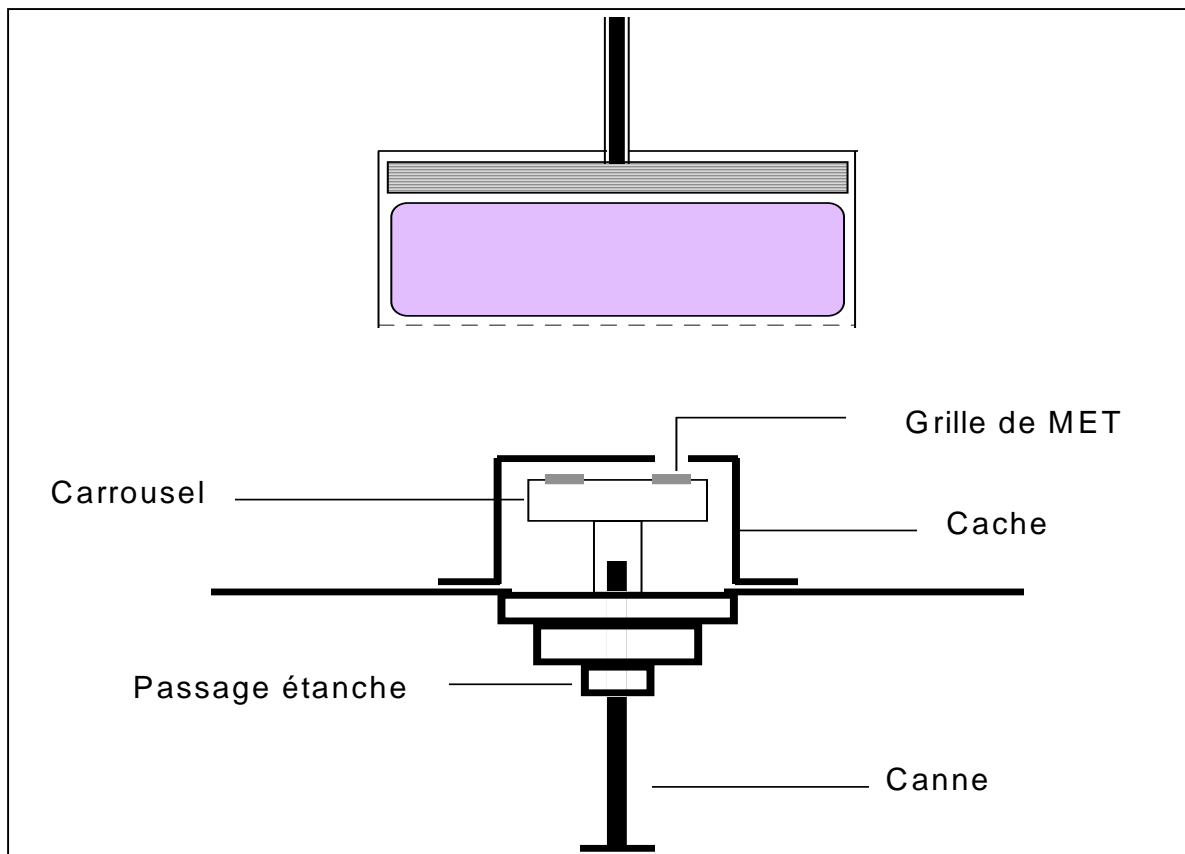


Figure 12 : dispositif expérimental de collecte des poudres sur des grilles de MET

Afin d'acquérir une vue d'ensemble des poudres, des clichés ont été pris à différents endroits de la grille. La taille des particules est mesurée par la suite sur les clichés à l'aide d'un microscope optique et d'une règle graduée au centième de millimètre. Nos statistiques ont été effectuées en mesurant puis classant de 100 à 300 particules pour chacune des conditions expérimentales étudiées afin d'avoir un échantillonnage suffisamment important de la population 'poudres' et ainsi estimer correctement la taille moyenne et l'écart type des distributions de tailles.

Les clichés de diffraction permettent quant à eux d'obtenir un paramètre de maille en utilisant la formule:

$$\lambda L = R d$$

(2)

où λ est la longueur d'onde associée aux électrons (0,38 Å), L est la longueur de la caméra (320 mm) qui correspond à la distance séparant le porte échantillon du plan du film, R est le rayon de l'anneau de diffraction considéré (en mm) et d la distance inter réticulaire de la famille de plans qui diffracte (en Å). Le produit λL qui dépend uniquement du microscope utilisé a été étalonné à l'aide d'une grille en or dont la figure de diffraction est parfaitement connue. La valeur trouvée est 14,75 Å.mm ce qui est sensiblement différent du produit calculée (11,84 Å.mm) à partir des valeurs de λ et L.

La formule pratique suivante, déduite de la formule (2), a été utilisée par la suite:

$$d = \frac{14,75}{R}$$

(Å)

(3)

V.2.2 Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)

i) Principe

Cette technique d'analyse donne des informations sur les liaisons chimiques existant dans le volume des poudres. En effet l'interaction d'un rayonnement infra-

rouge (IR) avec le matériau des poudres permet de révéler les modes de vibrations associés aux liaisons dans ce matériau. En faisant varier de manière continue la longueur d'onde du rayonnement infra-rouge dans la gamme $2.5 \mu\text{m}$ - $16 \mu\text{m}$, il est possible d'exciter une grande partie des liaisons présentes. Cette méthode est cependant restrictive : seules les molécules dont le moment dipolaire varie au cours des transitions entre niveau de vibrations atomiques présentent des modes actifs en spectroscopie infra-rouge.

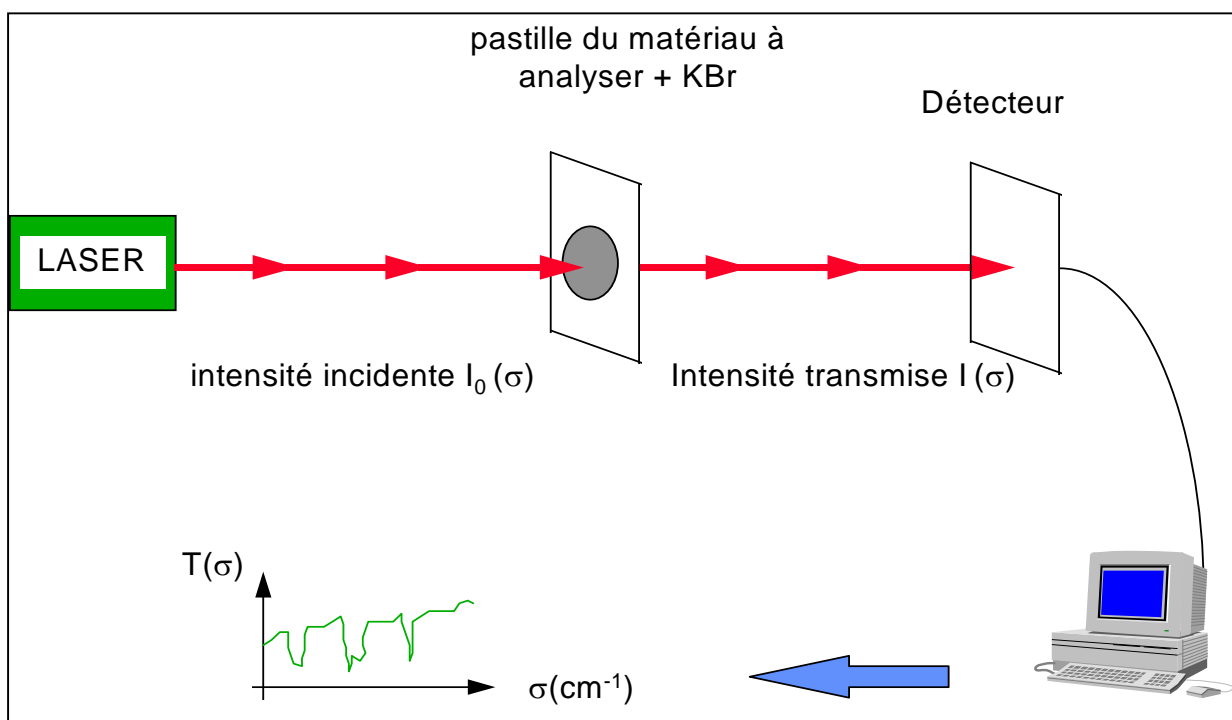


Figure 13 : montage expérimental de la FTIR

ii) Mise en œuvre pratique

Pour pouvoir utiliser la FTIR il faut collecter une quantité de poudres suffisante puis les compacter pour obtenir une pastille. En pratique c'est une méthode assez

lourde qui suppose une expérience de synthèse, un prélèvement, un nettoyage et une remise sous vide. Le cas idéal est la possibilité de fabriquer une pastille du matériau pur. Une centaine de milligrammes de poudres est alors nécessaire. Malheureusement, les poudres obtenues dans notre réacteur ne se prêtent pas au compactage, les pastilles s'effritant immédiatement après leur confection. Il a donc fallu les diluer à 1 % avec du bromure de potassium (KBr) en poudre en mélangeant les deux poudres le plus homogènement possible puis utiliser une presse pour obtenir des pastilles (d'environ 100 mg au total). Celles-ci ont ensuite été analysées en mode de transmission. Une grande partie du signal est transmis puisque le KBr, qui est le constituant majoritaire des pastilles, est transparent dans le domaine infra-rouge.

Deux grandeurs sont utilisées pour obtenir les spectres: la transmittance $T(\sigma)$ et l'absorbance $A(\sigma)$.

La transmittance (en pourcent - % -) caractérise le pouvoir de transmission des pastilles et se définit comme le rapport de l'intensité transmise par l'intensité incidente :

$$T(\sigma) = \frac{I(\sigma)}{I_0(\sigma)} * 100 \quad (4)$$

L'autre grandeur utilisée est l'absorbance qui est définie par :

$$A(\sigma) = \log\left(\frac{1}{T(\sigma)}\right)$$

(5)

La grandeur la plus couramment utilisée est l'absorbance dès qu'une étude quantitative est souhaitée. Cependant la FTIR ne se prête pas de façon simple à la détermination absolue des densités de liaisons : en effet il est souvent nécessaire d'effectuer des comparaisons avec le spectre d'un échantillon étalon. Dans notre cas aucune poudre étalon n'existe. La spectroscopie infra-rouge s'est donc avérée être pour nous une analyse qualitative uniquement.

iii) Appareillage

Deux spectromètres infra-rouge disponibles sur le campus d'Orléans ont été utilisés. L'un est un FTIR Nicolet 710 d'une résolution de 4 cm^{-1} travaillant sous atmosphère ambiante et l'autre un FTIR Brücker 113 d'une résolution de 2 cm^{-1} et travaillant sous vide.

Les termes utilisés pour décrire les différents modes de vibrations sont ceux introduits par BRODSKY et al [**Brod**]. Les mouvements correspondants sont schématisés sur la figure 14 :

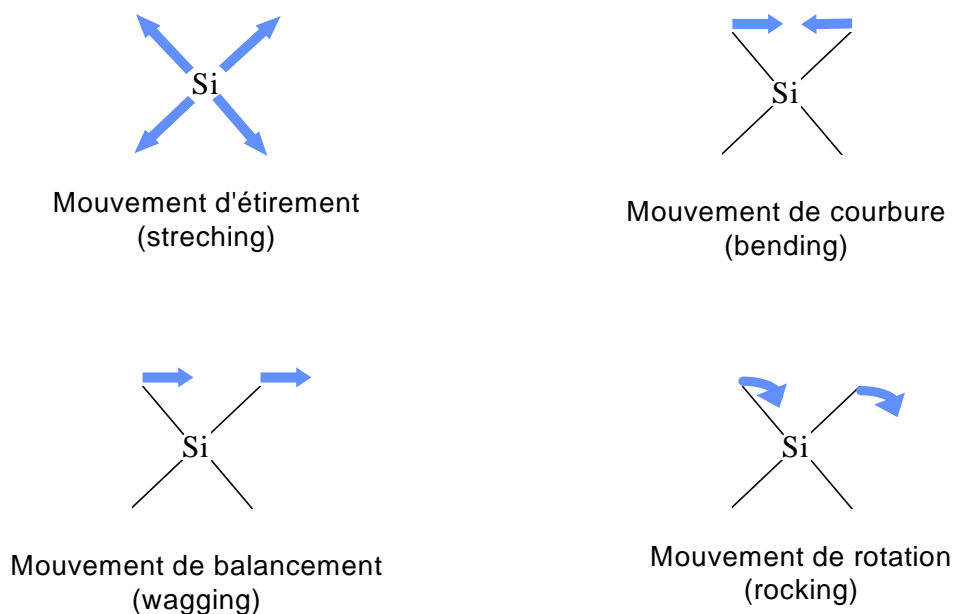


Figure 14 : mouvement de vibration des liaisons

Le tableau n°3 résume les principaux modes infra-rouge concernant notre étude [Bas1][Pha][Ban] :

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison excitée
415	Si-O ₂
650	Si-H ₂ wagging
660	CH ₃
671	Si-O
770	Si-CH ₃ rocking
778	Si-O
805	Si-O ₂
1076	Si-O ₂
1237	Si-CH ₃ sym. bending
1260	Si-CH ₃
1396	CH ₃
1448	Si-CH ₃ anti-sym. bending
2054 ≤ σ ≤ 2160	Si-H stretching dans Si-H ₂
2883	CH ₃ sym. stretching dans Si-CH ₃
2955	CH ₃ anti-sym. stretching dans Si-CH ₃

tableau n°3 : modes infra-rouge

i) Principe

La spectroscopie de photoélectrons appelée ESCA (**E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis) ou XPS (**X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy) est basée sur l'analyse de l'énergie cinétique de photoélectrons émis par les couches internes (K ou L) du matériau soumis à un rayonnement X. L'énergie totale de ces électrons avant émission dépend de l'environnement chimique de l'atome auquel ils appartiennent. L'énergie cinétique qu'ils ont en sortie du matériau traduit cet état d'énergie totale et sa mesure permet de connaître d'une part la nature de l'atome photoionisé et d'autre part les liaisons dans lesquelles ce dernier est engagé. La faible valeur des libres parcours moyens des photoélectrons dans un solide ne permet de sonder le matériau que sur quelques nanomètres de profondeur (une dizaine au plus dans un cas idéal). Seule les premières couches atomiques sont accessibles ce qui restreint l'analyse à la surface (pour comparaison, les poudres analysées ont un diamètre pouvant varier de 40 nm à 200 nm). Enfin l'analyse XPS permet de détecter tous les éléments sans ambiguïté mis à part l'hydrogène atomique et l'hélium.

ii) Appareillage

Le spectromètre utilisé est un ESCALAB MK II calibré sur le pic $4f_{7/2}$ de l'or à 84 eV. Sa résolution est de 1 eV. La source de rayons X délivre une puissance de 200 Watts sur environ $0,1 \text{ cm}^2$ d'échantillon.

iii) Décomposition d'un spectre d'analyse XPS

Un spectre XPS représente le nombre d'électrons compté en fonction de leur énergie. La structure d'un pic donne une information sur les liaisons associées à l'atome correspondant dans le matériau. La forme d'un pic résulte du produit de convolution de deux fonctions :

_ une fonction d'appareil de type Gaussien G

_ une fonction Laurentzienne L due à l'interaction entre l'électron éjecté et le trou ainsi créé.

Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des méthodes de traitement informatisées pour extraire de la forme d'un pic l'information souhaitée. Pour cela nous avons utilisé le logiciel fourni avec le spectromètre. Il permet :

1) de soustraire le bruit de fond provenant des électrons qui auraient dû participer aux pics principaux mais qui ont subi une diffusion inélastique dans le matériau. Ce bruit de fond est de plus en plus intense vers les hautes énergies de liaisons. Le principe retenu pour soustraire le bruit de fond est de le considérer comme un pic ayant une largeur à mi-hauteur qui correspond au domaine énergétique analysé.

2) de décomposer chaque pic en composantes, moyennant quelques hypothèses. Les paramètres auxquels nous avons accès sont le nombre de ces composantes, le rapport Gaussien sur Lorentzien (G/L), la largeur à mi-hauteur, la position centrale et l'aire. Le logiciel vérifie l'accord entre le spectre expérimental et la décomposition choisie par la méthode des moindres carrés et affiche une valeur de convergence γ .

Le rapport G/L, inconnu, peut varier selon les composantes d'une même structure en fonction de l'environnement chimique de l'atome.

Dans un souci de cohérence le nombre de composantes des différents pics, leurs largeurs à mi-hauteur et leurs positions ont été fixées.

iv) Analyses qualitative et quantitative des spectres

L'énergie des électrons de cœur de chaque atome étant répertoriée en fonction des liaisons chimiques dans lesquelles ils entrent en jeu [**Wag**], la détermination de la position en énergie des pics donnent immédiatement la nature de l'atome dont les électrons sont issus. Cependant le problème de la calibration en énergie des spectres n'est pas toujours immédiat. En effet, il arrive lorsque l'échantillon est isolant ou que le contact électrique avec le spectromètre n'est pas parfait que des charges s'accumulent sur l'échantillon. Cet effet est appelé effet de charge et il induit un déplacement vers les hautes énergies de liaison des pics, le travail d'extraction de la matière des photoélectrons étant alors plus grand. Ce déplacement peut atteindre quelques eV et est le même pour l'ensemble des

électrons quel que soit l'atome d'origine. Il faut donc avoir un pic de référence, si possible interne au matériau analysé, dont la position est connue ce qui permet de déterminer l'effet de charge. Ceci ne modifie pas la forme des pics ni l'énergie les séparant mais peut poser problème pour l'attribution des composantes. En effet le déplacement dû à l'effet de charge peut être du même ordre que celui dû à l'environnement chimique de l'atome émetteur de l'électron. Par exemple le silicium lié à du silicium apparaît à 99,2 eV et le silicium lié à du carbone donne un pic centré à 100,4 eV.

Une étude semi-quantitative des concentrations atomiques superficielles peut être menée à partir de l'intensité (aires) des pics photoélectriques. Un modèle, monnayant un certain nombre d'hypothèses, permet d'obtenir une relation simple entre ces deux paramètres **[Dav]**.

Il est tout d'abord supposé que le matériau est homogène et que sa surface est plane. Dans ces conditions le signal provenant d'une couche d'épaisseur dz située à la profondeur z , pour un angle d'analyse θ (angle entre le système de détection et la surface analysée) est :

$$dI = \phi N \frac{A}{\sin \theta} dz \frac{d\sigma}{de} \Omega_0 \exp\left(\frac{-z}{\lambda T \sin \theta}\right) \quad (6)$$

avec :

- ϕ : le flux de photon X atteignant la profondeur z considérée
- N : la concentration de l'atome recherché dans l'échantillon
- $\frac{A}{\sin\theta} dz$: le volume analysé
- $S = \frac{d\sigma}{de} \Omega_0$: la section efficace différentielle d'éjection d'un électron d'un niveau de coeur, dans l'angle solide Ω_0 d'entrée de l'analyseur
- T : le facteur de transmission de l'ensemble de détection du spectromètre et qui, pour l'appareillage utilisé, vaut $\frac{1}{\sqrt{E_c}}$ où E_c est l'énergie cinétique de l'électron éjecté
- λ : le libre parcours moyen du photoélectron dans le matériau

Dans le cas d'un échantillon d'épaisseur finie d, l'intensité du signal mesurée est l'intégrale de l'expression (3) entre la surface et d :

$$I = \phi N A S \lambda \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda \sin\theta}\right) \right] T \quad (7)$$

Enfin, si l'épaisseur d est infinie par rapport à la profondeur analysée :

$$I = \phi N A S \lambda T \quad (8)$$

Le libre parcours moyen des photoélectrons varie avec leur énergie cinétique. Dans

le domaine d'énergie étudié (100 à 1500 eV), il peut être approché par $\lambda = \sqrt{E_c}$.

$$I = \phi N A S \quad (9)$$

Nous en déduisons :

Il suffit ensuite de comparer les intensités des différents pics dus aux éléments analysés pour obtenir des concentrations relatives, soit pour deux atomes A et B :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{N_A S_A}{N_B S_B} \Rightarrow \frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A S_B}{I_B S_A} \quad (10)$$

Le tableau n°4 donne les sections efficaces d'éjection, encore appelées sensibilité ou coefficients de J.H. Scofield, calculées par rapport à celle de l'électron 1s du carbone pour les différents atomes nous concernant **[Wag]** :

	couche d'appartenance des photoélectrons	Sensibilité S
Si	2p	0,865
C	1s	1
O	1s	2,85
Pd	3d _{5/2}	9,54
	3d _{3/2}	6,58

Tableau n°4 : sensibilités de différentes espèces sous analyse XPS

VI GENERATION DE POUDRES DE $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$: PROCEDE A UNE ETAPE

Nous présentons dans ce chapitre les résultats concernant le premier protocole de formation des poudres. Les flux de gaz sont établis de façon permanente et la durée du plasma est de 20 s. L'intervalle entre l'arrêt de la puissance RF (collecte des poudres) et le démarrage de la séquence suivante a été fixé à 2 s. Le schéma 15 résume les conditions expérimentales :

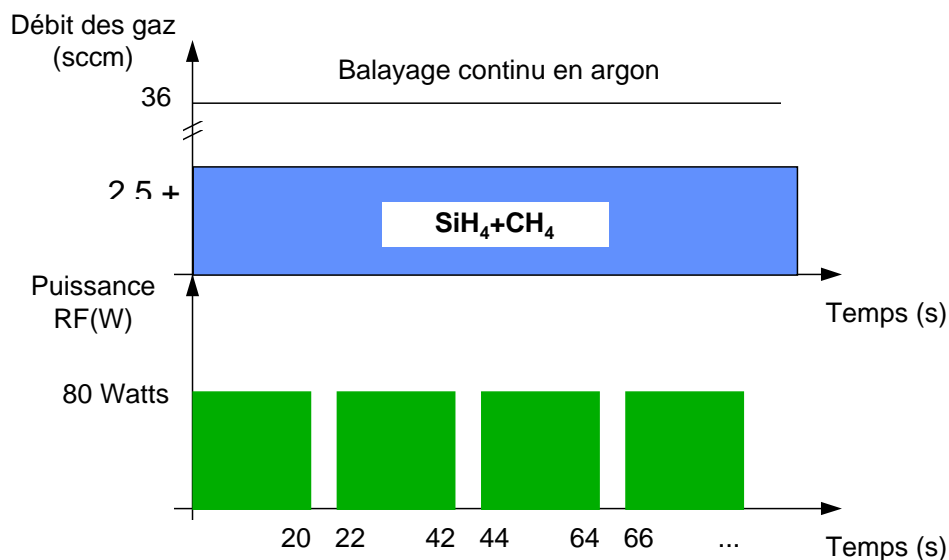


Figure 15 : cycle plasma de synthèse des poudres

VI.1 Analyse de la chimie plasma

Les deux moyens mis en œuvre pour l'étude de la chimie de dissociation du plasma ont été la spectroscopie d'émission et la spectrométrie de masse.

Nous avons procédé par étapes en étudiant successivement une décharge argon-méthane puis une décharge argon-silane. Une fois les principaux processus

compris dans ces deux cas intermédiaires, nous nous sommes mis dans les conditions de décharge de synthèse des poudres de SiC. Cette étude nous a permis de révéler la très grande différence entre SiH₄ et CH₄, ceci dans des conditions semblables de réacteur RF basse pression avec pour gaz de dilution l'argon. Elle confirme par ailleurs la forte exaltation des taux d'excitation-ionisation que permet d'obtenir une situation de plasma poudreux.

VI.1.1 Cas d'un plasma argon-méthane

Afin d'étudier les conséquences de la présence du méthane dans la décharge nous avons suivi l'évolution de trois raies d'argon (750,4 nm; 763,5 nm et 800,6 nm) ainsi que la raie 656,2 nm de l'hydrogène et la tête de bande 431,4 nm du radical CH au cours du cycle plasma décrit ci-dessous. La situation d'un plasma d'argon pur servira en général de référence pour analyser les résultats obtenus dans le cas des raies d'argon.

Les débits d'argon et méthane sont identiques à ceux que nous avons utilisés pour la fabrication de poudres à savoir 36 sccm d'argon (ce qui conduit à une pression de 12 Pa) et 9 sccm de méthane (ce qui conduit à une pression de 1,5 Pa). Ils sont établis avant l'allumage du plasma pour éviter toute perturbation transitoire liée à la stabilisation de la pression.

La durée du débit de méthane a été choisie égale au temps de décharge utilisé dans le processus à une étape de synthèse des poudres soit 20 s. L'arrêt du méthane permet de suivre la relaxation des différentes intensités de raies vers un

état qui correspond à un plasma d'argon pur. Nous avons vérifié que la puissance RF affichée au générateur (80 W) ne varie pas (ou très peu) durant la phase de transition vers le plasma d'argon. Nous supposons donc que la puissance effectivement couplée au plasma n'est pas trop modifiée à l'arrêt du débit de méthane. L'ensemble des conditions expérimentales est résumé sur le schéma qui suit :

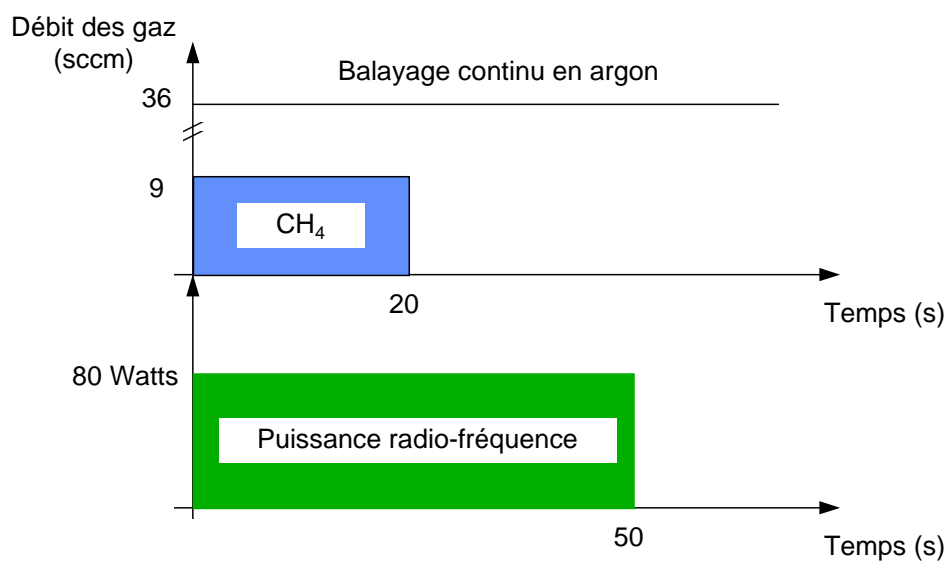


Figure 16 : conditions expérimentales de l'étude d'un plasma Ar/CH₄

Dans ces conditions, le suivi des raies d'argon ne montre pas d'exaltation contrairement au cas d'un plasma Ar/SiH₄. Cette première constatation indique l'absence d'une concentration importante de particules ayant une taille supérieure à quelques nanomètres. En effet, des travaux menés ces dernières années dans le cadre de contrats européens brite-euram par un ensemble de laboratoires, prouvent que la présence de poudres dans une décharge induit une chute de la densité électronique par recombinaison des électrons à la surface des poudres. Cette

diminution, égale à un ordre de grandeur **[Bouf][Fri]**, conduit à un déplacement de la fdee vers les hautes énergies. Une conséquence immédiate est la brusque augmentation des taux de peuplement des états excités des différentes espèces présentes dans la décharge.

Nous observons au contraire, en présence de méthane, des intensités légèrement inférieures à celles obtenues dans un plasma d'argon pur (figure 17). Ceci traduit une réduction des taux d'excitation des niveaux supérieurs de l'argon.

A l'arrêt du flux de méthane, les intensités d'émissions optiques rejoignent les valeurs mesurées dans le cas d'une décharge d'argon. Ceci est un deuxième argument en faveur de l'absence de particules au sein d'un plasma Ar/CH₄, leur présence modifiant fortement et durablement la population électronique.

Enfin l'absence à la fois de signal de diffusion d'un faisceau laser dans la décharge et de poudres collectées sur une grille de MET placée sous la décharge prouve que dans nos conditions cette décharge n'induit pas de formation de particules.

i) Niveaux de l'argon

La figure 17 montre l'évolution des intensités des trois raies d'argon étudiées. Les niveaux émetteurs atteignent rapidement un régime stationnaire de peuplement après l'amorçage du plasma comme en témoignent les intensités constantes.

Nous savons que le niveau émetteur de la raie 750,4 nm est principalement peuplé par collisions électroniques à partir de l'état fondamental $1p_0$ de l'argon

(peuplement direct) **[EIYa]**. Le comportement de la raie 750,4 nm traduit donc à priori l'évolution du taux d'excitation électronique, et par conséquent nous indique les éventuelles variations de la fdee.

L'augmentation du taux d'excitation du niveau émetteur $2p_1$ de la raie 750,4 nm à l'arrêt du méthane peut être étendu à l'ensemble des niveaux $2p_n$ puisqu'ils sont proches en énergie, et que de plus leurs constantes cinétiques d'excitation électronique sont comparables **[EIYa]**. Nous pouvons donc nous attendre à une évolution des intensités des raies 763,5 nm et 800,6 nm, issus du niveau $2p_6$ de l'argon, analogue à celle de l'intensité de la raie 750,4 nm.

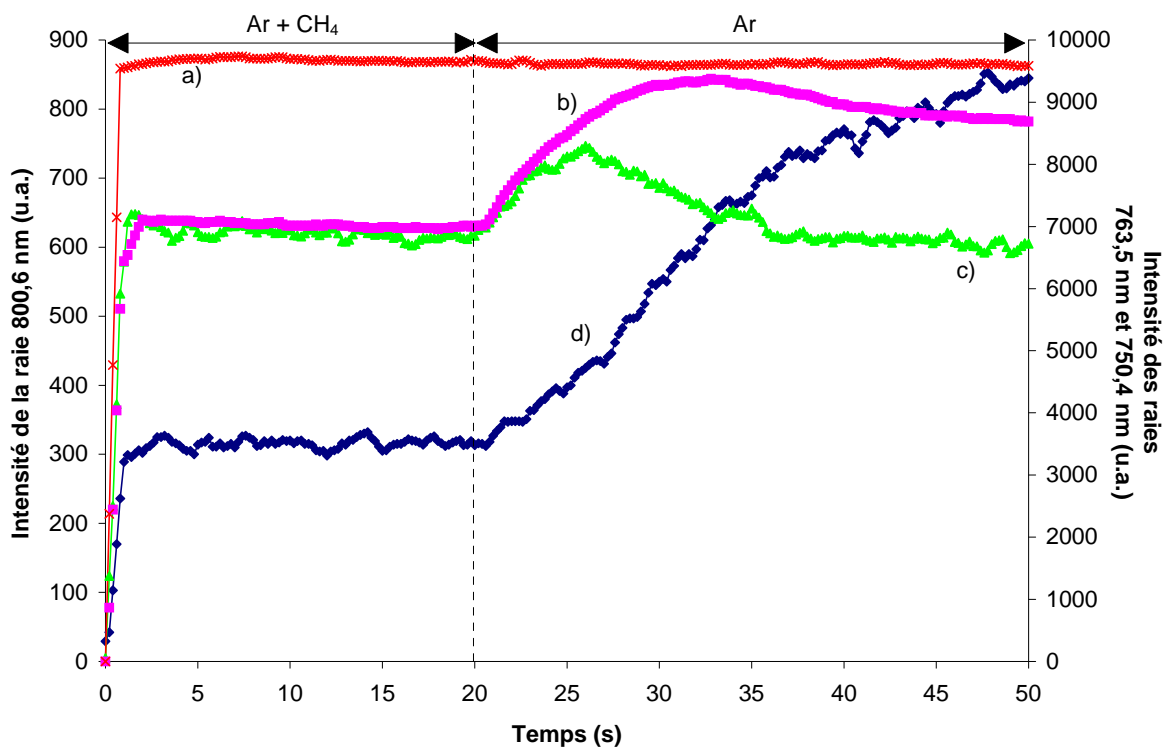


Figure 17 : intensité de : a) la raie 750,4 nm dans le cas d'un plasma Ar pur ; b) la raie 750,4 nm dans le cas d'un plasma Ar/CH₄ puis Ar ; c) la raie 763,5 nm dans le cas d'un plasma Ar/CH₄ puis Ar ; d) la raie 800,6 nm dans le cas d'un plasma Ar/CH₄ puis Ar

Le comportement de la raie 800,6 nm (figure 17) est conforme à notre attente mais alors que l'intensité de la raie 750,4 nm augmente d'environ 23 %, celle de la raie 800,6 nm augmente de 160 %. D'autre part la raie 763,5 nm a un comportement différent : nous pouvons constater que son intensité ne varie pas hormis durant la période de transition d'une décharge Ar/CH₄ vers une décharge Ar pur. Il est donc évident qu'un ou plusieurs autres phénomènes sont à prendre en compte en plus de l'augmentation du peuplement par la voie directe, pour interpréter ces données.

Cette différence de comportement des raies 763,5 nm et 800,6 nm issues du même niveau est bien connue. Des études antérieures menées au GREMI [E1Ya] sur une décharge basse pression hélicon, dans de l'argon, ont mis en évidence le rôle important que joue le niveau métastable 1s₅ dans le peuplement du niveau supérieur 2p₆ par absorption de la raie 763,5 nm. Une partie des photons de la raie 763,5 nm est immédiatement utilisée pour repeupler le niveau 2p₆.

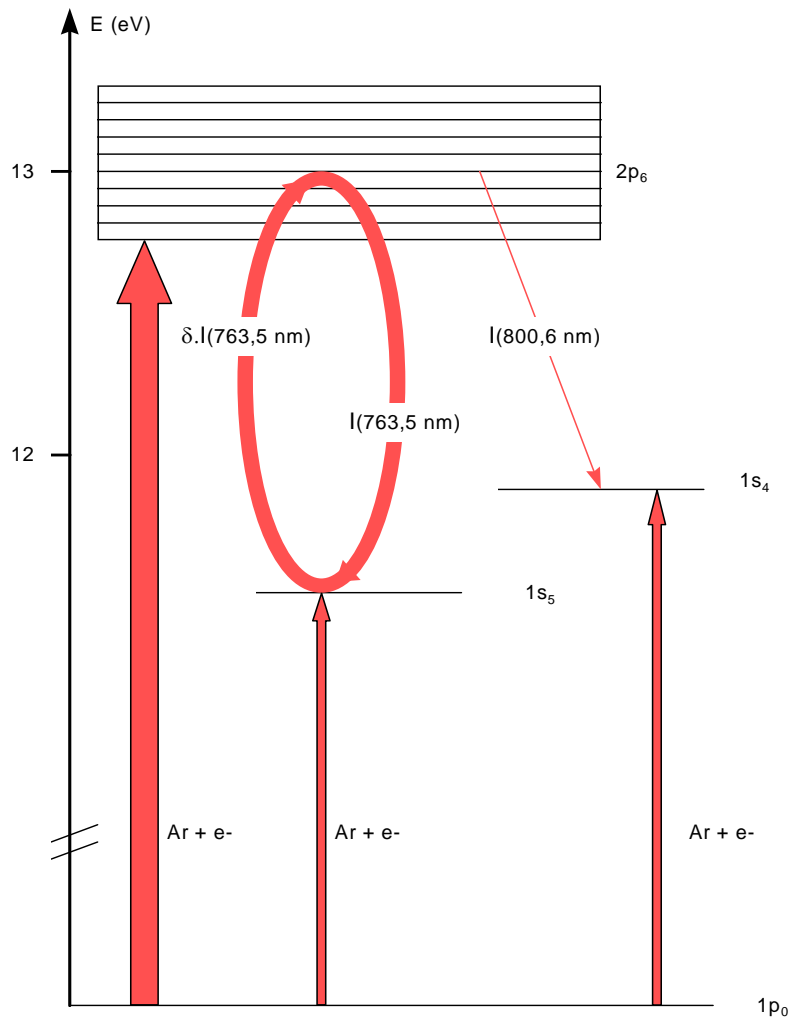


Figure 18 : phénomène d'autoabsorption

La raie 800,6 nm est alors exaltée grâce à cette voie supplémentaire de peuplement de son niveau émetteur. La raie 763,5 nm, au contraire, perd de son intensité, le processus d'absorption étant plus important que le gain d'intensité dû à un taux de peuplement amélioré.

Le passage de l'intensité de la raie 763,5 nm par un maximum, à l'arrêt du méthane, s'explique par un ajustement lent de la fdee lors de la disparition progressive du méthane. Le taux d'excitation du niveau $2p_6$ augmente alors doucement ainsi que la population des métastables. Celle-ci n'atteint une valeur

suffisante pour absorber efficacement la raie 763,5 nm qu'environ 5 s après l'arrêt du méthane.

Une analyse semi-quantitative des processus de peuplement-destruction de l'état métastable $1s_5$ est faite ci-dessous.

ii) Équation bilan de l'état métastable ($1s_5$) de l'argon

Un bilan détaillé peut être établi à partir d'une estimation des principales voies de peuplement dépeuplement.

Les calculs ont été effectués en prenant comme données de densité électronique $n(e.)$ et de température électronique T_e des valeurs qui correspondent au cas argon pur, soit $n(e.) = 10^9 \text{ cm}^{-3}$ et $T_e = 3 \text{ eV}$ **[Bouf]**. Il est clair que la présence de méthane peut modifier la densité et la température électronique. L. THOMAS et al **[Tho]** ont montré par exemple que l'ajout de méthane dans un jet de plasma d'argon se traduit par une diminution de la densité et de la température électroniques. Ces effets sont importants dans le cas d'un fort débit de méthane. Dans notre cas, ils restent sensibles mais ne modifie pas de façon drastique le taux d'excitation électronique des états $2p_n$. Ceci peut se voir de façon claire sur l'évolution de l'intensité des raies Ar^* à l'arrêt du flux de méthane.

La densité de neutre d'Ar $n(1p_0)$ dans l'état fondamental est égale à $4.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et la densité des espèces CH_x est $3,6.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ essentiellement sous forme CH_4 puisque le taux de dissociation n'excède pas 15% dans ces conditions comme nous le verrons plus loin.

Termes de peuplement

Le peuplement du niveau métastable $1s_5$, dont la densité est notée $n(1s_5)$, est assuré par :

- _ l'excitation directe de l'état fondamental par collision électronique
- _ la désexcitation radiative des niveaux supérieurs $2p_n$.

Compte tenu des valeurs relatives des fréquences de création des états $2p_n$ et de l'état $1s_5$, le second terme est largement dominant.

Termes de destruction

en volume : collisions avec les molécules de méthane et les électrons,

sur les surfaces : diffusion vers les parois du réacteur

L'équation ci-dessous résume ce bilan, en supposant qu'à tout instant la population de métastables est à l'équilibre quasi-stationnaire :

$$\frac{dn(1s_5)}{dt} = k^e n(e^-) n(1p_0) + \sum_n v_{2p_n \rightarrow 1s_5}^{\text{rad}} n(2p_n) - \left\{ k^q n(\text{CH}_4) + k^{\text{qe}} n(e^-) + v^{\text{qparois}} \right\} n(1s_5)$$

Nous avons calculé le taux de destruction des métastables par diffusion vers les parois latérales de notre réacteur en utilisant la formule suivante :

$$v^{\text{parois}} = \frac{1}{n_m} \frac{dn_m}{dt} = \frac{D}{n_0 \Lambda^2} \quad (11)$$

avec n_0 la densité de population du fondamental, D le coefficient de diffusion et Λ^{-1} la longueur de diffusion qui, dans le cas d'une boîte cylindrique de hauteur H et de rayon R très grand devant H, est définie par :

$$\Lambda^2 \cong \left(\frac{\pi}{H}\right)^2 \quad (12)$$

La valeur du coefficient de diffusion D est aux alentours de $10^{18} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Eli], n_0 vaut $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et H est égale à 3 cm d'où $v^{\text{qparois}} = 3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$.

Les estimations des différents termes sont rassemblées dans le tableau n°5. Le taux de peuplement direct par collisions électroniques à partir du fondamental est valable pour une fonction de distribution en énergie des électrons de type Maxwellienne et une température électronique de 3 eV. La fréquence de désexcitation de l'état $2p_6$ vers l'état $1s_5$ est pondérée d'un facteur $(1-\delta)$ afin de tenir compte de la réabsorption de la raie (763,5 nm).

Réactions	Constantes de réaction ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Fréquence moyenne du processus (s^{-1})	Réf.
collision e- Ar($1p_0$)	$\sim 10^{-13}$	$4 \cdot 10^2$	[EIYa],
transition $2p_2$ vers $1s_5$		$7,2 \cdot 10^6$	[Sei]
transition $2p_3$ vers $1s_5$		$4,4 \cdot 10^6$	[Sei]
transition $2p_4$ vers $1s_5$		$0,7 \cdot 10^6$	[Sei]
transition $2p_6$ vers $1s_5$		$27,4 \cdot 10^6 (1-\delta)$	[Sei]
transition $2p_7$ vers $1s_5$		$5,4 \cdot 10^6$	[Sei]
transition $2p_8$ vers $1s_5$		$9,5 \cdot 10^6$	[Sei]
transition $2p_9$ vers $1s_5$		$35 \cdot 10^6$	[Sei]
transition $2p_{10}$ vers $1s_5$		$18 \cdot 10^6$	[Sei]
quenching par CH_4	$3 \cdot 10^{-10}$	10^5	[Vel]
quenching électronique	$< 10^{-7}$	$< 10^2$	[EIYa],
perte aux parois		$3 \cdot 10^2$	calculé

Tableau n°5 : constantes de réactions intervenant dans le peuplement du niveau $1s_5$ de l'argon

Ce tableau montre que :

a) le processus de peuplement direct de l'état métastable par collisions électroniques avec les atomes d'Ar dans le fondamental est minoritaire par rapport au peuplement indirect associé aux cascades radiatives des niveaux $2p_n$ vers ce niveau

b) la destruction des métastables est principalement assurée par collision avec les molécules de méthane durant la phase de plasma Ar-CH₄.

Le phénomène d'autoabsorption, mis en évidence précédemment, permet d'accéder expérimentalement à la concentration des métastables. La théorie qui peut être consultée dans de nombreux ouvrages mène à la formule pratique suivante :

$$n_{1s_5} = 5,2 \cdot 10^{10} \sqrt{\frac{T}{300}} k_0 \quad (\text{cm}^{-3}) \quad (13)$$

où k_0 est le coefficient d'absorption de la raie 763,5 nm par le plasma, exprimé en cm^{-1} , et T la température des gaz, en Kelvin.

Pratiquement, il faut :

_a) déterminer le rapport $R = \frac{I(763,5\text{nm})}{I(800,6\text{nm})}$ des intensités des raies 763,5 nm (qui est réabsorbée) et 800,6 nm (qui est supposée non réabsorbée compte tenu de la faible valeur de force d'oscillateur associée à la transition correspondante)

_b) déterminer ce même rapport dans des conditions où l'autoabsorption de la raie 763,5 nm est négligeable, ce qui donne R_0

_c) se reporter aux travaux de JOLLY **[Jol]** qui donnent des graphes représentant la variation de $r = \frac{R}{R_0}$ en fonction de l'épaisseur optique $k_0 l$ du plasma.

Il est alors possible de calculer la densité de métastables en utilisant l'expression (13).

Ceci suppose de pouvoir déterminer expérimentalement la valeur de R_0 . La condition d'autoabsorption minimale est vérifiée dans les conditions expérimentales permettant d'obtenir le rapport $\frac{R}{R_0}$ le plus grand possible. L'expérience montre que cette situation est obtenue dans le cas d'un plasma Ar/SiH₄/CH₄ au moment précédant immédiatement le basculement de régime α - γ consécutif à l'apparition des poudres. En effet, les métastables sont alors détruits simultanément par collisions avec les molécules de méthane et de silane ainsi qu'avec les cristallites présentes à cet instant en forte concentration. La population de métastables est donc la plus basse dans ces conditions et par conséquent l'autoabsorption est la plus faible. La valeur du rapport $\frac{R}{R_0}$ calculée à cet instant servira dorénavant de référence et va nous permettre d'estimer la densité de métastables dans toutes les autres conditions.

La figure 19 montre que la population d'atomes d'argon dans l'état $1s_5$ se stabilise à $4.10^{10} \text{ cm}^{-3}$ entre 2 s et 25 s puis augmente doucement pour atteindre $1.10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 20 s après l'arrêt du méthane.

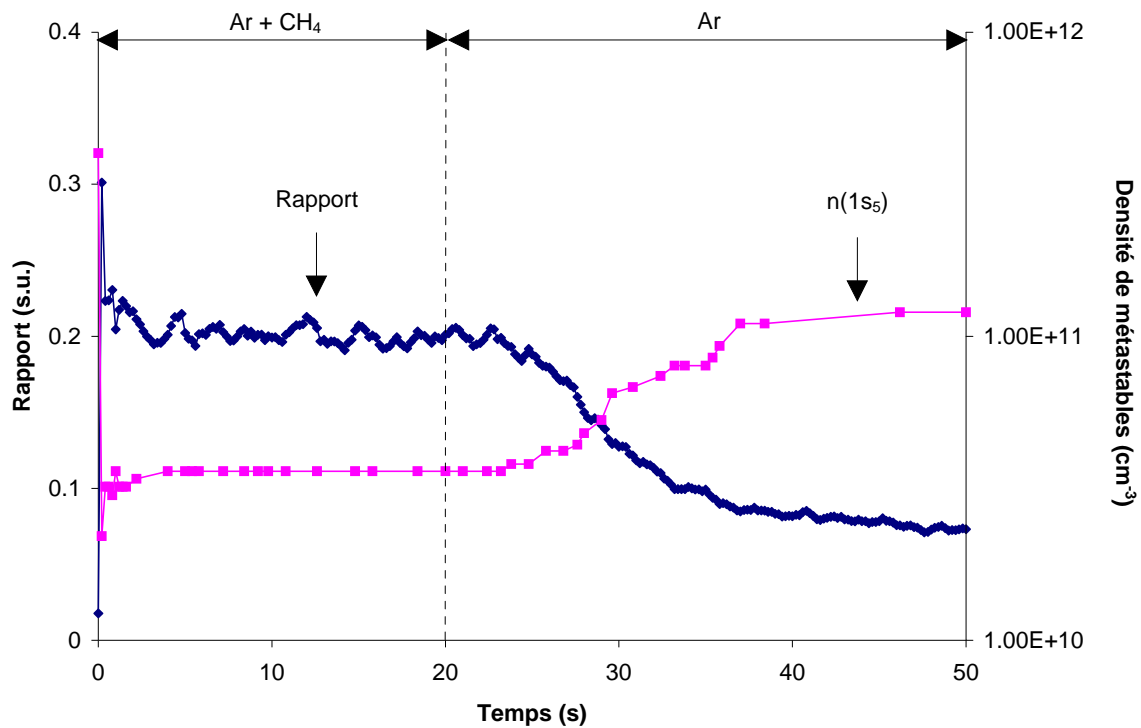


Figure 19 : évolution de la densité de métastables dans le temps

iii) Dissociation du méthane

L'évolution de la masse 16 u.m.a. est reportée sur la figure 20 dans le cas d'un débit de méthane de 15 sccm maintenu entre 0 et 20 s puis arrêté au-delà de 20 s, dans les deux situations suivantes :

a) pas de décharge de 0 à 70 s

b) une puissance RF de 80 W est appliquée de 0 à 70 s.

La consommation de méthane par réactions au sein du plasma est nettement visible.

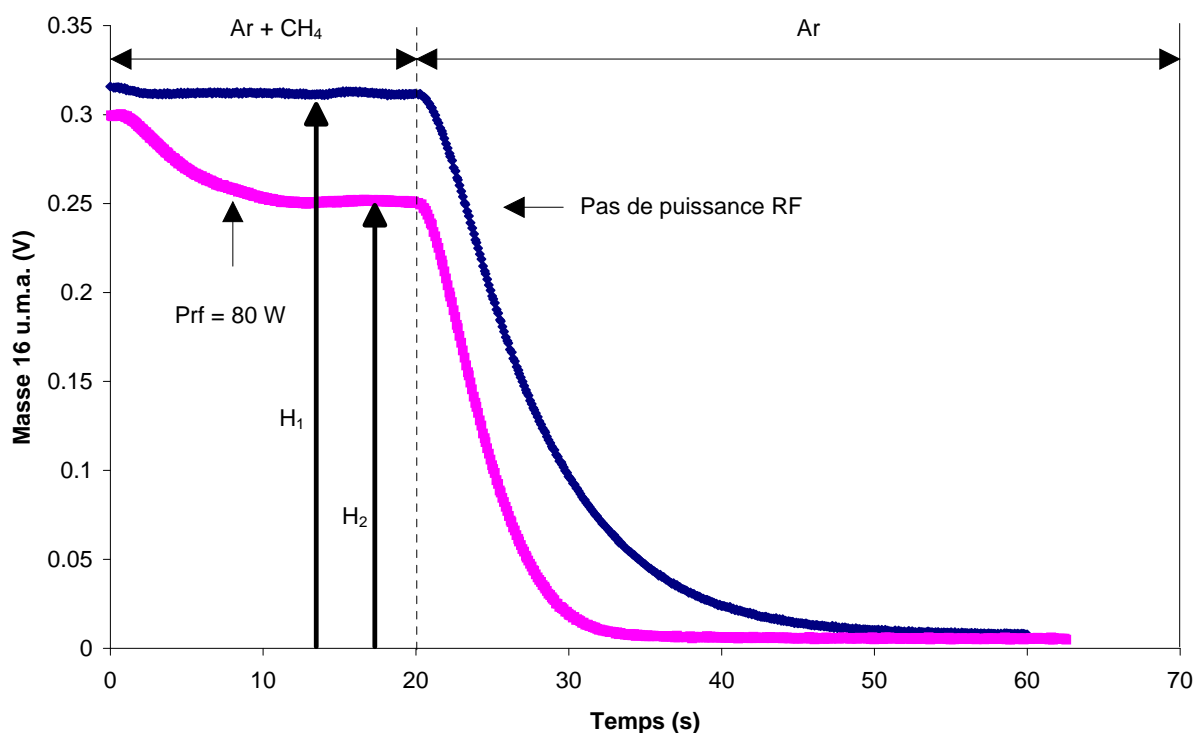


Figure 20 : évolution de la masse 16 u.m.a. dans le cas d'un mélange argon (débit de 36 sccm)-méthane (débit de 9 sccm)

Nous pouvons caractériser la décroissance du signal de la masse 16 u.m.a.

en l'absence de décharge par une loi exponentielle en $\frac{t}{\tau_0}$. L'inverse du temps caractéristique de décroissance τ_0 correspond à la fréquence de disparition par pompage et est égale à $0,2 \text{ s}^{-1}$.

D'autre part, la densité de méthane $n(t)$ au sein de la décharge obéit à l'équation suivante entre 12 s et 20 s :

$$Q_{\text{CH}_4} - \frac{V_e n(t)}{\tau_0} - \nu_d V_p n(t) = 0 \quad \Rightarrow \quad \nu_d = \frac{V_e}{V_p} \frac{1}{\tau_0} \left[\tau_0 \frac{Q_{\text{CH}_4}}{V_e n(t)} - 1 \right] \quad (14)$$

où Q_{CH_4} (nombre de molécules de méthane apportées en permanence par seconde

dans l'enceinte à vide) et $\frac{V_e n(t)}{\tau_0}$ (nombre de molécules de méthane dans la décharge) sont représentés respectivement par H_1 et H_2 sur la figure 20, V_e est le

volume de l'enceinte à vide ($1,7 \cdot 10^4 \text{ cm}^3$), V_p le volume de la décharge ($4,7 \cdot 10^2 \text{ cm}^3$)

et ν_d la fréquence de destruction d'une molécule de méthane dans le plasma.

L'hypothèse d'un réacteur parfaitement agité est faite : nous supposons que la

densité de méthane est homogène et identique dans V_e et V_p . L'estimation de ν_d

conduit à $\nu_d \approx 1 \text{ s}^{-1}$.

L'exploitation de la relaxation du taux de dissociation à l'arrêt du débit de méthane est également possible.

Nous faisons à nouveau l'hypothèse d'un réacteur parfaitement agité, et nous supposons une fréquence de destruction du méthane constante dans le plasma.

Cette dernière condition peut être discutable car la fdee ainsi que la population de métastables évoluent quand le débit de méthane est coupé. Néanmoins, les variations de la température et la densité électroniques sont à priori peu importantes

et la population de métastables ne commence à évoluer que 5 s après arrêt du méthane. Durant ces 5 s, la densité de méthane a d'ores et déjà diminuée à peu près de moitié en présence et en l'absence d'une puissance RF. L'approximation faite est donc suffisamment proche de la réalité pour obtenir une estimation correcte du taux de destruction du méthane.

Le bilan des molécules présentes dans le réacteur conduit à :

$$V_e \frac{dn}{dt} \cong -\frac{V_e n}{\tau_0} - v_d n V_p$$

soit encore : $\frac{1}{n} \frac{dn}{dt} \cong -\frac{1}{\tau_p} = -\frac{1}{\tau_0} - v_d \frac{V_p}{V_e}$.

Finalement, $v_d \cong \frac{V_e}{V_p} \left(\frac{1}{\tau_p} - \frac{1}{\tau_0} \right)$ (s⁻¹) (15)

avec τ_p (≈ 4 s) et τ_0 ($\approx 6,4$ s) les durées nécessaires au signal de la masse 16 u.m.a. pour diminuer de moitié par rapport à sa valeur initiale, en $t = 20$ s, avec et sans puissance RF. Nous trouvons $v_d \approx 4$ s⁻¹.

Les enregistrements de la tête de bande à 431,4 nm, émis par le radical CH, ainsi que de la masse 16 u.m.a. (masse du méthane) sont reportés sur la figure 21 : le plasma est allumé à $t = 0$ s après avoir préétabli les flux.

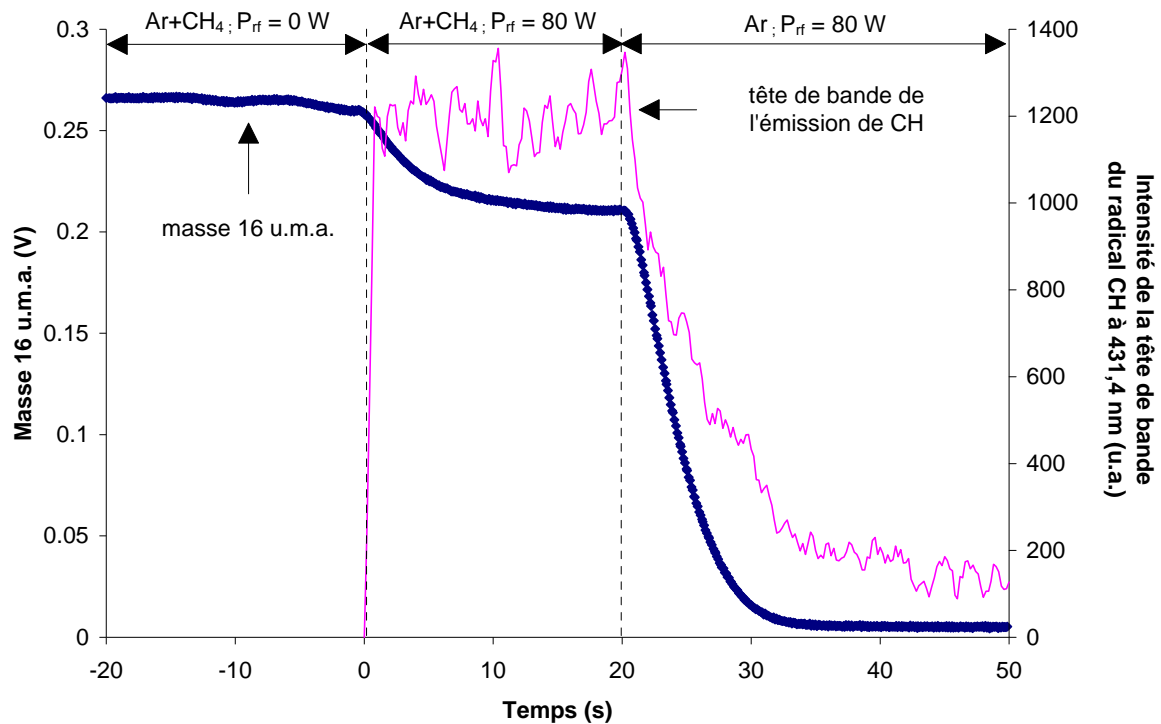


Figure 21 : évolution temporelle de la tête de bande à 431,4 nm du CH ainsi que de la masse 16 u.m.a.

L'équilibre chimique est atteint très rapidement dans la décharge (entre 10 et 100 ms) comme le prouve l'évolution de l'intensité de la tête de bande à 431,4 nm qui se stabilise quasiment instantanément. Par contre le signal de la masse de méthane n'atteint un plateau qu'au bout de 10 s. Cette durée correspond à la mise en place d'une densité moyenne de méthane dans l'ensemble décharge-enceinte à vide. Le taux de dissociation du méthane est alors de 15-20%.

L'intensité de la tête de bande réagit immédiatement à l'arrêt du débit de méthane. Il lui faut environ 10 s pour atteindre le niveau du fond continu. Son aspect haché est dû à sa faible valeur : le rapport signal sur bruit est mauvais.

La masse 16 u.m.a. s'annule elle aussi en 10 s. Ce délai correspond au temps de résidence du méthane dans l'enceinte à vide en présence d'un plasma dans la boîte à décharge.

La figure 22 illustre l'influence de la pression de méthane dans la décharge sur la formation du radical CH : nous avons suivi l'émission à 431,4 nm pour des pressions de méthane allant de 0 Pa à 2,8 Pa et une puissance affichée de 80 W.

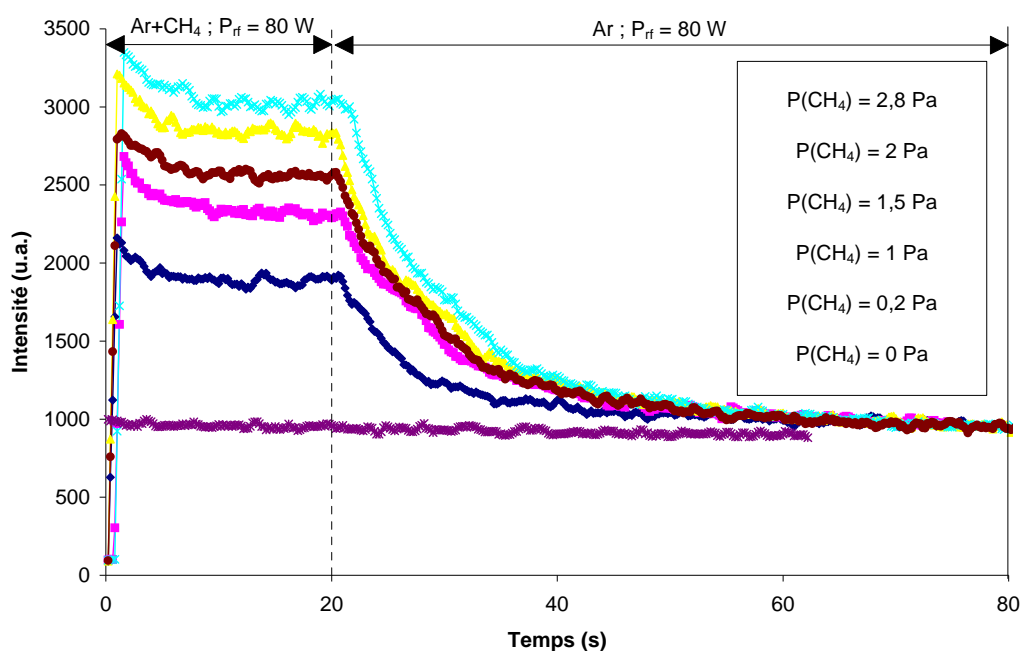


Figure 22 : intensité de la raie 431,4 nm pour différentes pressions de méthane

L'évolution de l'intensité de la tête de bande, mesurée durant la phase d'équilibre entre 10 et 20 s, est reportée sur la figure 23 en fonction de la pression de méthane :

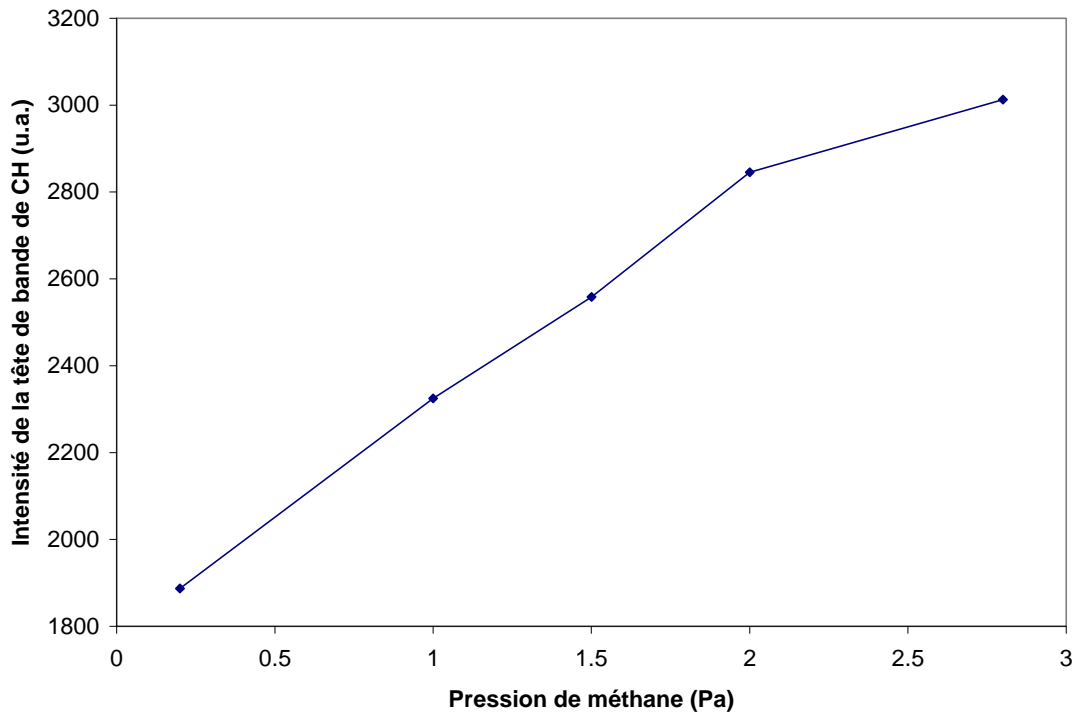


Figure 23 : dissociation du méthane

La production du radical CH varie linéairement avec la pression de méthane dans la plage 0,2-2 Pa puis marque un infléchissement pour une pression supérieure à 2,8 Pa. Si nous admettons que l'intensité de la tête de bande nous donne une vision directe du taux de dissociation du méthane, ceci montre qu'au-delà d'une pression limite, le méthane est moins dissocié. Ce résultat est cohérent avec les travaux de A. RHALLABI [**Rha**] qui ont mis en évidence la corrélation étroite entre le débit de méthane et son taux de destruction au sein d'une décharge RF basse pression.

Pour compléter notre vision de la chimie au sein du plasma, nous nous sommes intéressés à un autre produit de la dissociation du méthane qui est

l'hydrogène. Nous avons suivi son évolution à travers celle de la masse 1 u.m.a. (affichée au spectromètre) et de deux raies d'émission caractéristiques (figure 24) :

_ la raie 656,2 nm (raie H α) correspondant à la transition électronique du niveau $n = 3$ (12,09 eV) au niveau $n = 2$ (10,2 eV)

_ la raie 486,13 nm (raie H β) correspondant à la transition électronique du niveau $n = 4$ (12,75 eV) au niveau $n = 2$.

Des travaux menés par K. TACHIBANA [**Tach**] ont montré que l'hydrogène moléculaire est nettement moins productrice d'atomes d'hydrogène que le méthane (ou le silane) à dilutions identiques, dans un plasma basse pression RF (13,56 MHz) d'argon.

Le faible taux de production d'hydrogène atomique à partir de H₂, associé à une concentration en hydrogène moléculaire sans doute nettement plus faible que la concentration de méthane dans notre décharge, nous a amené à négliger la voie de formation de H à partir de H₂. L'hydrogène atomique donnant lieu à l'émission des raies H α et H β sera donc considéré dans notre cas comme issu directement de la dissociation du méthane.

Le signal obtenu en réglant le spectromètre de masse sur 1 u.m.a. est ambiguë. En effet il peut être la contribution à la fois de l'hydrogène atomique et de l'hydrogène moléculaire arrivant simultanément sur le quad. De plus, les sources de l'hydrogène moléculaire peuvent être les réactions en volume dans la décharge aussi bien que la recombinaison de l'hydrogène atomique produit en volume et qui se

recombine durant le trajet séparant la décharge du quad. Nous supposons néanmoins que le signal recueilli par le spectromètre de masse traduit la quantité d'hydrogène atomique présente dans la décharge.

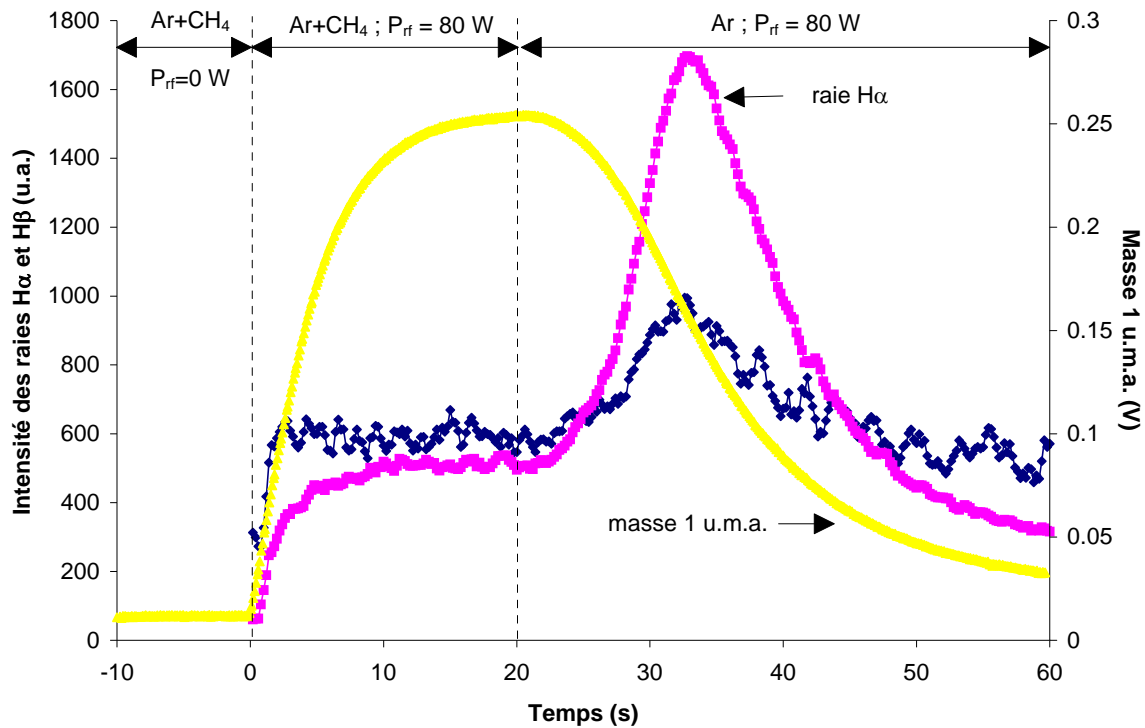


Figure 24 : évolution temporelle des raies $H\alpha$ et $H\beta$ dans une décharge Ar/CH_4 puis Ar

Les intensités des raies $H\alpha$ et $H\beta$ augmentent lentement à l'amorçage du plasma et atteignent un plateau au bout d'une dizaine de secondes. À l'arrêt du flux du méthane, elles sont exaltées tout d'abord faiblement durant une ou deux secondes puis brutalement. Elles regagnent ensuite le niveau du fond continu. Ce comportement peut sembler surprenant d'autant que le signal de la masse 1 u.m.a. recueilli à l'aide du spectromètre de masse chute durant la période d'exaltation des

raies d'émission spectroscopique prouvant sans doute possible que la quantité d'hydrogène (H et/ou H₂) présente diminue.

L'exaltation des raies d'hydrogène n'est donc certainement pas due uniquement à un enrichissement soudain en hydrogène mais est directement liée à l'action qu'a le méthane sur la fdee. Le taux d'excitation de l'hydrogène atomique augmente à l'arrêt du méthane, comme c'est le cas pour l'argon. En effet les deux niveaux émetteurs n=4 et n=3 de H correspondent à des états d'excitation élevée et leur peuplement direct à partir de H(1s) par collisions électroniques est assuré par la queue de la fonction de distribution en énergie des électrons. Or nous avons vu précédemment, grâce à la spectroscopie d'émission des raies d'argon, que la fdee est perturbée durant la phase plasma Ar/CH₄.

Néanmoins cet effet lié aux variations de la fdee ne suffit pas à expliquer le comportement des raies d'hydrogène. En effet, elles atteignent leur maximum environ 10 à 15 s après l'arrêt du CH₄. Or nous savons que les gaz se renouvellent entièrement dans l'enceinte à vide en 10 s. Le méthane, supposé être la principale source d'hydrogène, a alors complètement disparu. De plus la spectrométrie de masse montre clairement que de l'hydrogène est encore présent en quantité non négligeable 10 s après l'arrêt du CH₄.

Une première explication est la difficulté de pomper l'hydrogène atomique. L'enceinte à vide peut alors jouer le rôle d'un réservoir qui alimente le plasma en hydrogène durant quelques instants.

Une autre explication possible est une désorption de l'hydrogène adsorbé sur les parois du réacteur, sous le bombardement des ions accélérés dans la gaine. Afin de vérifier cette dernière hypothèse nous avons suivi la raie $H\alpha$ lors des cycles suivants :

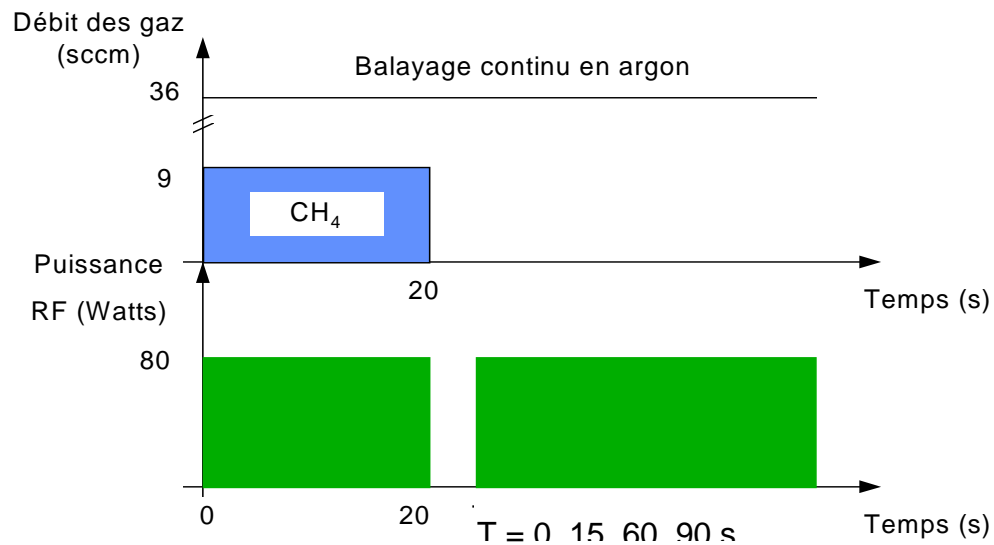


Figure 25 : conditions expérimentales de la mise en évidence de la désorption de l'hydrogène des parois du réacteur

Comme nous pouvons le constater sur la figure 26, quelle que soit la valeur de T excepté 0 s, la raie 656,2 nm prend la même intensité quand le plasma d'argon est allumé.

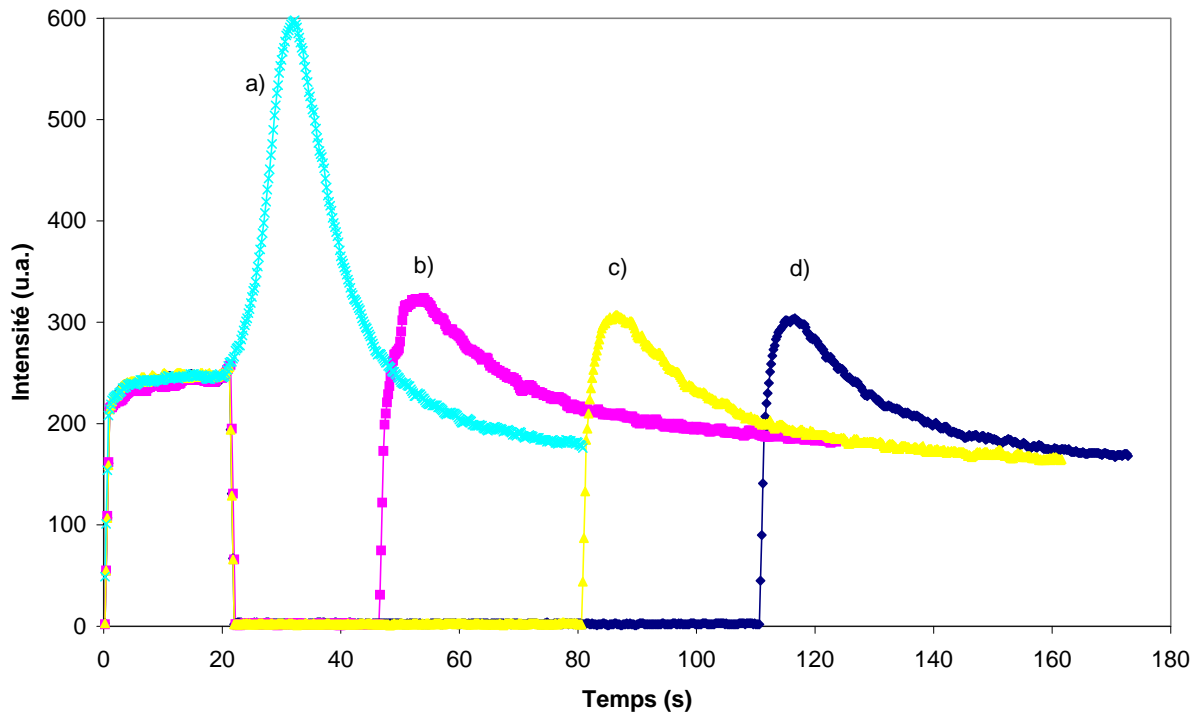


Figure 26 : évolution de la raie 656,2 nm d'hydrogène pour : a) $T = 0$ s ; b) $T = 15$ s ; c) $T = 60$ s ; d) $T = 90$ s

Or il est raisonnable de penser qu'au bout de 90 s, l'hydrogène se trouvant en volume a été pompé entièrement. Ce que nous voyons correspond donc à une désorption des surfaces du réacteur. Une preuve supplémentaire est la répétition du phénomène quel que soit le délai respecté : la durée de décroissance de l'intensité de la raie reste identique. Il apparaît donc qu'à $T = 0$ s, il y a superposition d'une part d'une augmentation de la fonction d'excitation directe des atomes d'hydrogène comme le montre l'évolution identique des deux raies $H\alpha$ et $H\beta$ et d'autre part d'une désorption de l'hydrogène tapissant les parois du réacteur. Enfin il faut aussi tenir compte de la pression résiduelle de méthane qui ne s'annule que 10 s après la coupure du gaz et continue donc à fournir de l'hydrogène atomique par dissociation.

La figure 27 présente l'intensité de la raie H α mesurée dans un plasma Ar/CH $_4$ pour des pressions de méthane de 0 Pa, 0,2 Pa, 1 Pa, 1,5 Pa, 2 Pa et 2,8 Pa, une pression d'argon de 12 Pa et une puissance RF affichée de 80 W.

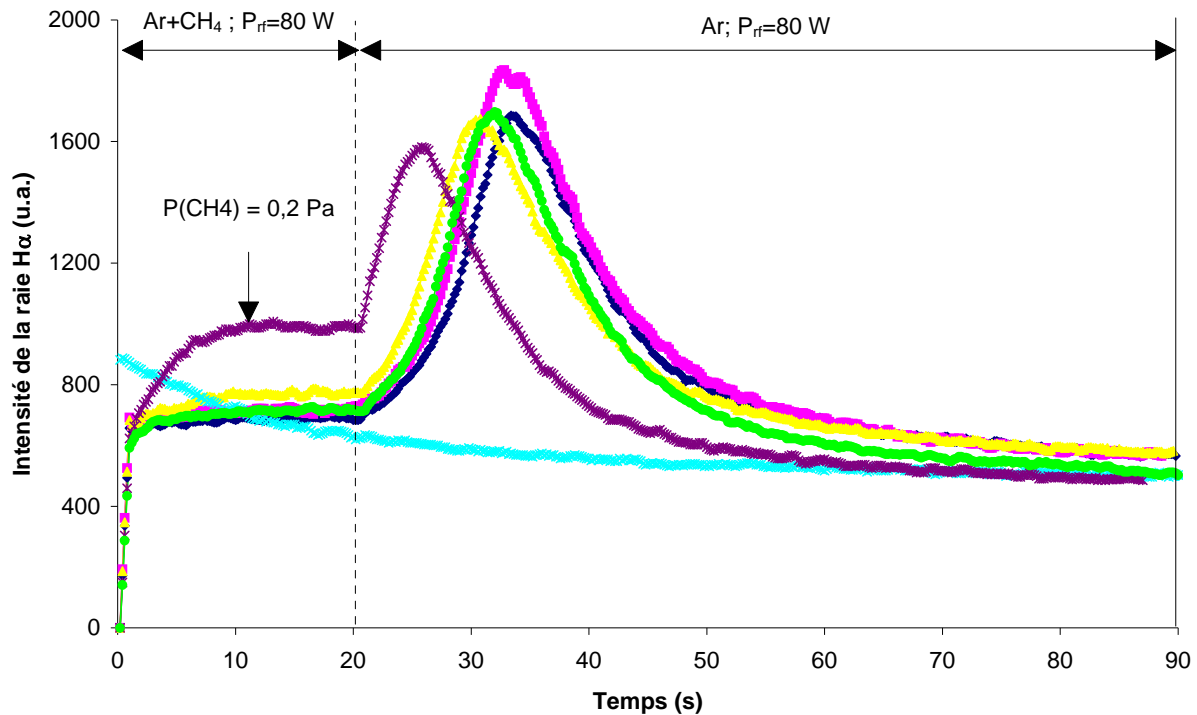


Figure 27 : raie H α pour différentes pressions de méthane

La mesure faite pour une pression partielle de méthane de 0,2 Pa se démarque franchement des autres. La faible quantité de méthane imposée dans ce cas permet d'obtenir un taux de dissociation important durant la phase Ar/CH $_4$: cette forte destruction des molécules de méthane associée à un faible débit de méthane diminue efficacement l'action du méthane sur la fdee. Ainsi le taux d'excitation par collision électronique, à partir de H(1s), du niveau émetteur de la raie 656,2 nm est plus élevé qu'en présence d'une quantité plus importante de méthane. À l'arrêt de ce dernier, une exaltation de l'intensité de la raie est visible. Elle est plus faible que

celles obtenues pour les autres pressions. Ceci prouve que l'intensité plus élevée observée durant la première phase du plasma pour une pression de 0,2 Pa de méthane n'est qu'un effet d'excitation pur et non une surproduction d'hydrogène. Le temps nécessaire pour évacuer tout résidu de méthane de la décharge est plus court, la pression partielle de méthane imposée étant plus faible : c'est une situation qui s'approche du tout ou rien en termes de quantité de méthane. Ainsi l'exaltation observée à l'arrêt du débit de méthane est plus soudaine que dans les autres cas.

En résumé :

_ la cinétique d'émission des raies $H\alpha$ et $H\beta$ à l'arrêt du CH_4 met en évidence une interaction plasma/païoi

_ l'estimation de la fréquence de destruction des molécules de méthane au sein d'une décharge Ar/ CH_4 pour une puissance affichée de 80 W, conduit à une valeur de 1 s^{-1}

iv) Formation du radical CH

Le tableau n°7 résume les principales réactions jouant un rôle dans la production du radical CH. Le taux de dissociation par impact électronique du méthane en CH est à priori suffisamment faible pour pouvoir être négligé.

	Réaction	Constante cinétique ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Référence
Dissociation par collision électronique	$\text{CH}_4 + e. \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + e.$	$2 \cdot 10^{-10}$ (pour $T_e = 2 \text{ eV}$)	[Rha]
	$\text{CH}_4 + e. \longrightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2 + e.$	$1 \cdot 10^{-10}$ (pour $T_e = 2 \text{ eV}$)	[Rha]
Réactions entre CH_x	$\text{CH}_2 + \text{H} \longrightarrow \text{CH} + \text{H}_2$	10^{-9}	[Kae]
	$\text{CH}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{CH}_4$	10^{-10}	[Kae]
	$\text{CH}_4 + \text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	[Kae]
	$\text{CH}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$	$3 \cdot 10^{-12}$	[Kae]

Tableau n°7 : constantes de réactions du méthane et de ses radicaux

Nous avons tout d'abord vérifié la cohérence de notre estimation du taux de destruction du méthane (chapitre VI.1.1; iii) p 59) v_d ($\approx 1 \text{ s}^{-1}$) avec les valeurs des constantes cinétiques trouvées dans la littérature. Pour cela nous ne prenons en compte que les collisions $\text{Ar}(1s_5) - \text{CH}_4$ ($k_{dm} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et les collisions $e. - \text{CH}_4$ ($k_3 + k_4 \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Nous supposons que toutes les collisions entre métastables et molécules de méthane conduisent à la dissociation du méthane. La fréquence de destruction correspondante est, compte tenu d'une densité de métastables trouvée égale à

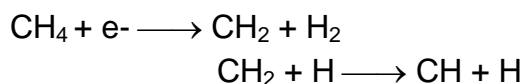
$$4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3} : \quad v_{dm} \approx 12 \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur est trop importante d'un facteur 10, le taux global de destruction v_d étant de l'ordre de 1 s^{-1} . Ceci est certainement dû à l'incertitude avec laquelle la densité de métastable a été déterminée : seul son ordre de grandeur est connue.

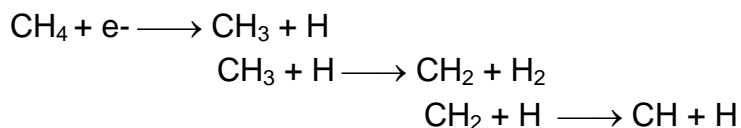
Enfin la valeur de v_d est également entachée d'une incertitude : elle est probablement légèrement sous-estimée.

La fréquence de destruction due aux collisions électroniques doit être de l'ordre de 1 s^{-1} . Ceci impose que la densité électronique soit proche de 10^{10} s^{-1} ce qui est un ordre de grandeur de plus que la valeur obtenue dans le cas d'une décharge d'argon pour une puissance de 10 W. Ce résultat est cohérent avec la puissance employée qui est de 80 W : la population électronique est plus importante dans ces conditions. Nous voyons que l'ensemble des valeurs calculées à partir de nos résultats expérimentaux est cohérent si nous considérons leur aspect approximatif.

Compte tenu des constantes cinétiques de réaction du méthane et de ses produits de dissociation entre eux, seules deux voies de formation du CH sont à considérer :



et



Les équations qui suivent résument les différents processus de création et perte des radicaux CH_3 , CH_2 et CH . Les constantes de réaction ont été estimées avec une température électronique moyenne de 2 eV. Nous rappelons que la densité électronique est prise égale à 10^{10} cm^{-3} et la densité de CH_4 vaut $3,6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

$$\frac{dn(\text{CH}_3)}{dt} = \{2.10^{-10} n(e^-) + 1,7.10^{-11} n(\text{CH}_2)\} n(\text{CH}_4) - 10^{-10} n(\text{CH}_3)n(\text{H})$$

$$\begin{aligned} \frac{dn(\text{CH}_2)}{dt} = & 10^{-10} n(e^-)n(\text{CH}_4) + 3.10^{-12} n(\text{CH}_3)n(\text{H}) \\ & - \{1,7.10^{-11} n(\text{CH}_4) + 10^{-9} n(\text{H})\} n(\text{CH}_2) \end{aligned}$$

$$\left[\frac{dn(\text{CH})}{dt} \right]_{\text{création}} = 10^{-9} n(\text{CH}_2)n(\text{H})$$

En reportant les valeurs de $n(e^-)$ et $n(\text{CH}_4)$ dans ces équations nous obtenons en régime stationnaire :

$$n(\text{CH}_3) = \{7,2.10^{24} + 6.10^{13} n(\text{CH}_2)\} / n(\text{H})$$

$$n(\text{CH}_2) = \{3,6.10^{14} + 3.10^{-12} n(\text{CH}_3)n(\text{H})\} / \{6.10^3 + 10^{-9} n(\text{H})\}$$

A partir de ces relations, il est possible d'exprimer le taux de création de CH en fonction de la concentration d'hydrogène atomique :

$$\boxed{\frac{dn(\text{CH})}{dt} = \frac{4.10^5 n(\text{H})}{6.10^3 + 10^{-9} n(\text{H})}} \quad (16)$$

Le taux de production de CH augmente avec la densité d'hydrogène atomique présente dans la décharge. Ceci est important car dans le cas d'une décharge Ar/SiH₄/CH₄ d'une part le silane se dissocie de manière importante libérant ainsi beaucoup d'hydrogène et d'autre part, le déplacement vers les hautes énergies de la fdee augmente considérablement la dissociation du méthane ce qui accroît encore le taux de H.

v) Importance des réactions électrons-méthane

Il est possible, pour une température électronique supposée, d'estimer l'importance des collisions inélastiques (e.-CH₄) par rapport aux collisions (e.-Ar). Nous avons considéré les réactions suivantes :

a) peuplement direct des états supérieurs 2p_n de l'Ar par collisions électroniques

pour n = 1, 3, 6, 8, 9, 10 :



pour n = 2, 4, 5, 7 :



Le peuplement du niveau métastable Ar(1s₅) par collisions électroniques est faible, comme nous l'avons déjà vu précédemment. Nous n'en tenons donc pas compte.

b) dissociation du méthane en radicaux



Nous déduisons de ces différentes constantes cinétiques les fréquences de destructions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu_2 = \sum_n k_{2n} n(\text{Ar}(1p_0)) \approx 4.10^5 \text{ s}^{-1} : \text{ collisions } e. - \text{Ar} \\ \nu_3 = k_3 n(\text{CH}_4) \approx 7,2.10^4 \text{ s}^{-1} : \text{ collisions } e. - \text{CH}_4 \\ \nu_4 = k_4 n(\text{CH}_4) \approx 3,6.10^4 \text{ s}^{-1} : \text{ collisions } e. - \text{CH}_4 \end{array} \right.$$

La comparaison de ces différentes fréquences montre que, sans tenir compte des processus d'excitation vibrationnelle de la molécule de méthane impliquant les électrons, la perte d'énergie des électrons par collisions électrons-méthane, même pour une concentration relative de méthane égale à 10 % de la pression totale, conduit à une perte d'énergie comparable à celle des collisions inélastiques avec des atomes d'Ar. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie d'émission des raies d'argon.

VI.1.2 Cas d'un plasma argon-silane

L'étude suivante porte sur un plasma Ar/SiH₄. Les débits respectifs sont 36 sccm et 2,5 sccm ce qui correspond à des pressions partielles de 12 Pa et 0,6 Pa dans nos conditions de pompage. La puissance affichée au générateur est de 80 W. Les conditions expérimentales de travail sont résumées sur la figure 28 :

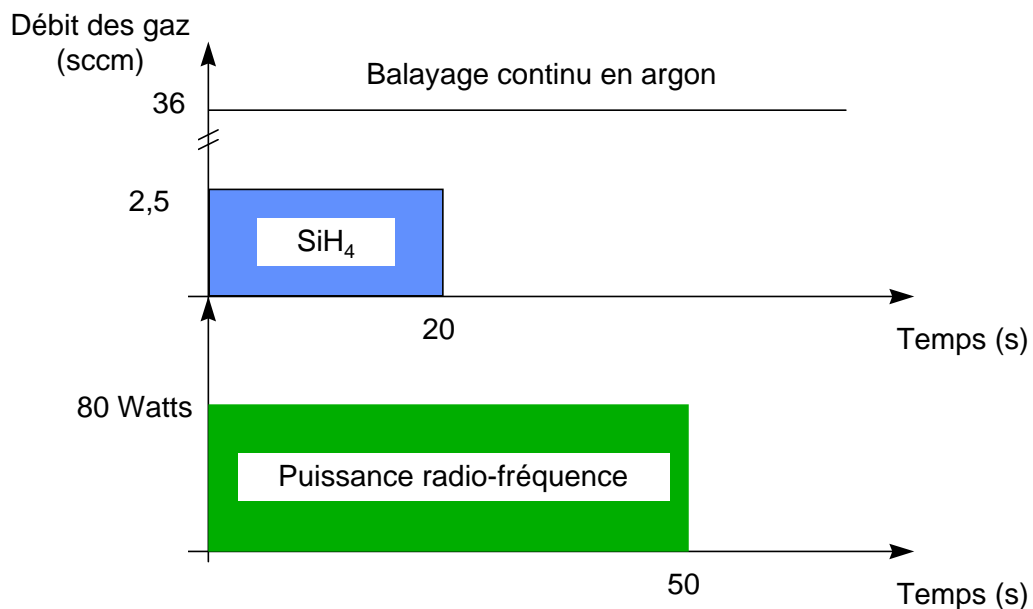


Figure 28 : conditions expérimentales d'étude d'une décharge Ar/SiH₄

i) Niveau de l'argon

La grande différence dans cette nouvelle situation est la formation de poudres dès les premières centaines de millisecondes **[Bouf]**. L'évolution des raies d'argon est alors très différente.

La densité électronique perd un ordre de grandeur sous l'effet du fort taux de recombinaison électronique à la surface des poudres. La population électronique devient alors une composante négligeable dans l'équation de neutralité de charges du plasma, la densité de charges négatives étant principalement assurée par les particules. Cette transition de régime de décharge α - γ ' **[Bouf]** s'accompagne d'un fort accroissement de l'énergie moyenne des électrons : la température électronique varie de 3 eV à 8 eV.

Ce décalage de la population électronique vers les hautes énergies fait que malgré une densité électronique globale plus faible, la population d'électrons chauds est supérieure dans un plasma poudreux comparée à une situation sans poudre. Ceci favorise la voie de peuplement par excitation directe à partir du fondamental des niveaux supérieurs de l'argon. Les intensités des raies d'argon sont alors exaltées, comme nous pouvons le constater sur la figure 29, en comparant l'intensité de la raie 750,4 nm dans les cas d'un plasma poudreux (b) et non poudreux (d).

Les raies 750,4 nm, 763,5 nm et 800,6 nm perdent 25 % de leurs intensités respectives entre 5 s et 20 s. Cette évolution, qui est identique pour ces différentes raies, peut être attribuée à une opacité non négligeable induite par les poudres sur le trajet de visée optique.

Le comportement des deux raies 763,5 nm et 800,6 nm, à l'arrêt du débit de méthane, est dû au phénomène d'autoabsorption de la raie 763,5 nm par les métastables $1s_5$ de l'argon. Ce phénomène a déjà été rencontré dans la situation

d'un plasma Ar/CH₄. Nous y reviendrons en détaillant l'évolution de la population d'atomes d'Ar dans l'état 1s₅.

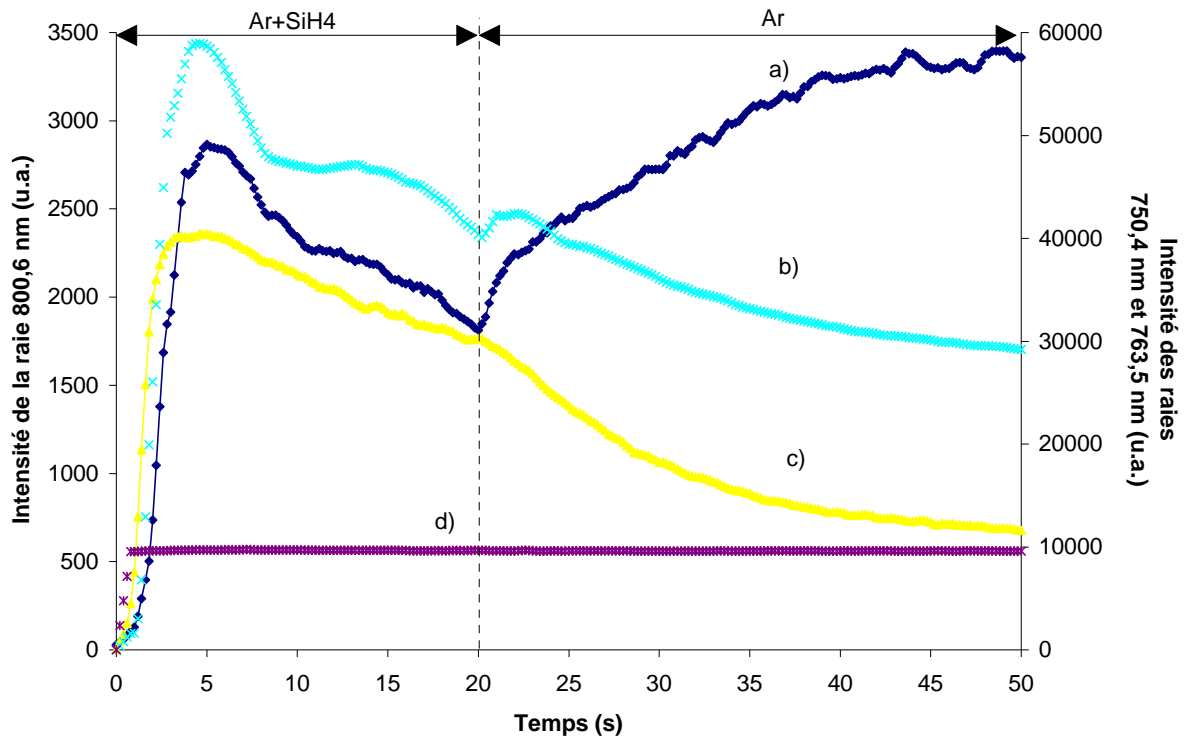


Figure 29 : évolution temporelle des intensités de a) la raie 800,6 nm ; b) la raie 750,4 nm ; c) la raie 763,5 nm ; d) la raie 750,4 nm dans un plasma d'argon

L'évolution de l'intensité de la raie 750,4 nm (figure 30) met nettement en évidence une première phase de 0 s à 1 s environ durant laquelle son intensité augmente lentement. Cette phase correspond à la période de régime de décharge de type α précédant le basculement associé à la formation de poudres.

Le basculement de régime de décharge se traduit clairement par une augmentation de l'intensité de la raie 750,4 nm qui est, nous le rappelons, essentiellement peuplée par collisions électroniques à partir de l'état fondamental de

l'argon. L'intensité ne varie pas énormément à l'arrêt du silane indiquant que le taux d'excitation direct reste constant. Ceci met en évidence une propriété très importante de ce type de plasmas poudreux : ce sont la taille et la densité des particules qui déterminent, en première approximation, la fdee. La chimie plasma elle-même est un facteur négligeable.

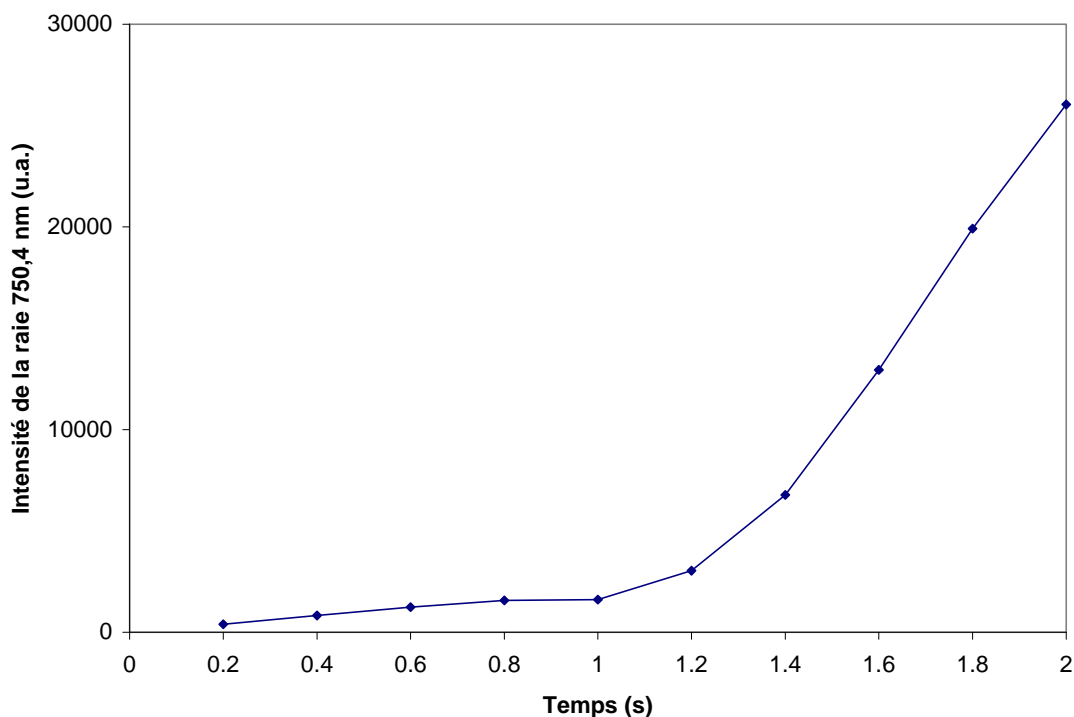


Figure 30 : évolution de l'intensité de la raie 750,4 nm

La figure 31 présente l'évolution de l'intensité de la raie 763,5 nm dans un plasma Ar/SiH₄. Les débits du silane (2,5 sccm) et de l'argon sont maintenus constants durant la totalité de la mesure. La puissance RF affichée est de 80 W.

Nous pouvons voir que l'intensité de la raie atteint un maximum en environ 6 s puis perd 40 % de son intensité en 25 s. Cette chute d'intensité durant les 30

premières secondes de décharge est attribuée à l'opacité croissante du plasma. Les oscillations observées par la suite sont très probablement liées aux cycles de création-éjection des poudres, c'est à dire de multi-génération et interviennent en même temps que des oscillations de la densité moyenne d'électrons libres. Un phénomène analogue a été observé précédemment **[Bouf]** dans un réacteur identique au notre et pour un débit de silane de 1,2 sccm et une puissance de 10 W.

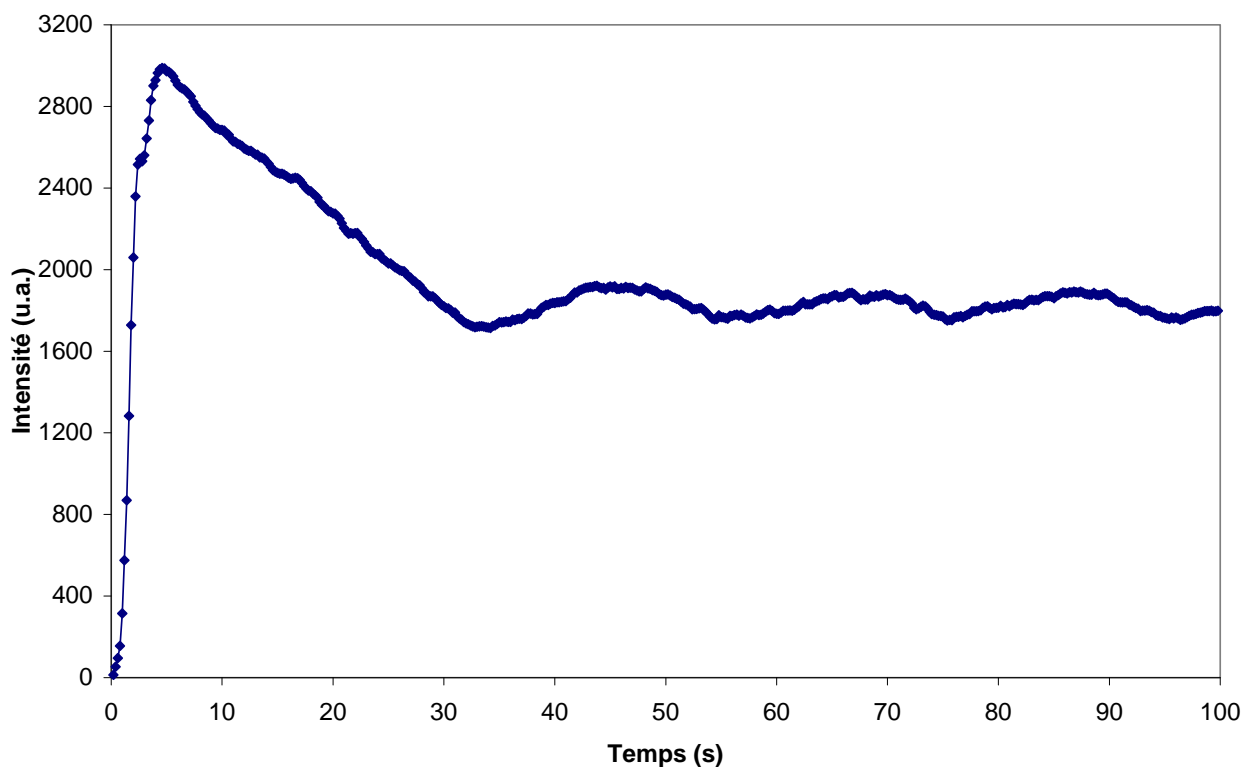


Figure 31 : suivi de la raie 763,5 nm dans un plasma Ar-SiH₄

La période d'éjection-crétion est plus courte dans notre cas : elle est de 20 s au lieu de 25 s dans les conditions de la référence **[Bouf]**. De plus l'analyse par microscopie électronique des poudres (chapitre V.1.2) recueillies dans nos conditions de décharge montre que le phénomène de multi-génération des poudres est

accéléré. Elle apparaît pour une durée de décharge d'un peu moins de 8 s au lieu de 30 s dans les conditions expérimentales de la référence [Bouf]. Cette accélération est évidemment liée aux valeurs plus élevées de la puissance RF et du débit de silane utilisées dans nos conditions.

ii) Détermination expérimentale de la densité du niveau métastable $1s_5$ de l'argon

Le rapport $R = \frac{I(763,5 \text{ nm})}{I(800,6 \text{ nm})}$ des intensités des raies 763,5 nm et 800,6 nm

nous permet d'estimer la densité d'atomes d'argon dans l'état métastable $1s_5$. De même que dans la situation d'un plasma Ar/CH₄, la valeur du rapport R_0 en l'absence d'autoabsorption de la 763,5 nm est celle obtenue immédiatement avant le basculement de régime dans un plasma Ar/SiH₄/CH₄.

Les évolutions du rapport $r = \frac{R}{R_0}$ ainsi que de la densité $n(1s_5)$ des métastables sont présentées sur la figure 32.

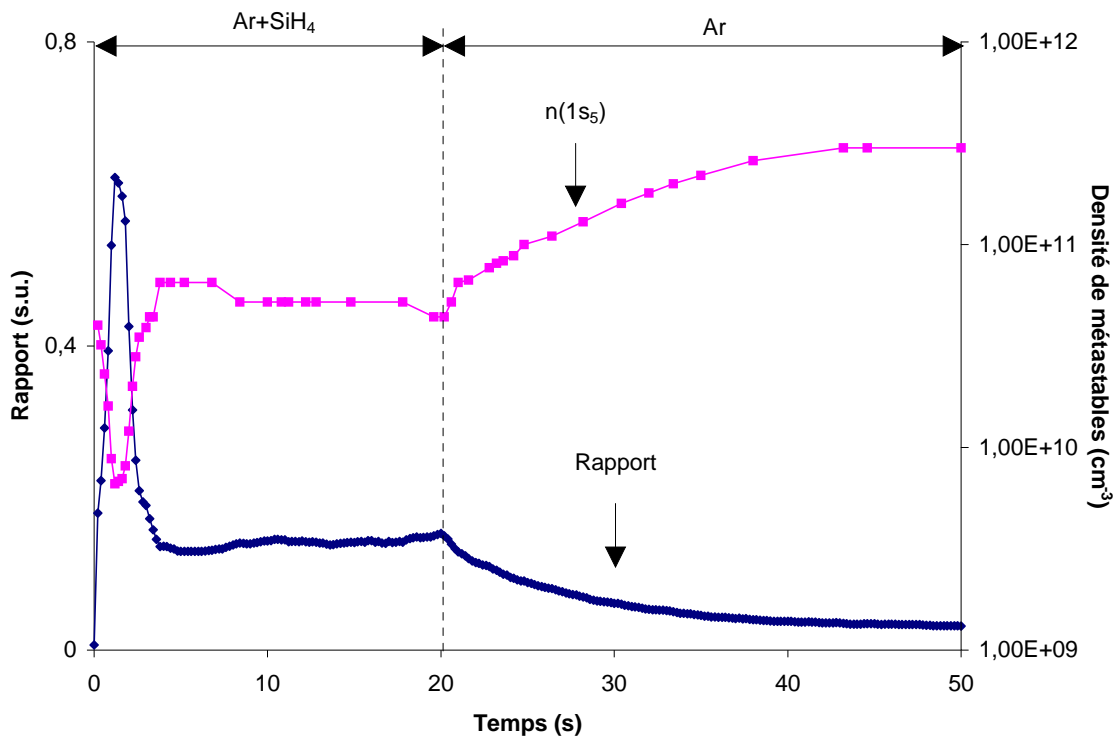


Figure 32 : évolution temporelle de la densité de métastables $1s_5$ dans un plasma Ar/SiH₄ puis Ar

Il est possible d'observer une diminution importante de la population des métastables $1s_5$ entre 0 s et 1 s. Cette phase s'explique par les actions combinées d'une forte destruction des métastables par collisions avec les molécules de silane, les électrons et les poudres et d'une réduction du peuplement par les processus électroniques. L'inversion de tendance qui s'opère ensuite est liée au basculement de régime de la décharge. D'une part le quenching électronique des Ar($1s_5$) diminue sensiblement quand la température électronique moyenne T_e se déplace vers les hautes énergies et d'autre part, la population d'électrons chauds plus importante après le basculement favorise l'excitation des niveaux supérieurs. Enfin, il faut noter la brusque diminution du taux de destruction par les cristallites durant la phase

d'agglomération. La fréquence de destruction diminue au fur et à mesure que le rayon des poudres augmente, ce qui s'explique par la conservation de la masse (et donc du volume) totale des poudres durant cette période. Ainsi la densité de métastables qui est d'environ $7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ immédiatement avant la transition de régime atteint alors une valeur de $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ au cours de la phase stationnaire qui suit le basculement.

Une nouvelle croissance de la densité de métastables a lieu après l'arrêt du silane, lui faisant atteindre une valeur de $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Cette variation est moins brutale qu'au moment de l'apparition des poudres et peut s'expliquer par la disparition progressive durant le renouvellement des gaz dans la décharge, du quenching par les molécules de silane.

Cette évolution de la population de métastables à l'arrêt du débit de silane explique le comportement des raies 763,5 nm et 800,6 nm. L'autoabsorption de la raie 763,5 nm par les $\text{Ar}(1s_5)$ augmente avec la densité de métastables provoquant un peuplement supplémentaire du niveau $2p_6$ et de ce fait une intensification de la raie 800,6 nm.

iii) Équation bilan du niveau $1s_5$

La densité d'argon neutre est de $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et celle du silane est de $1,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Les voies de peuplement et de dépeuplement du niveau métastable $1s_5$ sont les mêmes que dans le cas d'un plasma argon-méthane. La destruction par collisions avec les molécules de CH_4 est simplement remplacée par :

a) la destruction par collisions avec les molécules de silane et ses radicaux de

dissociation, de fréquence ν^{qs}

b) la destruction par collisions avec les poudres, de fréquence ν^{qp} .

Le tableau suivant résume les différentes constantes :

Réactions	Constantes de réaction	Fréquence (s ⁻¹)	Réf.
collision e- fondamental	$\sim 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$4 \cdot 10^2$	[EIYa]
transition 2p ₂ vers 1s ₅		$7,2 \cdot 10^6$	[Sei]
transition 2p ₃ vers 1s ₅		$4,4 \cdot 10^6$	[Sei]
transition 2p ₄ vers 1s ₅		$0,7 \cdot 10^6$	[Sei]
transition 2p ₆ vers 1s ₅		$27,4 \cdot 10^6 (1-\delta)$	[Sei]
transition 2p ₇ vers 1s ₅		$5,4 \cdot 10^6$	[Sei]
transition 2p ₈ vers 1s ₅		$9,5 \cdot 10^6$	[Sei]
transition 2p ₉ vers 1s ₅		$35 \cdot 10^6$	[Sei]
transition 2p ₁₀ vers 1s ₅		$18 \cdot 10^6$	[Sei]
quenching de SiH _{n≤4}		$8 \cdot 10^3$	calculé
quenching électronique	$< 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	< 10	[EIYa]
perte aux parois		$3 \cdot 10^2$	calculé
collisions Ar(1s ₅)-poudres		$1,3 \cdot 10^3$	calculé

Tableau n°8 : constantes des réactions de peuplement du niveau 1s₅ de l'argon

Le taux d'excitation par collisions électroniques à partir du fondamental est sans doute sous-estimé, au plus d'un facteur 10, car c'est la valeur calculée pour une fdee Maxwellienne de température moyenne 3 eV [EIYa]. Cependant, devant la faible contribution de cette voie de peuplement, cette approximation suffit.

La contribution des poudres à la destruction des métastables varie dans le temps selon le régime de croissance des poudres. En effet, le modèle développé par FRIDMAN et al [Fri] montre qu'au tout début du plasma, avant le basculement de régime de décharge, il y a une période transitoire entre la période de formation des cristallites par recombinaison d'ions et la période de coagulation des cristallites. La création de nouvelles poudres est stoppée durant cette phase. La densité des poudres N_p ainsi que leur rayon moyen r_p sont alors à peu près constants, prenant des valeurs respectives d'environ $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ et 3 nm. Le volume total de poudres, stable dans ces conditions, s'exprime de la manière suivante :

$$V_p = \frac{4}{3} \pi r^3 N_p$$

Enfin, la fréquence de destruction s'écrit :

$$v^{qp} = \frac{v_{Ar}}{\lambda_{Ar}} \quad \text{avec} \quad \lambda_{Ar} = \frac{1}{N_p S_p}$$

où v_{Ar} est la vitesse thermique d'un neutre d'Ar et λ_{Ar} le libre parcours moyen d'un atome d'argon dans un nuage de poudres, la surface moyenne d'une poudre étant notée S_p .

Le calcul de $v_{Ar} = \sqrt{\frac{8 k T_{Ar}}{\pi M_{Ar}}}$ donne une valeur de $4 \cdot 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

$$\lambda_{Ar} \text{ peut s'exprimer en fonction de } V_p : \quad \lambda_{Ar} = \frac{3 V_p}{4 r_p} \quad \text{d'où} \quad :$$

$$v_0^{qp} = \frac{3 V_p}{4 r_p} * 4.10^4 \quad (s^{-1}) \quad (17)$$

ce qui mène à une fréquence de destruction des métastables par les cristallites, avant la coagulation, égale à $1,7.10^3 \text{ s}^{-1}$.

À la fin de la phase de coagulation, la densité des poudres chute aux environ de 10^8 cm^{-3} et leur rayon moyen augmente considérablement. Le volume total des poudres est quasi-constant au cours de cette période et le taux de destruction peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} v^{qp} = \frac{3 V_p}{4 r_p} * 4.10^4 \\ N_0 r_0^3 = N_p r_p^3 \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} v^{qp} = 4.10^4 \pi N_p r_p^2 \\ \frac{N_p}{N_0} = \frac{r_0^3}{r_p^3} \end{array} \right. \Rightarrow v^{qp} = v_0^{qp} \frac{r_0}{r_p}$$

où $N_0 \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ et $r_0 \text{ (nm)}$ sont la densité et la rayon des poudres avant la coagulation et N_p et r_p les mêmes grandeurs durant puis après la coagulation.

Nous voyons que la croissance des poudres par coagulation s'accompagne d'une diminution importante de v^{qp} . D'autre part, la densité électronique diminue elle aussi fortement à cause des pertes d'électrons à la surface des poudres par recombinaison ce qui mène à un basculement de régime de décharge. Une fois ce

basculement opéré, les poudres croissent par chimisorption de radicaux à leur surface. L'expression de la fréquence de destruction ν^{qp} est alors :

$$\nu^{qp} = N_p * 4.10^4 * \pi r_p^2$$

Cette expression montre une forte dépendance de la fréquence de destruction par les poudres et du rayon des poudres. Nous obtenons une fréquence $12,5 \text{ s}^{-1}$ pour un rayon de 10 nm, ce qui est deux ordres de grandeur de moins que la fréquence calculée pour la période précédant la phase de coagulation des cristallites. Ceci s'explique par une surface totale des poudres beaucoup plus faible après la transition de régime, du fait de leur agglomération.

La prise en compte d'un rayon de poudre de 100 nm et d'une concentration de l'ordre de 10^8 cm^{-3} après arrêt du débit de silane, conduit à une fréquence égale à :

$$\nu^{qp} = 1,3.10^3 \text{ s}^{-1}.$$

C'est cette fréquence que nous utiliserons par la suite.

Il est possible d'accéder expérimentalement à la fréquence de destruction ν^{qs} des $\text{Ar}(1s_5)$ par l'ensemble des espèces SiH_n avec $n = 0, 1, 2, 3, 4$ en utilisant les phases d'équilibre de la population des métastables observées entre 5 et 20 s et entre 40 et 50 s. Les équations bilans de la densité des métastables durant ces deux périodes sont :

pour $5 \text{ s} \leq t \leq 20 \text{ s}$:

$$4.10^2 \frac{n(e_-)}{+(8.10^7+(1-\delta)*2,7.10^7)} \frac{n(2p_n)}{n^*(1s_5)} = \left\{ v^{qs} + v^{qp} + v^{\text{parois}} \right\} n^*(1s_5) \quad (18)$$

pour $40 \text{ s} \leq t \leq 50 \text{ s}$:

$$4.10^2 \frac{n(e_-)}{+(8.10^7+(1-\delta)*2,7.10^7)} \frac{n(2p_n)}{n^*(1s_5)} = \left\{ v^{qp} + v^{\text{parois}} \right\} n^*(1s_5) \quad (19)$$

La fréquence de destruction par diffusion aux parois a déjà été estimée dans le cas d'un plasma Ar/CH₄ et vaut 3.10^2 s^{-1} . En soustrayant l'expression (19) à l'expression (18), et en supposant une densité moyenne des états 2p_n constante nous obtenons :

$$v^{qs} = \left(v^{qp} + v^{\text{parois}} \right) \left(\frac{n(1s_5)}{n^*(1s_5)} - 1 \right) \approx 8.10^3 \text{ s}^{-1}.$$

La comparaison des fréquences des différentes voies de destruction des métastables nous indique que la contribution des espèces SiH_n est la plus efficace. KUSHNER [Kus] donne une constante cinétique de la réaction $\text{Ar}(1s_5) + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_2 + 2\text{H}$ égale à $4,8.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ ce qui correspond dans notre cas, en supposant un taux de dissociation du silane de 50%, à une fréquence de $4,8.10^{-10} * (1,5.10^{14}/2) = 3,6.10^4 \text{ s}^{-1}$. Cette fréquence est plus élevée que celle que nous obtenons pour la contribution de l'ensemble des SiH_{n≤4}. L'hypothèse de la

conservation de la densité des états $2p_n$ à l'arrêt du silane est sans doute trop grossière.

En résumé :

_ le basculement de régime de décharge dû à la présence de poudre a lieu environ 1 s après l'amorçage du plasma

_ la population de métastable diminue fortement de 0,2 s, moment où la densité est de $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, à 1 s pour atteindre une densité minimale de $7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Elle augmente après le déplacement de la fdee vers les hautes énergies et prend une valeur fixe de $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ jusqu'à l'arrêt du débit de silane

_ la disparition progressive du silane, à l'arrêt de son débit, entraîne une diminution de la destruction des $\text{Ar}(1s_5)$ par collisions avec $\text{SiH}_{n \leq 4}$ ce qui permet à la densité de métastables de gagner un facteur 10

iv) dissociation du silane

Nous avons suivi l'évolution de la tête de bande du SiH située à 414,2 nm ainsi que celle de la raie $\text{H}\alpha$ (656,2 nm). La figure 33 reprend l'ensemble de nos mesures.

La raie $H\alpha$ a un comportement sensiblement différent de celui de raies d'argon et de la tête de bande du SiH durant les premiers instants de la décharge. Elle ne se détache du fond continu qu'au-delà d'une seconde. Ce retard peut avoir deux origines différentes.

La première résulte du fait que le réacteur plasma représente un volume relativement faible par rapport au volume de l'enceinte à vide. L'hydrogène, formé dans le réacteur, va diffuser vers l'enceinte à vide où sa concentration est nulle au départ. La forte différence de densité induit une diffusion rapide qui limite temporairement l'augmentation des densités de H et H_2 dans le réacteur lui-même.

La seconde peut être due à la consommation passagère accrue d'hydrogène par des phénomènes de surface tels que la saturation des liaisons pendantes des couches de dépôt pour atteindre un état stationnaire.

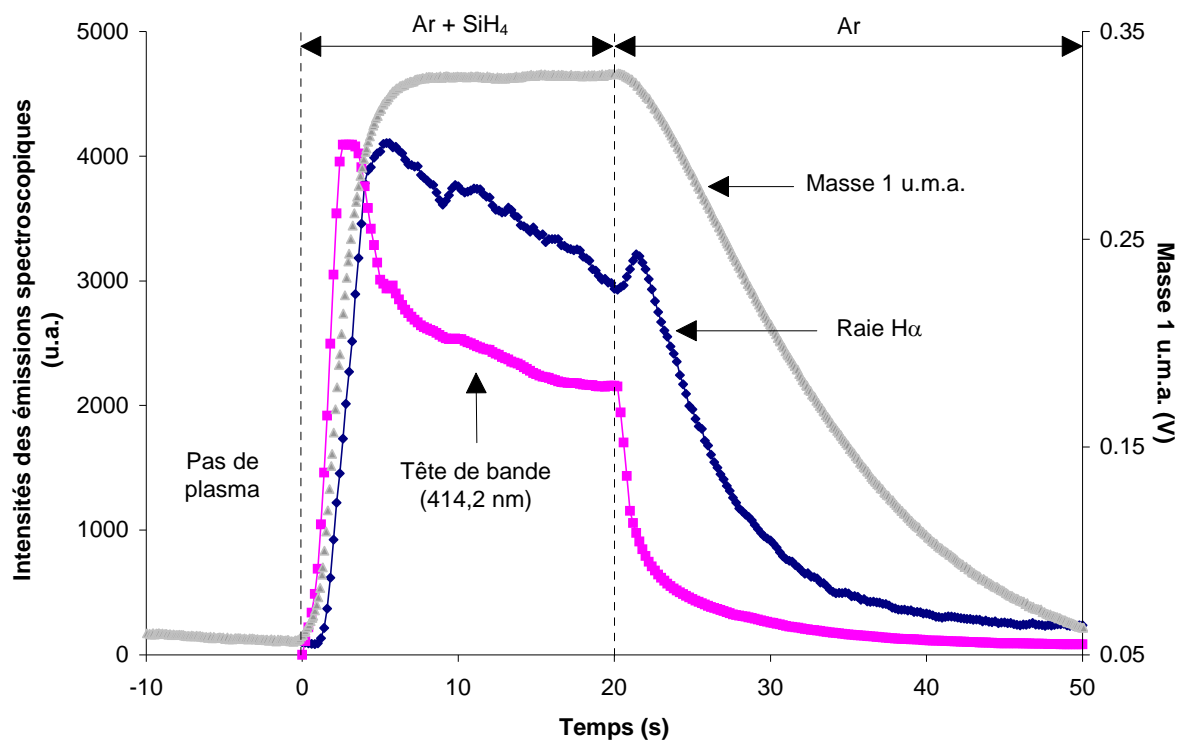


Figure 33 : évolution de la masse hydrogène et des émissions spectroscopiques à 414,2 nm et 656,2 nm

Au cours de la phase quasi-stationnaire qui suit le basculement de régime de décharge, la perte d'intensité déjà constatée pour les raies d'argon, est également observable pour les intensités de la raie 656,2 nm et de la tête de bande à 414,2 nm. Dans chacun des cas, l'intensité diminue de 25 à 30%. Ceci plaide en faveur d'une opacité croissante du plasma.

Les comportements respectifs de la tête de bande de SiH et de la raie H α restent différents à l'arrêt du débit de silane. L'émission du radical SiH chute brutalement dès la disparition de la source de silane. Ceci ne peut pas être lié à une variation du taux d'excitation, l'étude des raies d'Ar montrant que les caractéristiques de la fdee sont fixes à ce moment-là. L'évolution de la tête de bande du SiH offre donc une vision assez correcte de l'effet du temps de résidence du silane et de ses radicaux dans la décharge.

L'évolution de la raie d'hydrogène H α se distingue, à l'arrêt du silane, par une brève exaltation de son intensité. Celle-ci atteint ensuite le niveau du fond continu progressivement, la chute s'étalant sur 20 s. Le signal de la masse 1 u.m.a. décroît lui aussi lentement. Tout se passe comme si une source auxiliaire d'hydrogène apparaissait.

TACHIBANA et al [**Tach**] ont montré qu'un plasma de silane dilué dans de l'argon produit plus d'hydrogène atomique qu'un plasma d'argon/méthane ou d'argon/hydrogène moléculaire. Nous le vérifions aisément dans nos conditions

expérimentales : les intensités relatives à la masse 1 u.m.a. suivie par spectrométrie de masse dans des décharges avec du silane ou du méthane (figure 34) présentent une différence en faveur du cas Ar/SiH_4 , cela malgré une pression partielle de silane plus faible que celle du méthane.

Il y a donc tout lieu de penser que les parois du réacteur sont tapissées d'hydrogène comme cela a déjà été constaté dans le cas de la décharge Ar/CH_4 . Tant que la principale source d'hydrogène est présente, à savoir le silane, la désorption des parois peut être considérée nulle en moyenne un hydrogène désorbé devant être immédiatement remplacé par un autre.

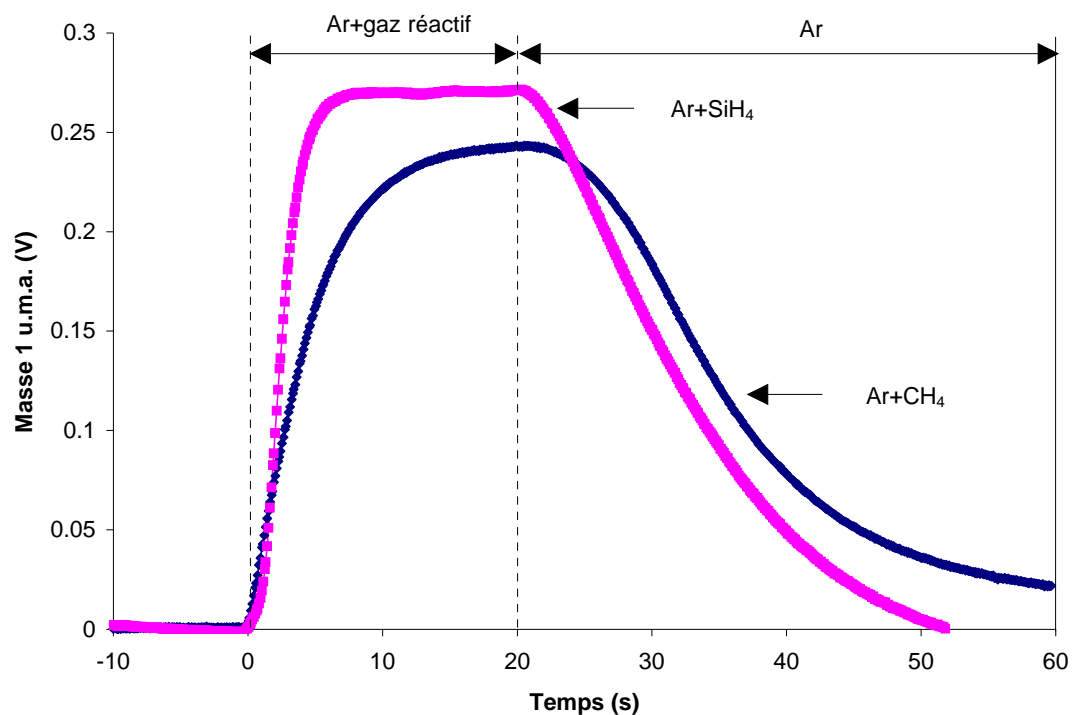


Figure 34 : comparaison de la production d'hydrogène dans des décharges Ar/SiH_4 et Ar/CH_4

Par contre, à l'arrêt du silane, cette source n'est plus du tout négligeable. Pour nous en assurer, nous avons suivi l'émission de la raie 656,2 nm au cours des cycles suivants :

- $0 \leq t \leq 20$ s : plasma Ar / SiH₄
- $20 \leq t \leq T$ s : la puissance RF est arrêtée, le flux de SiH₄ coupé et le débit d' Ar conservé
- $t \geq T$: la puissance RF est à nouveau appliquée

pour $T = 0$ s, 45 s, 80 s et 105 s.

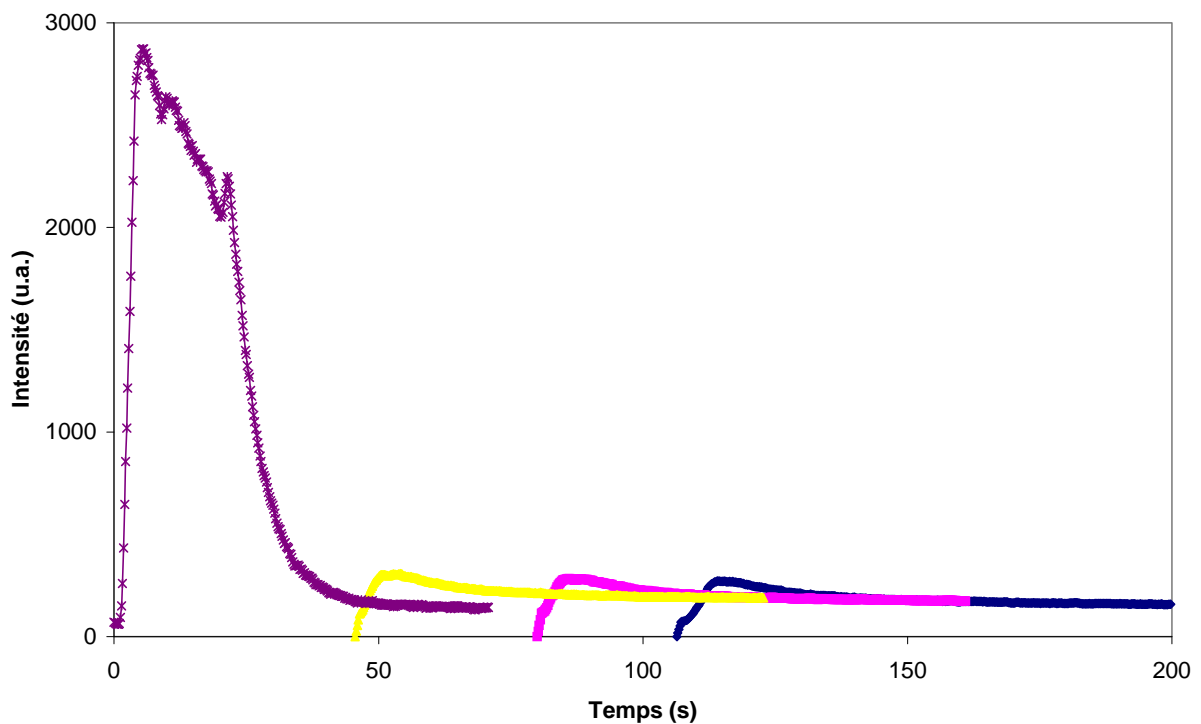


Figure 35 : suivi de la raie H α

L'évolution identique de l'intensité de la raie $H\alpha$ pour les différentes valeurs de T montre sans ambiguïté que le taux de couverture maximum en hydrogène des parois est atteint.

VI.1.3 Cas d'un plasma argon-silane-méthane

Les pressions partielles de travail des différents gaz utilisés sont 12 Pa d'Ar, 0,6 Pa de SiH_4 et 1,5 Pa de CH_4 et la puissance RF affichée au générateur est de 80 W. Le cycle plasma étudié est :

de 0 s à 20 s : les gaz en présence dans la décharge sont l'argon, le silane et le méthane

de 20 s à 50 s : les débits de silane et méthane sont coupés, ce qui crée la situation d'un plasma argon poudreux

Les conditions de travail sont résumées sur le schéma suivant :

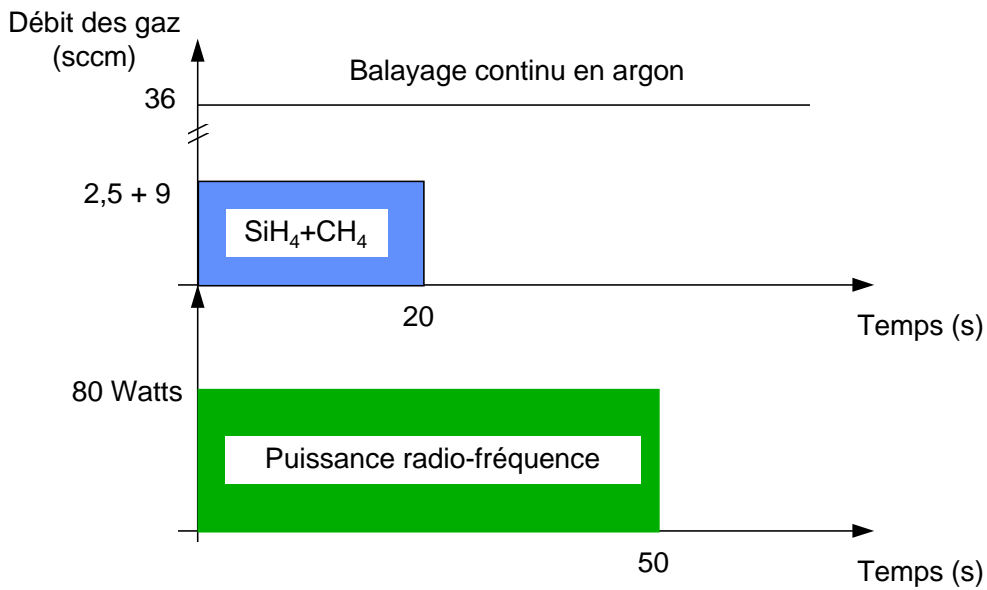


Figure 36 : conditions expérimentales d'étude d'une décharge Ar/SiH₄/CH₄

Les processus qui se produisent dans ce plasma sont dominés par l'apparition de poudres qui s'accompagne d'un décalage de la fdee vers les hautes énergies. Les raies d'argon sont alors exaltées. Il faut aussi considérer l'action du méthane sur la fdee qui tend à réduire le phénomène d'exaltation des raies.

i) Détermination expérimentale de la densité des métastables 1s₅

Nous présentons tout d'abord l'étude concernant la population de métastables.

L'évolution de la densité de métastables a été obtenue en utilisant la méthode d'autoabsorption.

Le résultat est reporté sur la figure 37 :

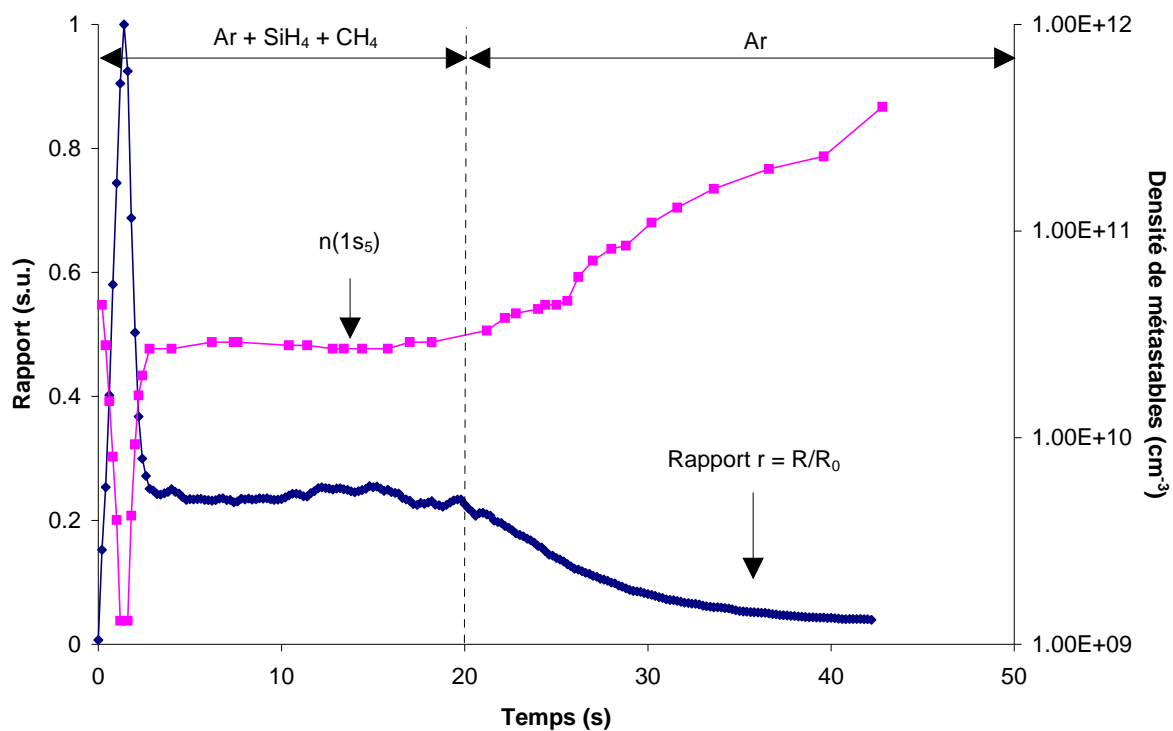


Figure 37 : évolution de la densité de métastables dans un plasma Ar/SiH₄/CH₄

Le tableau n°9 résume les taux des principaux processus de création et de perte des métastables. Nous avons repris les valeurs des fréquences de destruction par collisions avec les molécules de silane, de méthane et les poudres, utilisées dans les parties précédentes.

Réactions	Constantes de réaction	Fréquence (s ⁻¹)	Réf.
collision e- fondamental	$\sim 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$4 \cdot 10^2$	[EIYa]
transition 2p ₂ vers 1s ₅		$7,2 \cdot 10^6$	[Sei]
transition 2p ₃ vers 1s ₅		$4,4 \cdot 10^6$	[Sei]
transition 2p ₄ vers 1s ₅		$0,7 \cdot 10^6$	[Sei]

transition 2p ₆ vers 1s ₅		27,4.10 ⁶ (1-δ)	[Sei]
transition 2p ₇ vers 1s ₅		5,4.10 ⁶	[Sei]
transition 2p ₈ vers 1s ₅		9,5.10 ⁶	[Sei]
transition 2p ₉ vers 1s ₅		35.10 ⁶	[Sei]
transition 2p ₁₀ vers 1s ₅		18.10 ⁶	[Sei]
quenching par SiH _{n≤4}		8.10 ³	calculé
quenching par CH ₄	33.10 ⁻¹¹ cm ³ .s ⁻¹	10 ⁵	[VeI]
quenching électronique	< 10 ⁻⁷ cm ³ .s ⁻¹	< 10	[EiYa]
perte aux parois		3.10 ²	calculé
collisions poudres-Ar(1s ₅)		1,3.10 ³	calculé

tableau n°9 : constantes de réactions intervenant dans le peuplement du niveaux 1s₅ de l'argon

Ce tableau montre que la principale voie de création des métastables reste les cascades radiatives des états supérieurs 2p_n. Parmi les processus de perte, la destruction par collision avec les molécules de méthane est de loin celle qui domine. Néanmoins, les poudres jouent elles aussi un rôle important dans la destruction durant la première seconde de décharge, comme nous allons le voir à travers le comportement de la raie 800,6 nm.

ii) Niveaux de l'argon

L'évolution de l'intensité de la raie 750,4 nm d'Argon est présentée sur la figure 38 dans les cas : a) d'un plasma Ar/SiH₄ durant 20 s puis argon et b) d'un plasma Ar/SiH₄/CH₄ durant 20 s puis argon. Le cas du plasma Ar/CH₄ (d) est à part puisqu'il n'est pas poudreux : la fdee est alors nettement différente dans cette situation. Enfin l'intensité de la raie 750,4 nm dans un plasma argon (c) est présentée pour référence.

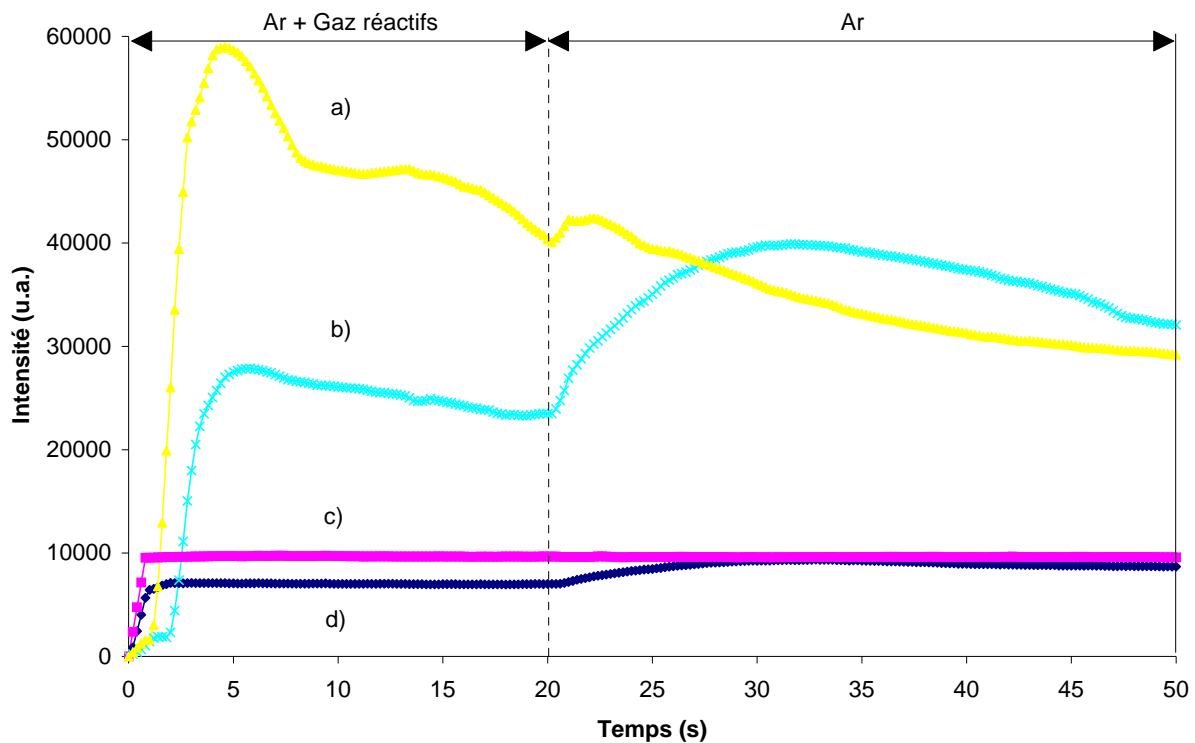


Figure 38 : évolution de la raie 750,4 nm dans différents mélanges

L'état $2p_1$ émetteur de la raie 750,4 nm est principalement peuplé par collisions électroniques avec les atomes d'argon dans l'état fondamental $1p_0$. Le comportement de la raie 750,4 nm permet donc de suivre les variations de la fdee (figure 39). Nous pouvons constater une différence importante entre les cas (a) et

(b). Tout d'abord, le basculement de régime de décharge a lieu plus tardivement en présence du méthane.

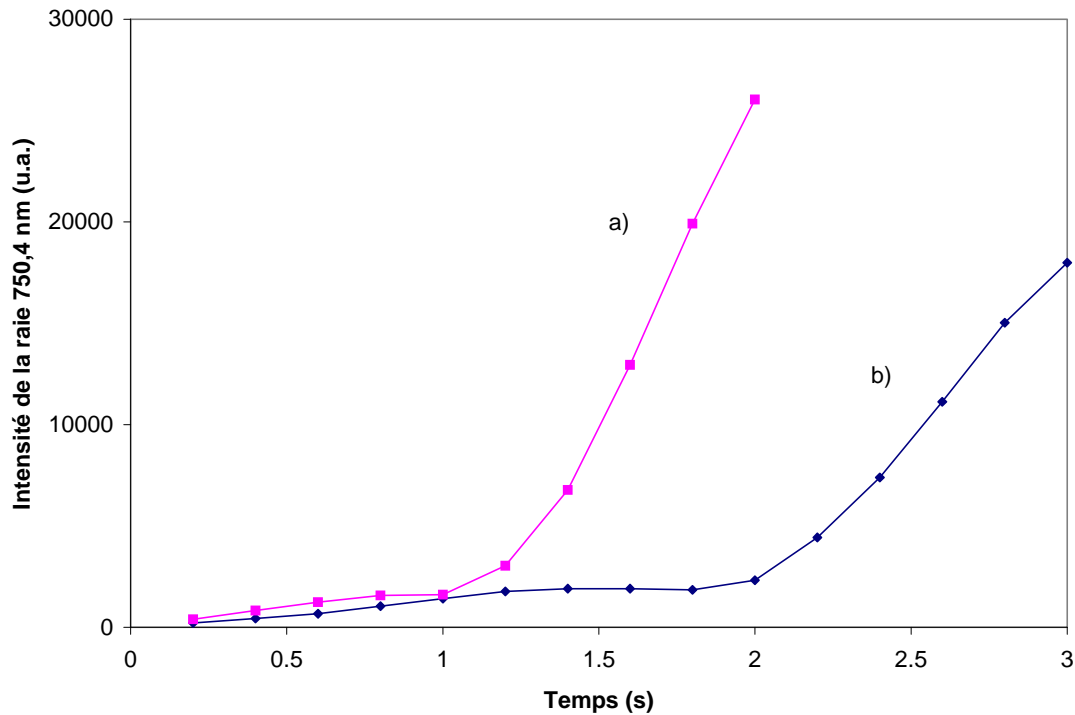


Figure 39 : basculement de régime $\alpha-\gamma'$ dans une décharge a) Ar/SiH₄ et b) Ar/SiH₄/CH₄

La transition de régime a lieu au moment où les poudres atteignent une taille critique de l'ordre de 10 nm [Fri]. Le temps nécessaire pour observer la transition est doublé par rapport à celui de la situation Ar/SiH₄. Le retard constaté en présence de méthane peut donc s'expliquer par un ralentissement de la croissance des poudres. La comparaison des diamètres moyens des poudres Si:H et SiC:H effectuée plus loin confirme ces résultats : la présence de méthane réduit la vitesse de croissance des poudres.

Le méthane agit sensiblement sur la raie si nous en jugeons par l'intensité de la raie 750,4 nm au cours de la phase d'équilibre qui suit la transition de régime. Elle est deux fois moins élevée dans la situation Ar/SiH₄/CH₄ qu'en l'absence de méthane. Ceci est lié à l'importance des réactions électron-méthane qui augmente considérablement après le basculement de régime de décharge. En effet, la section efficace totale de dissociation du méthane par collision électronique varie extrêmement vite dans la gamme d'énergie 2-10 eV [Win].

Une diminution importante de la population électronique due au méthane semble peu probable car nous assisterions alors à un ajustement de la température électronique pour permettre au plasma de subsister. Ceci aurait pour conséquence directe une exaltation de l'intensité de la raie 750,4 nm plus importante qu'elle ne l'est. Il semble plus probable que le rôle du méthane est plus sensible sur la température électronique qui prend une valeur intermédiaire entre celles obtenues dans un plasma Ar/CH₄ et un plasma Ar/SiH₄.

À l'arrêt des gaz réactifs, la disparition progressive du méthane permet à la température électronique de reprendre la valeur 'usuelle' dans un plasma poudreux de ce type, à savoir 7-8 eV [Bouf].

La figure 40 présente le comportement de la raie 800,6 nm dans les mêmes situations que pour la raie 750,4 nm (figure 38).

Le peuplement de l'état émetteur 2p₆ est assuré par collisions électrons-atomes d'argon dans l'état fondamental 1p₀ et par autoabsorption de la raie 763,5

nm par les métastables. L'intensité de la raie 800,6 nm, qui est peu réabsorbée, évolue donc en fonction de la fdee et de la population de métastables.

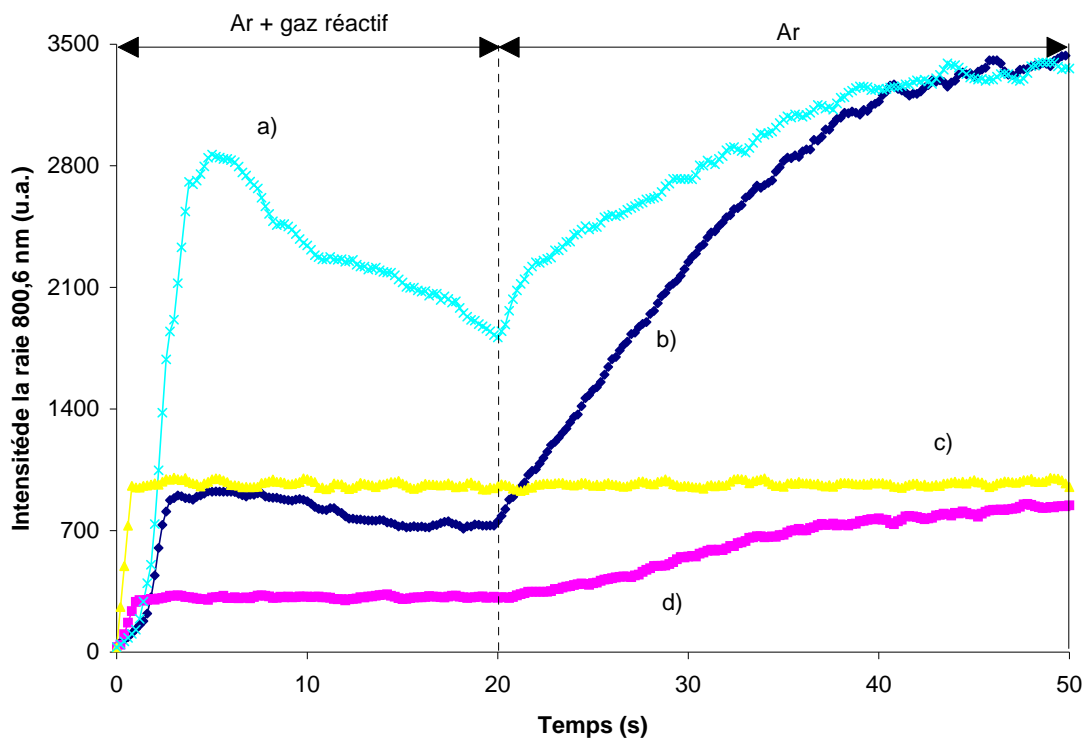


Figure 40 : évolution de la raie 800,6 nm dans : a) un plasma Ar/SiH₄ puis argon ; b) un plasma Ar/SiH₄/CH₄ puis argon ; c) un plasma argon ; d) un plasma Ar/CH₄ puis argon

Nous venons de voir que la température électronique est décalée vers les hautes énergies environ 2 s après l'amorçage du plasma, dans la situation d'un mélange Ar/SiH₄/CH₄. La population de métastables augmente durant la même période, comme nous pouvons le constater sur la figure 41. L'action combinée d'une augmentation du taux d'excitation direct par collisions électroniques du niveau 2p₆ et d'une efficacité accrue du peuplement par absorption de la raie 763,5 nm par les métastables explique l'exaltation de l'intensité de la raie 800,6 nm.

À l'arrêt des débits de silane et méthane la raie 800,6 nm retrouve l'intensité du cas a), ce qui est cohérent avec les densités comparables de métastables obtenues dans les deux types de mélange.

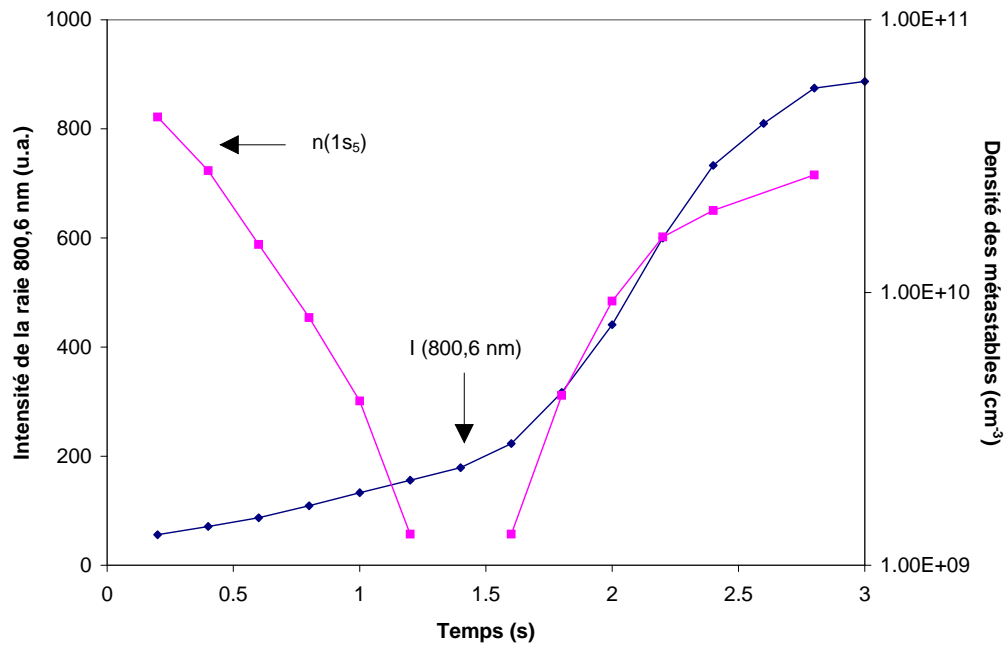


Figure 41 : évolution de l'intensité de la raie 800,6 nm et de la densité de métastables $1s_5$

La raie 763,5 nm (figure 42) issue du même niveau que la raie 800,6 nm se comporte de la même manière que la raie 800,6 nm durant la première phase du plasma, de 0 s à 20 s.

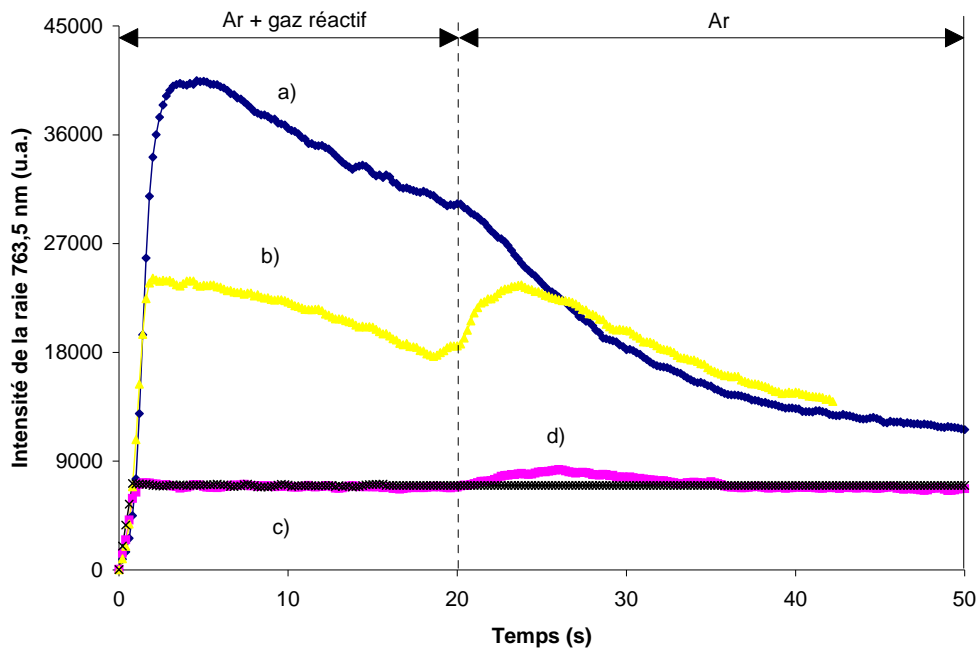


Figure 42 : évolution de la raie 763,5 nm dans trois types de décharges :

a) un plasma Ar/SiH₄ puis argon ; b) un plasma Ar/SiH₄/CH₄ puis argon ; c) un plasma argon ; d) un plasma Ar/CH₄ puis argon.

À l'arrêt du silane et du méthane son intensité rejoint celle mesurée dans le cas d'un plasma Ar/SiH₄.

L'autoabsorption de cette raie est clairement visible quand la densité de métastables augmente à nouveau, au delà de 20 s.

Nous avons également suivi l'évolution de cette raie en présence d'un débit continu de silane (2,5 sccm) et de méthane (9 sccm) durant 100 s (figure 43, courbe indexée b)). L'évolution la raie 763,5 nm en présence du seul débit de silane (2,5 sccm) est également reportée (figure 43, courbe a)) pour comparaison ainsi que l'évolution obtenue avec un débit de méthane (9 sccm) (figure 43, courbe c)).

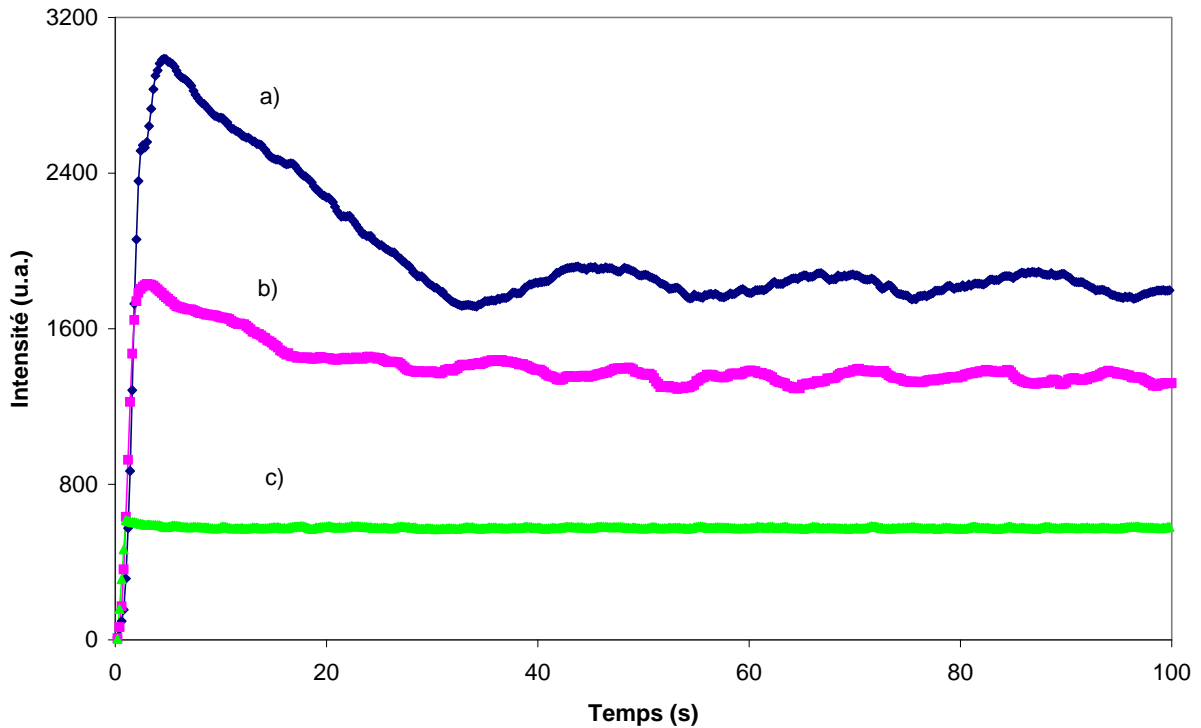


Figure 43 : évolution temporelle de l'intensité de la raie 763,5 nm

La période d'un cycle de création-éjection de poudres est de 20 s en mélange Ar/SiH₄ et de seulement 11-12 s en mélange Ar/SiH₄/CH₄. Le suivi de la raie dans un mélange Ar/CH₄ témoigne une fois de plus de l'absence de particules.

iii) Le ralentissement de la croissance des poudres en présence de méthane semble être à première vue en désaccord avec un phénomène de multi-génération apparemment accéléré. Il est cependant possible que la chute de la densité électronique consécutive à l'apparition des poudres soit identique à celle observée dans un plasma Ar/SiH₄, cette baisse de population étant fortement liée à la taille des poudres. Elle se produit plus tardivement en présence de méthane. La température électronique T_e doit alors s'ajuster pour permettre au plasma d'exister. Or l'action du méthane sur la fdee interdit une augmentation aussi importante de T_e que celle

obtenue en Ar/SiH₄. De ce fait, le plasma doit éjecter plus souvent les poudres pour ne pas s'éteindre.

iii) Produits de dissociation du silane et du méthane

Nous avons pu suivre l'évolution de la formation des radicaux SiH, CH et H à travers des données de spectroscopie d'émission principalement et en utilisant l'analyse par spectrométrie de masse en complément. Un problème est survenu avec cet appareil au cours des mesures effectuées sur les plasmas de type Ar/SiH₄/CH₄ : les signaux correspondant aux fragments du silane, visibles en l'absence de méthane disparaissent brusquement dès que ce gaz est présent. N'ayant pas résolu ce problème nous nous sommes contentés de suivre la masse 16 u.m.a. et la masse 1 u.m.a..

La tête de bande du SiH à 414,2 nm a une évolution qualitative similaire à celle rencontrée dans le cas d'un plasma Ar/SiH₄ :

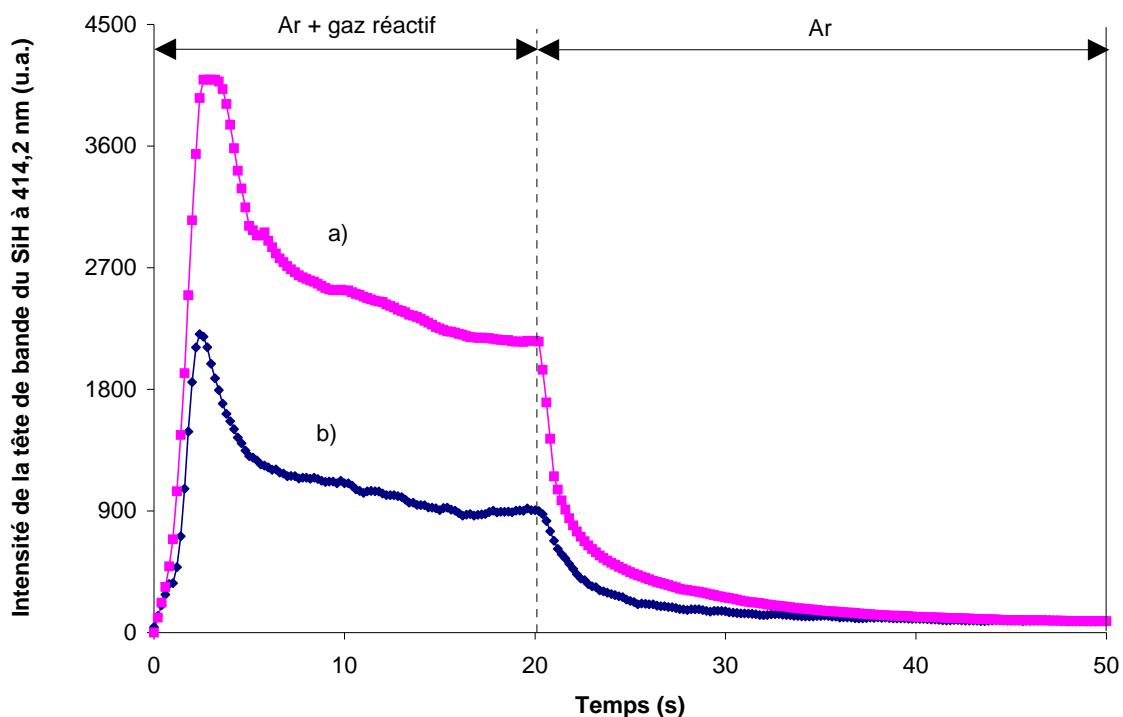


Figure 44 : évolution de la tête de bande à 414,2 nm du SiH dans des plasmas : a) Ar/SiH₄ et b) Ar/SiH₄/CH₄ en présence puis après arrêt des gaz réactifs

La différence d'intensité entre les cas a) et b) est de l'ordre de 50% jusqu'à l'arrêt des débits des réactants. Ceci est lié à la température électronique plus faible mise en évidence dans la situation d'un mélange Ar/SiH₄/CH₄ : le silane est un peu moins dissocié et surtout moins excité en présence du méthane.

La tête de bande du radical CH à 431,4 nm présente au contraire une intensité plus élevée en présence de silane :

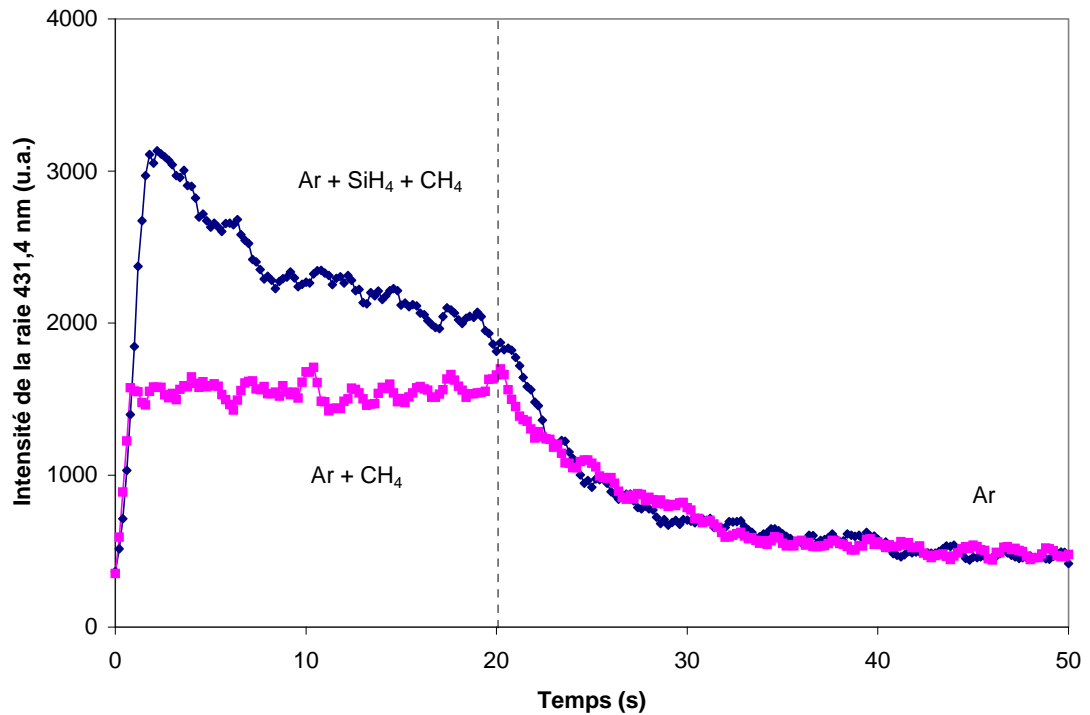


Figure 45 : évolution de la tête de bande 431,4 nm du CH dans des plasmas Ar/SiH₄/CH₄ et Ar/CH₄ en présence puis après arrêt des gaz réactifs

La spectrométrie de masse apporte une explication à ce fait en mettant en évidence une nette amélioration, de l'ordre de 40%, du taux de dissociation du méthane quand le silane est présent (figure 46). Il est certain que cet effet est dû au basculement de régime de décharge qui s'accompagne d'un déplacement de la température électronique favorable à la dissociation du méthane. La figure 46 présente le suivi de la masse 16 u.m.a. dans :

- a) un mélange Ar/CH₄ et sans puissance RF
- b) un plasma Ar/CH₄ à 80 W
- c) un plasma Ar/SiH₄/CH₄ à 80 W

Les flux de gaz réactifs sont arrêtés au bout de 20 s dans les trois cas.

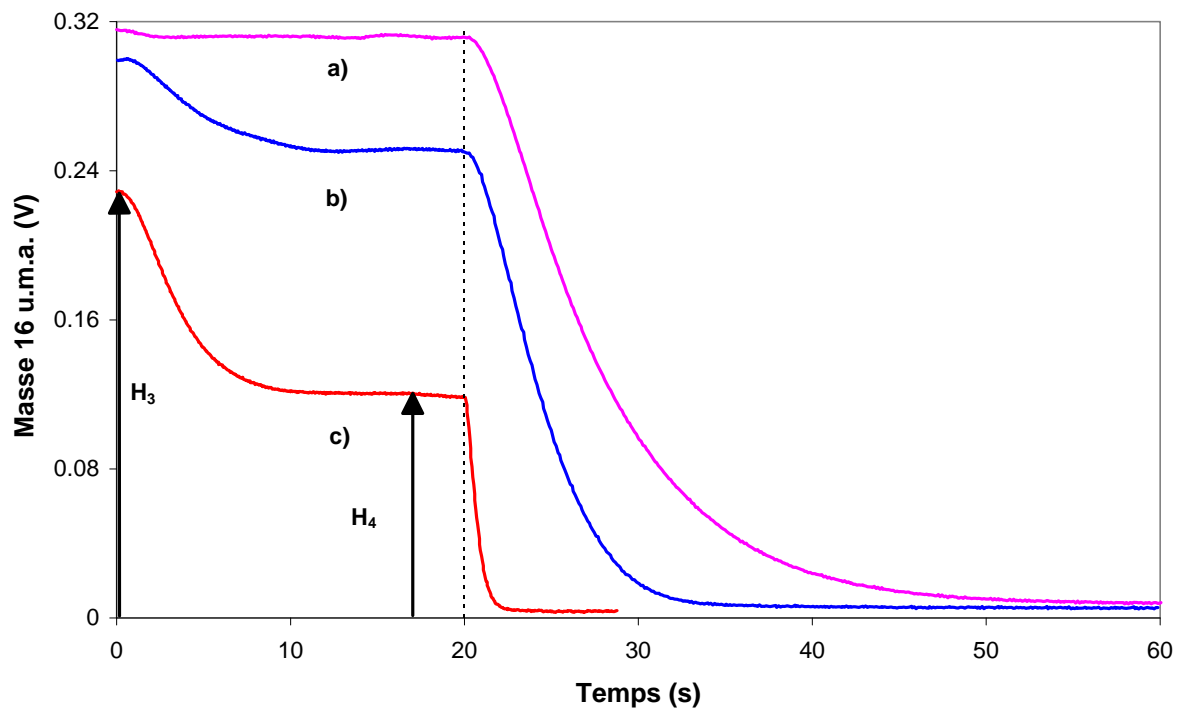


Figure 46 : évolution de la masse 16 u.m.a.

L'amélioration du taux de dissociation du méthane s'accompagne d'une production plus importante du radical CH et il est donc normal d'avoir une intensité de tête de bande plus élevée.

Il est possible d'estimer la fréquence de destruction ν_d du méthane dans le plasma Ar/SiH₄/CH₄ de la même manière que dans le cas d'un plasma Ar/CH₄. Nous avons déterminé précédemment une fréquence de disparition par pompage de 0,16 s⁻¹.

L'équation qui traduit l'équilibre entre l'apport et la destruction de méthane

durant la période 10-20 s nous permet d'exprimer v_d :

$$v_d = \left(\tau_0 \frac{Q_{CH_4}}{V_e n(t)} - 1 \right) \frac{V_e}{V_p} \frac{1}{\tau_0} \quad (20)$$

avec Q_{CH_4} le nombre de molécules de méthane apportées en permanence par

seconde dans l'enceinte à vide (en s^{-1}), V_e le volume de l'enceinte à vide ($1,7 \cdot 10^{-2}$

m^3), V_p le volume de la décharge ($4,7 \cdot 10^{-4} m^3$). $n(t)$ est la densité de méthane

supposée homogène et identique dans V_e et V_p dans l'hypothèse d'un réacteur

parfaitement agité ($2 \cdot 10^{14} cm^{-3}$ entre 10 s et 20 s). Q_{CH_4} et $\frac{V_e n(t)}{\tau_0}$ sont

respectivement représentés sur la figure 46 par H_3 et H_4 . Nous obtenons : $v_d \approx 6 s^{-1}$.

L'exploitation de la relaxation du taux de dissociation du méthane dans le plasma à l'arrêt du débit de méthane est présentée ci-dessous.

L'hypothèse d'un réacteur parfaitement agité est faite. Nous supposons aussi une action constante des électrons et des métastables sur le méthane durant cette période transitoire. La densité de méthane diminue de moitié, en présence de la

puissance RF, en $\tau_p \approx 0,6 s$. Nous avons vu précédemment qu'en la seule présence

du pompage, le temps caractéristique de décroissance est $\tau_0 \approx 6,4 s$.

Ceci conduit à :

$$v_d \cong \frac{V_e}{V_p} \left(\frac{1}{\tau_p} - \frac{1}{\tau_0} \right) \approx 55 \text{ s}^{-1} \quad (21)$$

Les fréquences de destruction du méthane estimées dans les plasma Ar/CH₄ et Ar/SiH₄/CH₄ au cours, d'une part de la période d'équilibre précédent l'arrêt des débits de gaz réactifs, et d'autre part de la période de relaxation sont résumées dans le tableau n°10 :

	v_p (s ⁻¹) pour $10 \leq t \leq 20$ s	v_p (s ⁻¹) pour $t \geq 20$ s
Ar/CH₄	1	4
Ar/SiH₄/CH₄	6	55

Tableau n°10 : fréquence de destruction du méthane dans différentes situations

Les fréquences plus élevées obtenues dans les deux cas durant la période de relaxation est cohérente avec :

- i) une augmentation de la population des métastables
- ii) une augmentation de la température électronique et de la densité électronique

à l'arrêt du débit de méthane, ce qui assure une destruction plus efficace de ce dernier.

Enfin, nous pouvons constater qu'un facteur 5 existe entre la fréquence de destruction du méthane dans un plasma poudreux (mélange Ar/SiH₄/CH₄) et un plasma non poudreux (Ar/CH₄) quel que soit le moment observé.

La dissociation du silane et du méthane s'accompagne de la production d'hydrogène. Les suivis par spectroscopie d'émission, dans différentes situations, de la raie H α (à 656,2 nm) sont reportés sur la figure 47. Les conditions de décharges sont les suivantes :

a) 0 ≤ t ≤ 20 s : plasma Ar/SiH₄ ; t ≥ 20 s : plasma Ar

b) 0 ≤ t ≤ 10 s : plasma Ar/SiH₄ ; 10 ≤ t ≤ 20 s : plasma Ar/SiH₄/CH₄ ; t ≥ 20 s :
plasma Ar

c) 0 ≤ t ≤ 10 s : plasma Ar/SiH₄/CH₄ ; 10 ≤ t ≤ 20 s : plasma Ar/SiH₄ ; t ≥ 20 s :
plasma Ar

d) 0 ≤ t ≤ 20 s : plasma Ar/SiH₄/CH₄ ; t ≥ 20 s : plasma Ar

e) 0 ≤ t ≤ 20 s : plasma Ar/CH₄ ; t ≥ 20 s : plasma Ar

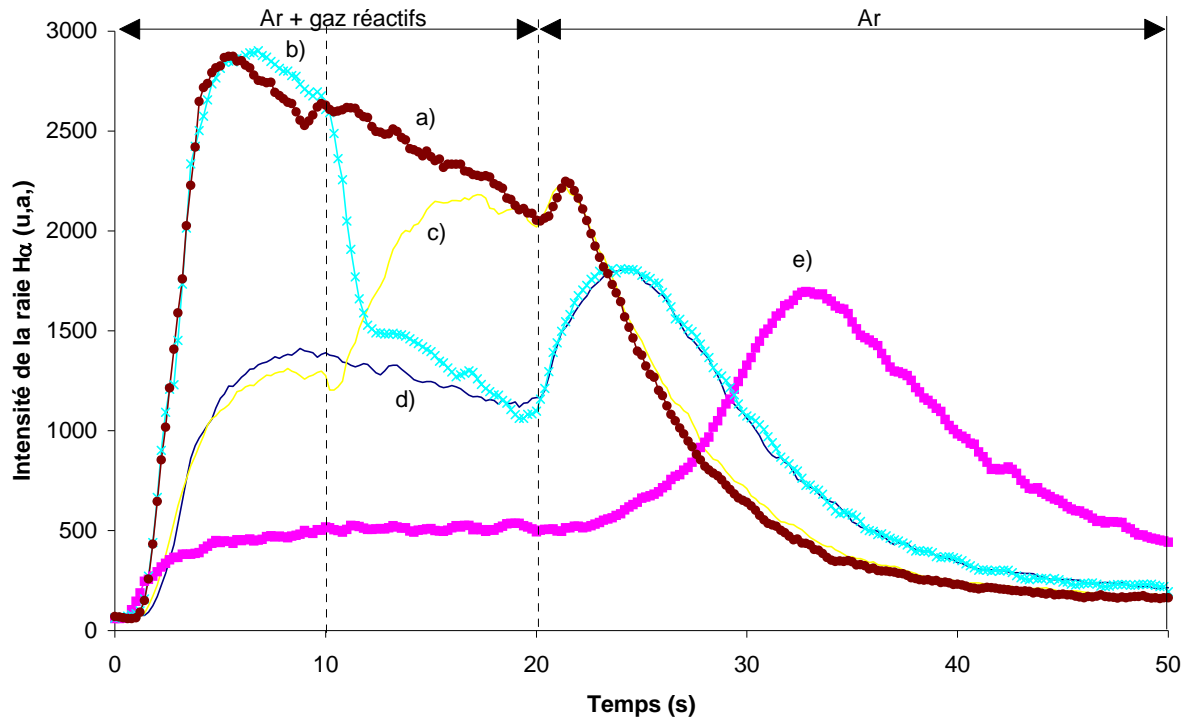


Figure 47 : évolution de la raie 656,2 nm de l'hydrogène dans différentes décharges

Les cas b) et c) sont intéressants car ils illustrent parfaitement le rôle important de la fdee dans l'intensité de la raie 656,2 nm. En effet, dans le cas b), l'ajout de méthane s'accompagne d'une production accrue d'hydrogène comme le montre les résultats de spectrométrie de masse (figure 48). L'intensité de la raie 656,2 nm perd cependant environ 50% de sa valeur. Ceci est imputable au poids du méthane sur la fdee qui tend à réduire la température électronique. De ce fait, le taux d'excitation du niveau émetteur H(3d) diminue fortement et le surplus de production d'hydrogène n'est pas suffisant pour compenser cette tendance.

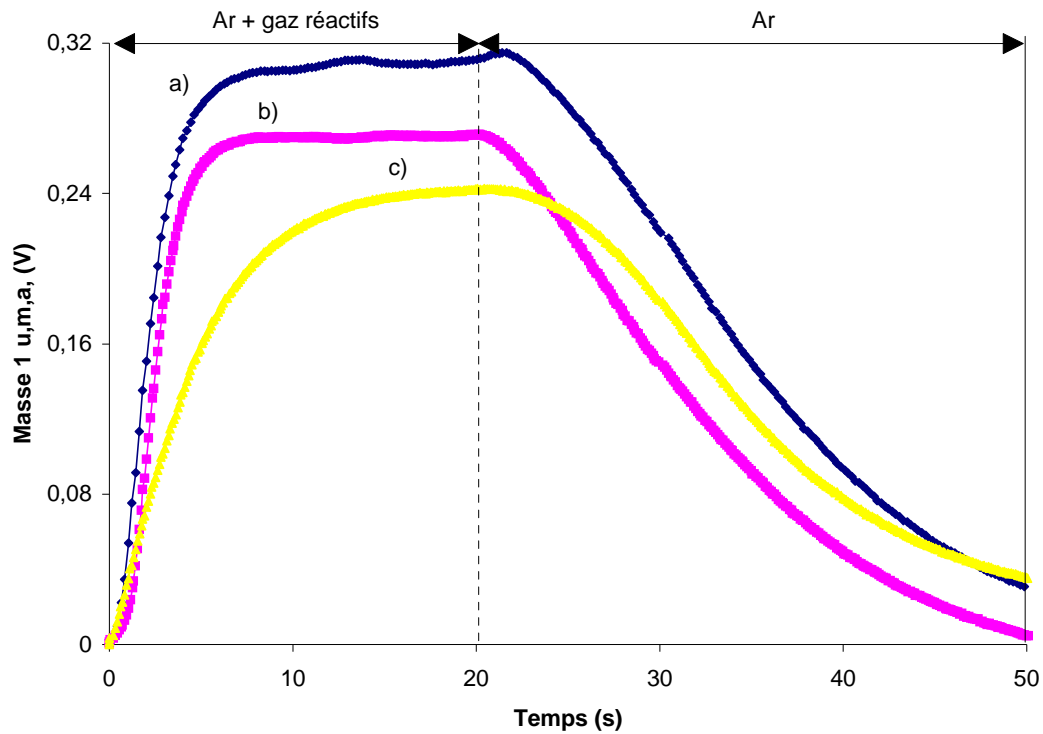


Figure 48 : évolution de la masse 1 u.m.a. dans le cas a) d'un plasma Ar/SiH₄/CH₄ , b) d'un plasma Ar/SiH₄ , c) d'un plasma Ar/CH₄

Au contraire, dans le cas c), l'arrêt du méthane qui entraîne une baisse de la production d'hydrogène, s'accompagne d'une exaltation de la raie d'hydrogène. Cette fois-ci, la raie se déplace vers les hautes énergies favorisant l'excitation du niveau H(3d) correspondant à une énergie de 12,09 eV.

À l'arrêt des débits de silane et méthane, l'intensité de la raie 656,2 nm est exaltée dans le cas d) grâce au réajustement de la température électronique. Enfin, la passivation des parois en hydrogène joue le même rôle que dans les situations Ar/SiH₄ et Ar/CH₄, en assurant un débit d'hydrogène pendant quelques secondes.

VI.2 Caractérisation des poudres

VI.2.1 Résultats de l'analyses par XPS

Nous rappelons que seule la surface des poudres (synthétisées à 80 W dans le cas présent) est sondée, soit au maximum une dizaine de nanomètres d'épaisseur par cette méthode.

Les spectres obtenus dans les différentes régions d'énergie nous intéressant sont présentés sur les figures 49 et 50. Les positions en énergie des pics sont les valeurs corrigées de l'effet de charge.

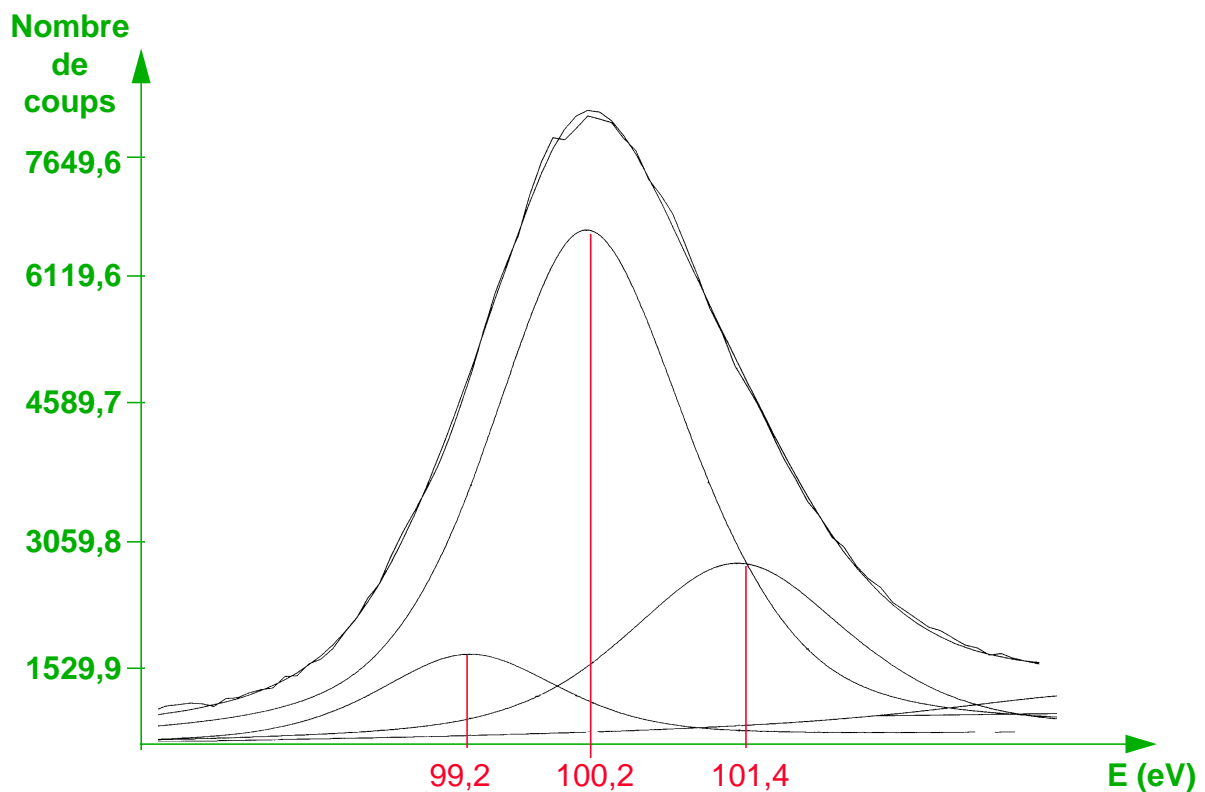


Figure 49 : décomposition du pic correspondant à Si(2p)

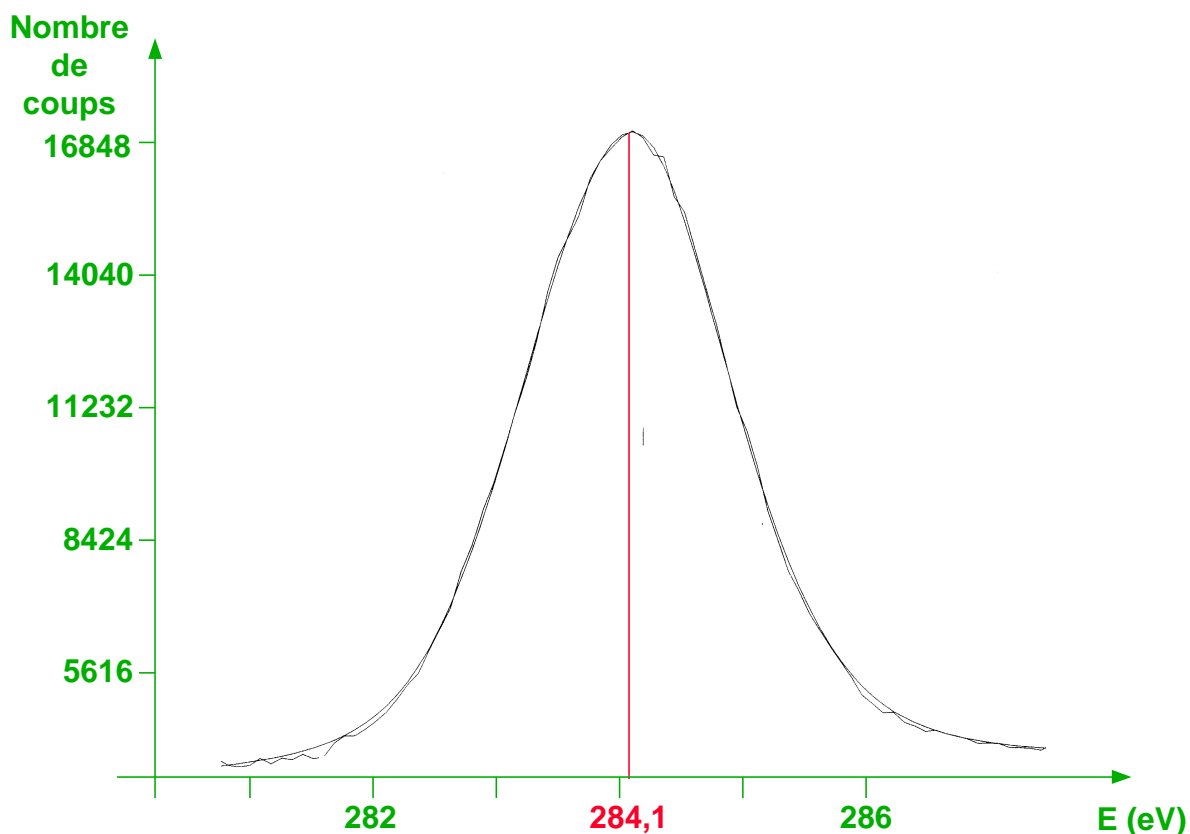


Figure 50 : pic correspondant à C(1s)

L'effet de charge a été déterminé en prenant la valeur de l'énergie de liaison Si-Si comme référence à 99,2 eV **[Wag]**, ce choix étant guidé par la certitude de la présence de ce type de liaison dans les poudres.

Les principaux résultats obtenus après la déconvolution des spectres en fonction Gausso-Lorentzienne sont résumés dans le tableau n°11. Les concentrations relatives reportées sont les aires des sous-pics normalisées par rapport à la somme de l'aire totale du pic C(1s) avec celle du pic Si(2p). Les surfaces des pics sont corrigées du coefficient de Scofield correspondant à l'élément analysé (1 pour le carbone et 0,865 pour le silicium).

	Position corrigée en énergie des pics	Concentration relative $A_X / (A_{Si(2p)} + A_{C(1s)})$	Liaison correspondante
C (1s)	284,1 eV	62 %	C-Si, C-C, C-H
Si(2p)	101,4 eV	4 %	Si-OH, Si-O _x
	100,2 eV	29 %	Si-C
	99,2 eV	5 %	Si-Si

Tableau n°11 : résumé de l'analyse par XPS des poudres produites à 80 W

La structure du pic dû aux électrons de la couche 1s des atomes de carbone est celle d'un pic assez large (sa largeur à mi-hauteur est de 2,4 eV) probablement dû à la contribution de plusieurs types de liaisons. Les différentes composantes étant trop proches en énergie les unes des autres, nous n'avons pas pu les séparer. Il est néanmoins certain, compte tenu de la largeur à mi-hauteur du pic, que le carbone est lié à plusieurs espèces.

En revanche la décomposition du pic correspondant aux électrons issus de la couche 2p du Si nous a livré plus d'informations. Trois composantes ont été mises en évidence centrées respectivement à 99,2 eV, 100,2 eV et 101,5 eV. La première correspond à la liaison Si-Si et la deuxième à la liaison Si-C. La dernière résulte de l'intercalation d'oxygène dans les poudres sous forme de liaisons Si-OH et Si-O_x avec $x \leq 2$.

Les mesures des aires relatives permettent d'estimer que 60 % des atomes de silicium est engagé dans une liaison avec du carbone en surface, les autres silicium ayant un environnement constitué principalement de silicium, d'oxygène et d'hydrogène. D'autre part la concentration relative de carbone (égale à 0,6) indique qu'il y a un excès de carbone par rapport au silicium. Il est donc certain que des atomes de carbone non liés à du silicium sont présents. Nous les appellerons par la suite carbone libre. Deux origines sont possibles :

_ des radicaux de dissociation du méthane se lient en plus grand nombre que les radicaux de dissociation du silane à la surface des poudres durant la phase plasma

_ du carbone présent dans l'air ambiant s'adsorbe à la surface des poudres lors de la remise à l'air précédant l'analyse XPS.

Pour estimer la contribution de ces deux sources il aurait fallu transporter nos poudres de la chambre à vide du réacteur au spectromètre, d'une part avec remise à l'air et d'autre part sans remise à l'air et comparer leurs spectres respectifs, ce qui n'a pu être fait. Une autre solution aurait pu être un décapage des premières monocouches de nos poudres par bombardement ionique dans le spectromètre mais un tel traitement risquait d'évaporer toutes les poudres présentes sur nos échantillons.

i) Influence de la puissance radiofréquence sur la stoechiométrie des poudres

Nous avons recueilli des poudres obtenues dans les mêmes conditions de pressions et durée du plasma mais pour des puissances RF de 10 W ($V_{c-c} = 340$ V), 20 W ($V_{c-c} = 450$ V), 40 W ($V_{c-c} = 610$ V) et 80 W ($V_{c-c} = 850$ V) afin de connaître l'effet de la puissance RF sur les concentrations relatives des différents atomes. Les grandeurs suivantes sont reportées sur la figure 51, en fonction de la tension crête-crête appliquée à l'électrode RF :

$$\frac{\text{Aire totale du pic C(1s)}}{\text{Aire totale du pic Si(2p)} + \text{aire totale du pic C(1s)}} = \frac{A_{C(1s)}}{A_{Si(2p)} + A_{C(1s)}}$$

$$\frac{\text{Aire totale du pic Si(2p)}}{\text{Aire totale du pic Si(2p)} + \text{aire totale du pic C(1s)}} = \frac{A_{Si(2p)}}{A_{Si(2p)} + A_{C(1s)}}$$

$$\frac{\text{Aire de la composante Si(2p) lié au carbone}}{\text{Aire totale du pic Si(2p)} + \text{aire totale du pic C(1s)}} = \frac{A_{Si-C}}{A_{Si(2p)} + A_{C(1s)}}$$

$$\frac{\text{Aire de la composante Si(2p) lié à de l'oxygène}}{\text{Aire totale du pic Si(2p)} + \text{aire totale du pic C(1s)}} = \frac{A_{Si-O}}{A_{Si(2p)} + A_{C(1s)}}$$

$$\frac{\text{Aire de la composante Si(2p) lié à du silicium}}{\text{Aire totale du pic Si(2p)} + \text{aire totale du pic C(1s)}} = \frac{A_{Si-Si}}{A_{Si(2p)} + A_{C(1s)}}$$

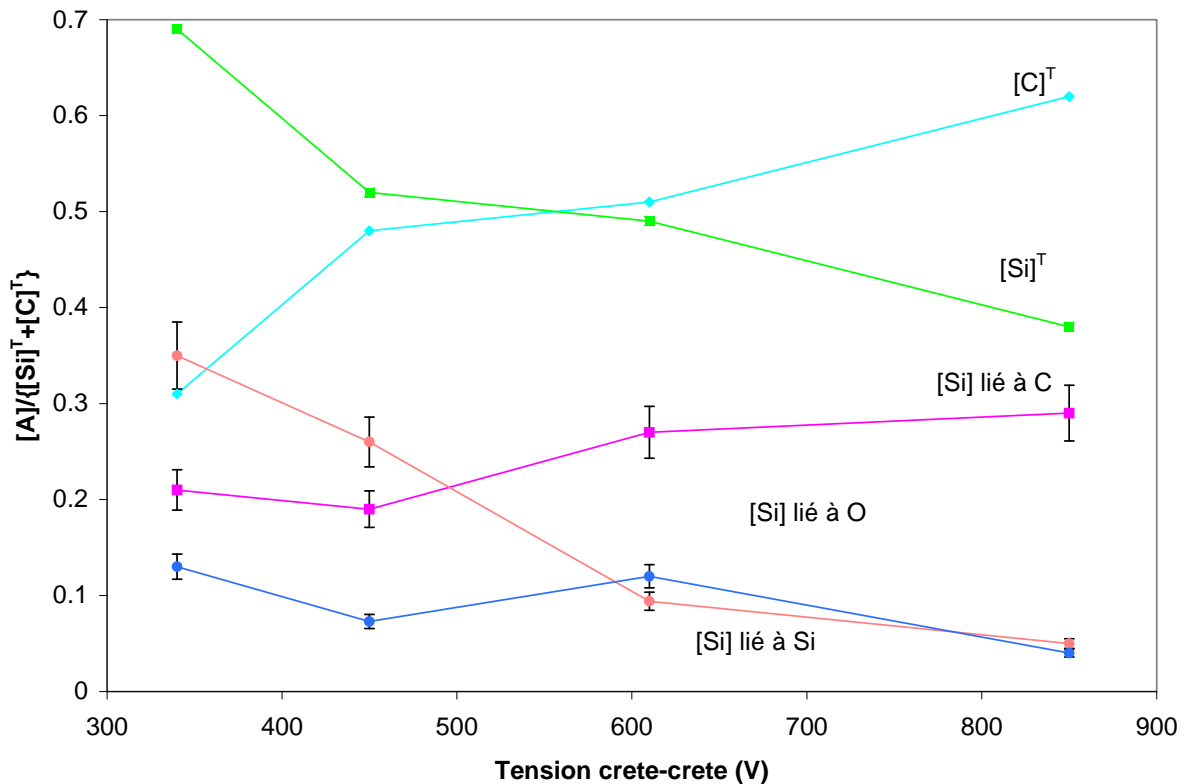


Figure 51 : évolution de différentes quantités normalisées par rapport à la somme des concentrations relatives de silicium et carbone

Nous pouvons constater que la quantité relative de carbone augmente rapidement entre 10 W et 20 W passant de 32% à 50% puis atteint 60% pour une puissance affichée de 80 W. Cette forte variation de la quantité de carbone entre 10 et 20 W ne peut pas être due à la contamination au moment de la récupération des poudres. Par ailleurs les mesures de spectrométrie de masse ont mis en évidence une évolution du taux de dissociation du CH₄ : celui-ci augmente avec la puissance RF. La proportion de liaisons Si-Si est très nettement affectée par le passage de 10 à 40 W, leur quantité diminuant de 35% à 9%. D'autre part la concentration relative de liaisons Si-C n'augmente pas. Elle reste quasiment constante et égale à 20% entre

10 W et 20 W. Ceci montre qu'une présence accrue de radicaux CH_y au sein des poudres ne s'accompagne pas d'une augmentation de liaisons Si-C. Tout se passe comme si les groupes CH_y se liaient préférentiellement à d'autres espèces que le silicium, telles que le carbone ou l'hydrogène.

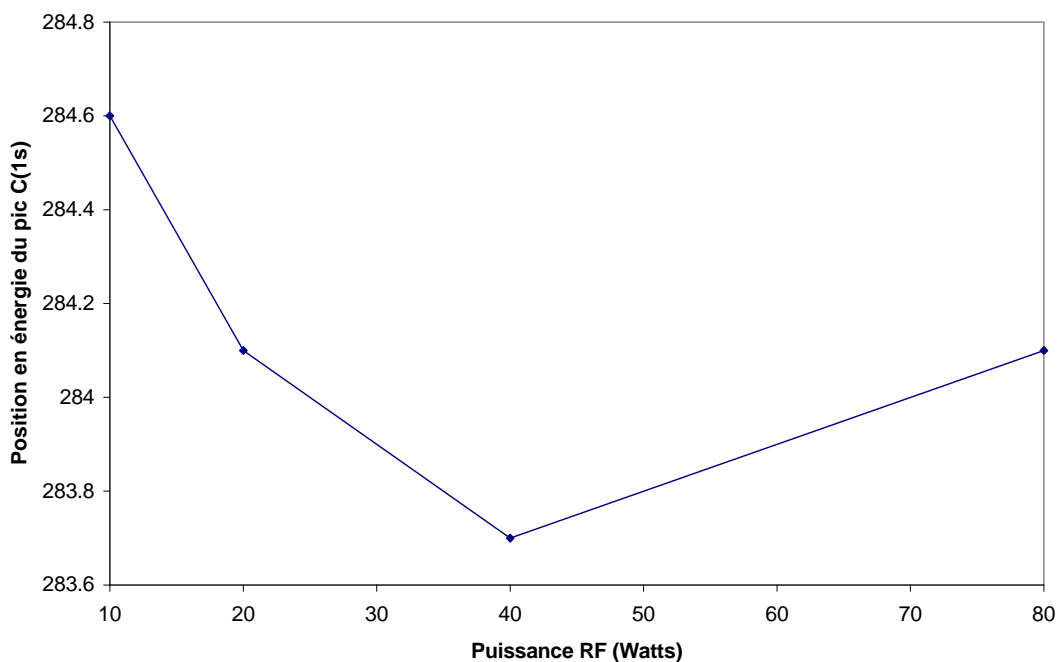


Figure 52 : position du pic C(1s) en fonction de la valeur de la puissance RF utilisée pour synthétiser les poudres analysées

La figure 52 présente l'évolution de la position du pic de carbone C(1s) relevée sur les spectres de poudres synthétisées à différentes puissances RF. La position du pic de carbone tend vers celle du graphite (284,5 eV) **[Wag]** hormis à 40 W où sa valeur est intermédiaire entre celle correspondant aux liaisons C-C et celle correspondant aux liaisons C-Si (~ 282,3 eV).

Une première conclusion est donc que les poudres obtenues à 40 W présentent la plus grande densité de liaisons Si-C par rapport aux carbone libre. En

effet le nombre de liaisons Si-C est plus élevé à 80 W mais la proportion de carbone sans silicium voisin augmente fortement ce qui diminue la qualité des poudres.

Afin de réduire la quantité de carbone libre nous avons synthétisé des poudres en utilisant une pression plus faible de méthane dans la décharge. La composition des poudres ainsi obtenues a été déterminée en fonction de la durée du plasma, par analyse XPS.

ii) Influence du temps sur la composition des poudres

Nous avons analysé des poudres obtenues à 80 Watt pour des débits en Ar et SiH₄ identiques à ceux utilisés jusqu'à présent mais en choisissant la pression de méthane égale à 1 Pa (débit de 6 sccm). Ces poudres ont été recueillies lors de cycles plasma de 200 ms, 2 s et 10 s et leurs spectres ont été comparés pour suivre d'éventuels changements de composition. La figure 53 résume les résultats obtenus.

D'une manière générale la concentration relative de carbone augmente avec la durée du plasma passant de 42 % pour un temps de 200 ms à 60 % pour t = 10 s. D'autre part il est intéressant de noter qu'entre 200 ms et 2 s la densité de liaisons Si-C augmente et que dans le même temps la proportion de silicium oxydé diminue.

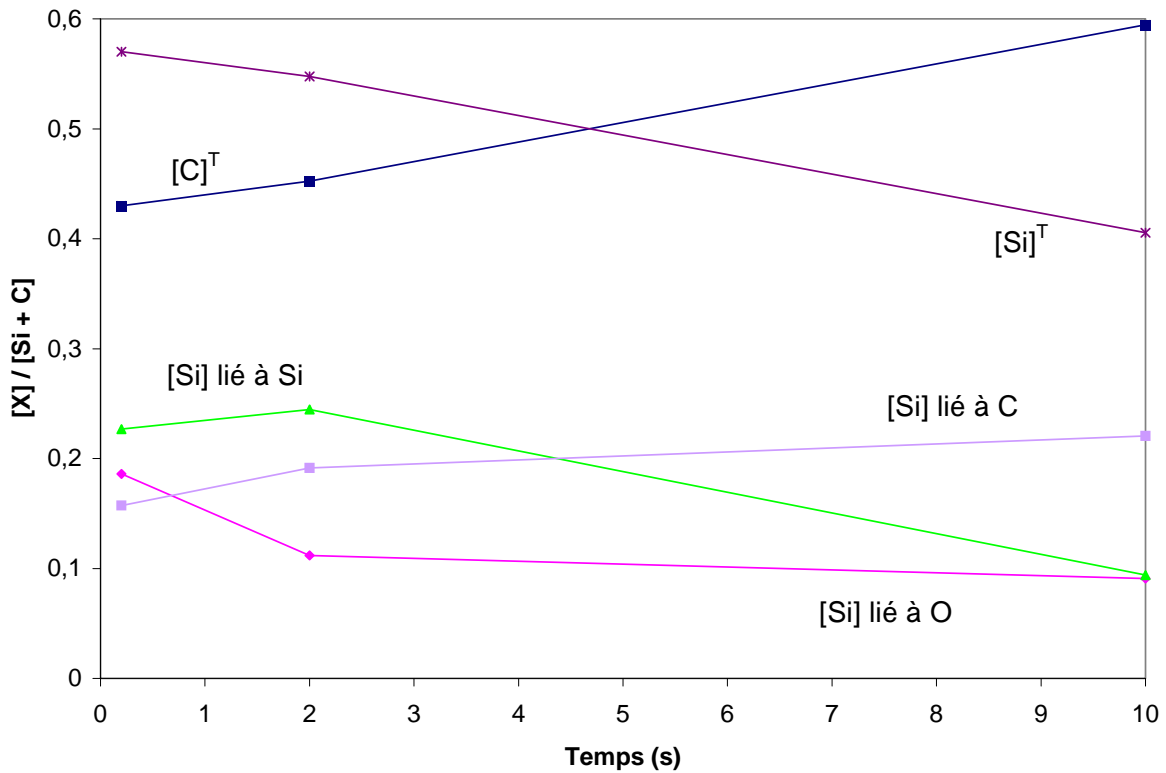


Figure 53 : évolution temporelle des concentrations relatives des différentes liaisons

En supposant que la présence d'oxygène est due à une légère fuite dans la chambre à vide, ce qui est l'hypothèse la plus vraisemblable, sa quantité absolue dans la décharge est très certainement négligeable comparée à celles du silane et du méthane. Au tout début de l'existence des poudres, leur petite taille (1 à 2 nm) implique une densité surfacique d'atomes faible. Par conséquent, le nombre d'atomes non saturés est lui aussi faible et la différence de réactivité des différentes espèces susceptibles de se lier aux poudres fait qu'un atome d'oxygène s'adsorbe plus facilement. Cette préférence joue par la suite un rôle moins important lorsque le nombre de sites vacants augmente : les radicaux SiH_m et CH_n ont à leur disposition plus de sites. La quantité relative d'oxygène par rapport au silicium et carbone

devient alors plus faible malgré un flux constant d'oxygène se déposant sur les poudres.

Enfin, la diminution globale de silicium incorporé aux poudres se répercute sur le nombre de liaisons Si-Si, les densités de liaisons Si-C et Si-O restant constantes.

Il semble donc que durant les 2 premières secondes du plasma, le silicium s'incorpore plus facilement que le carbone aux poudres. Par la suite, la tendance s'inverse. Ceci s'accompagne alors d'une augmentation nette du taux de carbone libre.

Une première explication réside dans les valeurs des énergies des différentes liaisons que nous avons résumées dans le tableau n°12 **[Hand]**. Les valeurs reportées correspondent à celles de molécules en phase gazeuse. Nous pouvons néanmoins les utiliser, les liaisons se trouvant à la surface de poudres gardant probablement la même hiérarchie énergétique qu'à l'état gazeux :

Liaison	Energie de liaison (eV/molécule)
Si-H	≤ 3,1
C-H	3,5
Si-Si	3,39
H-H	4,53
Si-C	4,69
C-C	6,3
Si-O	8,3

Tableau n°12 : énergies de différentes liaisons

Il apparaît clairement que la liaison C-C est la plus stable après le Si-O. Elle aura donc tendance à se former plus facilement. D'autre part, la liaison Si-C est également plus stable que la liaison Si-Si.

Le silane étant dissocié plus facilement que le méthane avant que le basculement de régime de décharge ne se produise, ceci explique pourquoi les poudres sont plus riches en silicium durant leurs premiers instants d'existence. Suite à la transition de régime, le méthane est dissocié plus efficacement et par conséquent la quantité de carbone participant à la croissance des poudres augmente. Les couches se déposant à la surface des poudres présentent alors un excès de carbone.

En résumé nous avons mis en évidence que :

_ la surface des poudres est constituée d'un mélange de Si-Si, Si-C et Si-O ainsi que de carbone libre qui est un ensemble de liaisons C-C et C-H

_ le meilleur compromis entre une densité maximale de liaisons Si-C et une quantité minimale de carbone libre est obtenue pour une puissance de 40 W dans nos conditions de pressions partielles

_ l'augmentation de la puissance RF donne lieu à un gain de carbone libre plus important que celui des liaisons Si-C

_ la quantité relative d'oxyde est stable dans le temps pour une puissance RF fixée hormis entre 200 ms et 2 s où elle diminue de 50 %

VI.2.2 Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)

La FTIR est un bon complément de l'analyse XPS car elle permet de connaître les différents types de liaisons existants dans le volume du matériau considéré. Elle permet aussi d'observer plus finement les changements de voisinage d'une liaison à travers le décalage en énergie de ses modes de vibration. Nous supposons dans la suite de notre discussion que la stœchiométrie de surface des poudres obtenue par l'analyse XPS est proche de la stœchiométrie de volume.

Les spectres de poudres obtenues pour des débits de gaz de 36 sccm d'argon, 2,3 sccm de silane et 9 sccm de méthane, une durée plasma de 20 s et des puissances RF de 10 W, 40 W et 80 W ont été analysés. Le spectre des poudres synthétisées à 10 W sera appelé spectre 1 (figure 54), celui des poudres à 40 W spectre 2 (figure 55) et celui des poudres obtenues à 80 W spectre 3 (figure 56). Ils sont présentés ci-dessous :

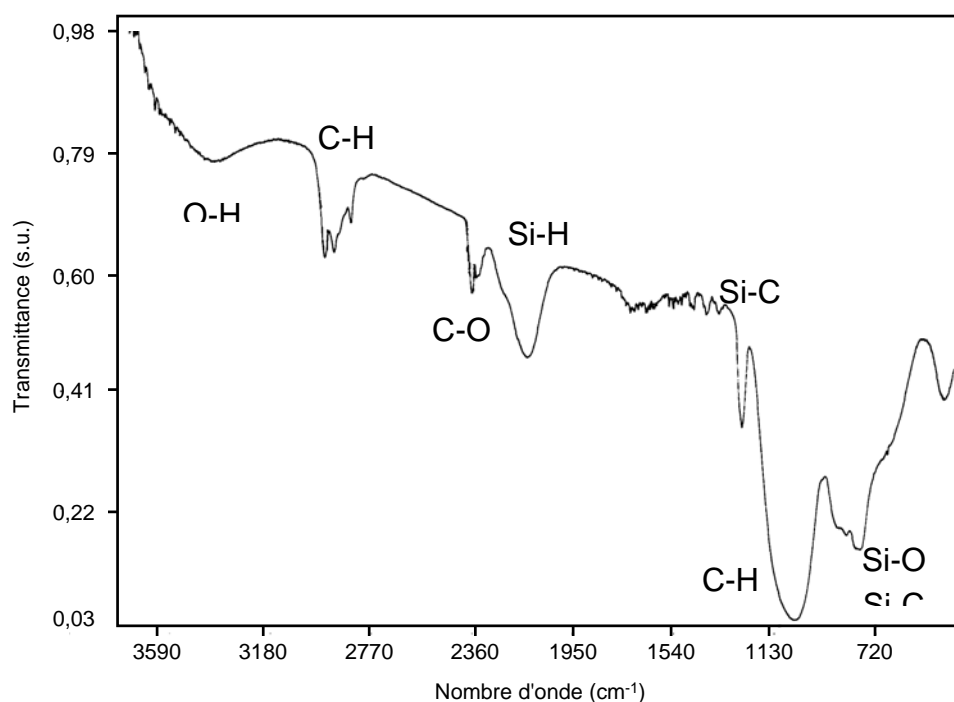


Figure 54 : spectre infra-rouge des poudres obtenues à 10 W

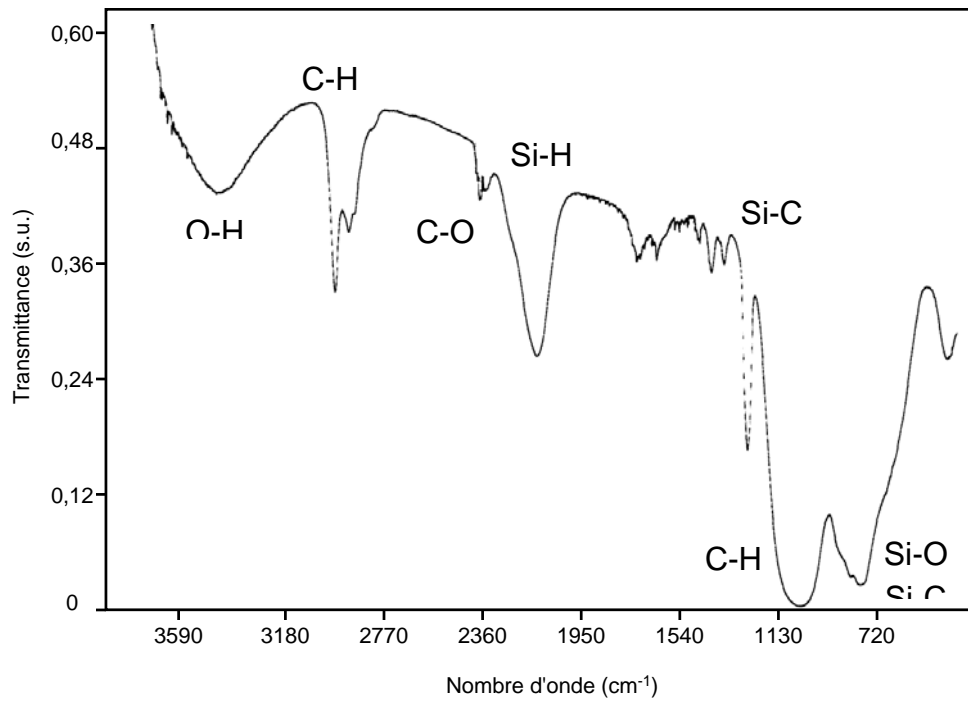


Figure 55 : spectre infra-rouge des poudres obtenues à 40 W

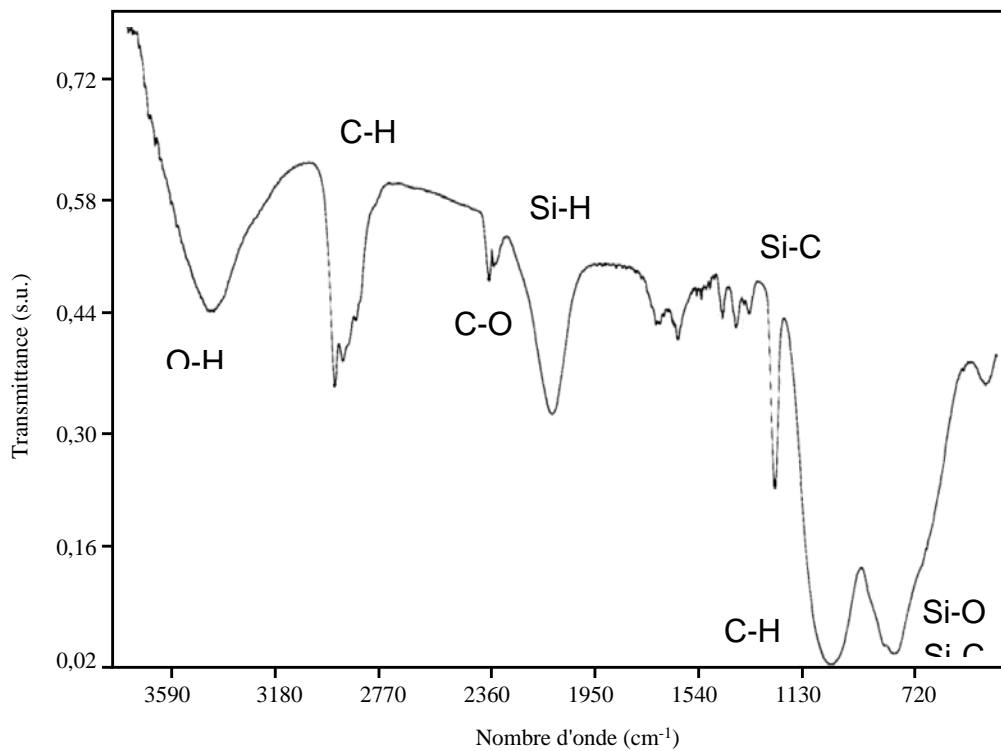


Figure 56 : spectre infra-rouge des poudres obtenues à 80 W

Cinq bandes d'absorption ont été mises en évidence dans les trois cas. Elles sont caractéristiques de trois familles de liaisons : les liaisons Si-H d'une part, les liaisons C-H d'autre part et enfin les liaisons Si-C.

Notons que l'analyse ayant été faite avec les pastilles sous air ambiant, des modes de vibration du CO₂ (2310-2360 cm⁻¹) et de l'eau (bande centrée sur 3433 cm⁻¹) sont visibles.

i) Les liaisons associées au carbone

La contribution des carbures se trouve en partie dans la région située entre 920 et 1200 cm⁻¹. Cette zone est typique de la liaison C-H dans le groupe Si-(CH₂)_n-Si. La bande d'absorption observée est très intense sur les spectres 1 et 3 correspondant respectivement aux poudres synthétisées à 10 W et 80 W. Elle est moins marquée sur le spectre des poudres obtenues pour une puissance de 40 W. Ce résultat et celui de l'analyse XPS qui montre que c'est à 40 W que la concentration relative de liaisons Si-C est la plus forte dans les poudres, sont conformes à ceux obtenus par E. Gat **[Gat]**. Ce dernier a montré que les modes de vibration de C-H sont partiellement inactivés par la présence en quantité non négligeable de liaison Si-C.

Le mode absorbant à 1260 cm⁻¹ est net sur les trois spectres et est attribué à la vibration de la liaison Si-C au sein de Si-CH₃.

Enfin, la zone située entre 2840 cm^{-1} et 2965 cm^{-1} présente quatre composantes discernables sur le spectre 1 à 2851 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} et 2960 cm^{-1} . La première et la troisième sont associées au groupe C-H_n ce qui traduit la présence de carbone libre. Les deux autres correspondent aux vibrations symétrique et antisymétrique d'un mouvement de 'bending' de la liaison C-H dans Si-CH₃. Il est intéressant de constater que les deux modes des liaisons C-H_n ne sont plus observés sur le spectre 2 et réapparaissent sur le spectre 3. Ceci confirme que le carbone est principalement lié au silicium dans les poudres obtenues à 40 W.

ii) Les liaisons associées au silicium

Un épaulement apparaît nettement aux environs de 650 cm^{-1} pour une puissance de 10 W. Il est moins marqué à 40 W et quasi inexistant à 80 W. Il est attribué à la liaison Si-H dans SiH_n avec $n = 1, 2, 3$. Sa disparition progressive avec l'augmentation de la puissance RF est cohérente avec les résultats XPS : elle traduit une diminution de l'incorporation des radicaux de dissociation du silane au profit de ceux du méthane, à forte puissance.

Une bande d'absorption suit immédiatement dans la région $720\text{-}920\text{ cm}^{-1}$. Elle est composée de deux structures à $783,2\text{ cm}^{-1}$ et 838 cm^{-1} . La première correspond à une contribution d'oxydes (Si-O à 778 cm^{-1} et Si-O₂ à 805 cm^{-1}) et de carbures (Si-CH₃ à 770 cm^{-1}) de silicium et est visible sur les trois spectres. La seconde qui est attribuée au groupe (SiH₂)_n diminue en intensité sur les spectres 2 puis 3. Ceci montre une fois de plus que la quantité de silicium incorporée diminue avec

l'augmentation de la valeur de la puissance RF de synthèse des poudres. Enfin la profondeur de l'enveloppe résultant de la somme de ces bandes d'absorption reste constante dans les trois cas, la diminution de densité de liaisons du type (Si-H) étant compensée par l'augmentation du nombre de liaisons de type carbure (Si-C).

Une autre bande caractéristique des liaisons Si-H est localisée dans la région 1970-2200 cm^{-1} . Elle est la signature de la liaison Si-H dans SiH_n avec $n = 1, 2, 3$. Son intensité est comparable sur les trois spectres. Le décalage en fréquence de ce mode de vibration (stretching) donne une indication sur les atomes voisins du groupe SiH. En effet, le décalage est dû à la différence d'électronégativité des atomes voisins.

Considérons un système constitué de 4 atomes de silicium et d'un atome d'hydrogène. La liaison Si-H possède une longueur moyenne, et donc une fréquence de vibration, fixe dans ce groupe. Si nous remplaçons deux des atomes de silicium périphériques par des atomes d'hydrogène dont l'électronégativité est plus forte que celle du silicium, le nuage électronique va se trouver délocalisé vers les hydrogènes. Ceci rend alors la longueur des liaisons Si-H plus courtes que dans le premier système. Les liaisons Si-H s'en trouvent renforcées. Les modes de vibration de Si-H sont alors déplacés vers les hautes fréquences.

Nous avons utilisé les équations de LUCOVSKY [**Luc**] pour calculer la fréquence de vibration de la liaison Si-H au sein de la molécule SiH, SiH₂ et SiH₃. Ces équations sont les suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} v_{\text{Si-H}}(\text{SiH}) = 1740,7 + 34,7 \sum_{j=1}^3 E(\text{R}_j) \\ v_{\text{Si-H}}(\text{SiH}_2) = 1956,3 + 25,4 \sum_{j=1}^2 E(\text{R}_j) \\ v_{\text{Si-H}}(\text{SiH}_3) = 2086,1 + 22,5 E(\text{R}_1) \end{array} \right.$$

avec R_j l'électronégativité des groupes saturant l'atome de silicium. Nous avons considéré que seuls deux groupes pouvaient se lier au silicium, en plus des atomes d'hydrogène : un atome de silicium ou bien le groupe CH_3 .

Les électronégativités des atomes considérés sont résumées dans le tableau n° 13 :

espèce	électronégativité (R_j)
Si	2,62
H	3,55
C	3,79

Tableau n°13 : électronégativité d'atomes

Le calcul de l'électronégativité de CH_3 a été effectué à l'aide de la définition de SANDERSON [**San**] à savoir :

$$E(\text{R}_j) = \left[\prod_k E(\text{A}_k) \right]^{1/n}$$

$E(A_k)$
 où sont les électronégativités respectives des atomes constituant le groupe et n le nombre d'atomes présents dans le groupe. La valeur ainsi obtenue est égale à 3,61 pour CH₃.

La comparaison des fréquences calculées et mesurées est montrée sur la figure 57. L'erreur donnée par Lucovsky sur les fréquences calculées à l'aide de ses équations est de $\pm 12,8 \text{ cm}^{-1}$.

D'une manière générale, nous pouvons constater que le nombre d'atomes d'hydrogène voisins des silicium diminue en moyenne à mesure que la puissance RF est augmentée. Les atomes de silicium présents dans les poudres sont principalement engagés dans des groupes dihydres voire trihydrides à basse puissance. Ils sont présents dans des groupes dihydres et monohydres à puissance plus élevée ce qui traduit une meilleure dissociation des molécules de silane.

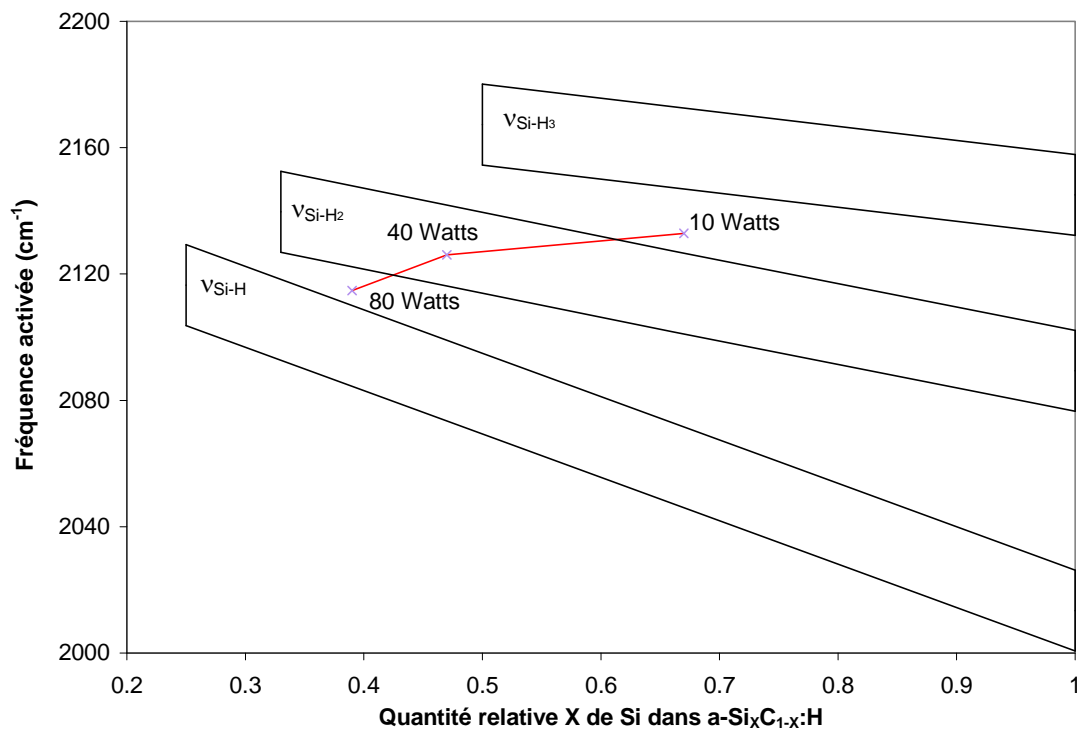


Figure 57 : décalage du mode de vibration de la liaison Si-H en fonction de la puissance RF

Les fréquences mesurées ne correspondent pas exactement aux domaines de fréquences calculés quand la puissance de synthèse des poudres est de 10 W et 80 W. Différentes hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ceci. Ainsi le mode d'étirement (stretching) de la liaison Si-H observé sur le spectre des poudres obtenues à 10 W, correspond :

_ soit à celui calculé pour la molécule SiH_2 avec un décalage vers les grands nombres d'onde

_ soit à celui calculé pour la molécule SiH_3 avec un décalage vers les faibles nombres d'onde.

La première hypothèse suppose que les groupes se substituant aux silicium sont plus électronégatifs que ceux prévus par la composition des poudres. Le silicium voisin sera donc remplacé en moyenne par un hydrogène ou un carbone.

La deuxième hypothèse signifie au contraire que la liaison Si-H est plus faible ce qui implique la présence d'éléments moins électronégatifs dans le voisinage. C'est donc le carbone qui sera remplacé par du silicium ou de l'hydrogène.

En ce qui concerne la fréquence du mode d'étirement de la liaison Si-H observé dans les poudres synthétisées à 80 W, elle peut s'expliquer également de deux manières :

_ ou bien c'est un mode de la liaison Si-H dans la molécule Si-H présentant un décalage vers les hautes énergies

_ ou bien c'est un mode de la liaison Si-H dans la molécule Si-H₂ présentant un décalage vers les faibles énergies.

Dans le premier cas, il faut que les atomes voisins soient en moyenne plus électronégatifs et les atomes de silicium sont plutôt remplacés par des atomes de carbone ou d'hydrogène. L'entourage de la liaison Si-H est alors déficitaire en silicium.

Dans le deuxième cas, les voisins ont tendance à être moins électronégatifs que prévu ce qui traduit une présence accrue de silicium.

Ces suppositions permettent d'avoir une vue générale mais il est évident que la réalité est un mélange de toutes les hypothèses faites, un seul type d'environnement ne permettant pas d'expliquer à lui seul le décalage en énergie des modes.

Enfin, il y a un bon accord entre la position observée du mode de vibration du groupe Si-H et la stœchiométrie des poudres obtenues pour une puissance de 40 W. Le silicium apparaît dans ce cas, en moyenne, dans un groupe dihydre.

En résumé la spectroscopie infrarouge a prouvé sans ambiguïté que :

_ nos poudres présentent bien des liaisons Si-C même si d'autres liaisons coexistent

_ l'environnement moyen du silicium change selon les conditions de synthèse des poudres

_ le carbone est principalement entouré d'hydrogène quelle que soit la puissance utilisée pour la synthèse des poudres.

VI.2.3 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les autres informations importantes concernent les distributions de tailles et la morphologie des poudres. Celles-ci sont accessibles par la microscopie électronique à transmission.

Nous avons gardé les mêmes pressions de gaz (12 Pa d'argon-36 sccm-, 0,6 Pa de silane-2,3 sccm- et 1,5 Pa de méthane-9 sccm-) et nous avons travaillé à deux puissances RF : 40 W et 80 W.

i) Statistique de taille

L'histogramme présenté sur la figure 58 donne la distribution du diamètre des poudres produites avec une puissance de 40 W :

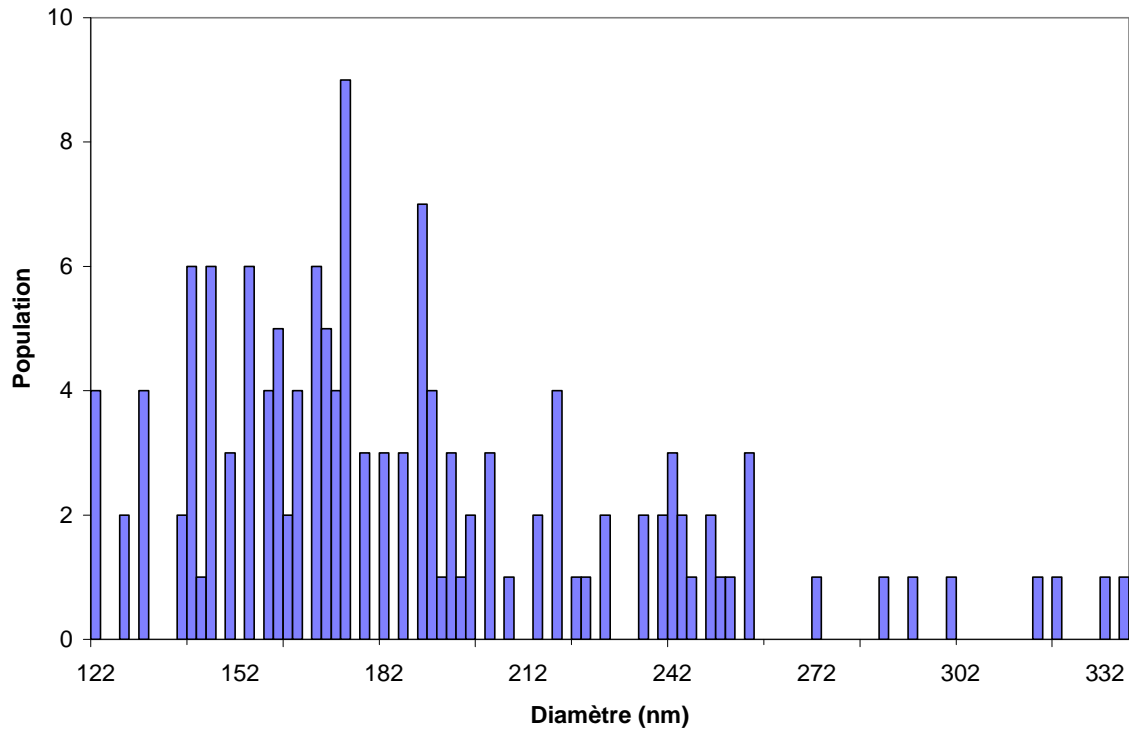


Figure 58 : histogramme de tailles des poudres obtenues à 40 W

Le diamètre moyen est de 187 nm et la valeur de l'écart type σ est égale à 38 nm ce qui indique une dispersion en taille. Des travaux antérieurs [Bou] ont montré l'existence d'une dispersion de taille des poudres de silicium amorphe hydrogéné obtenues pour un débit de silane (1,2 sccm) et une puissance plus faibles (10 W) mais pour des durées de plasma supérieures à la minute, dans un réacteur identique au notre. La dispersion de taille s'explique par une alternance de phases de création de poudres et d'éjection hors du plasma d'une partie d'entre elles [Bou]. Ceci amène la coexistence de génération successives de poudres au sein de la décharge. L'allure de la distribution de taille de nos poudres est certainement due à cette succession d'étapes, accélérée dans notre cas par des débits de gaz et une puissance élevés.

Les poudres obtenues à 80 W (figure 59) présentent elles aussi une dispersion de taille marquée ($\sigma = 56$ nm).

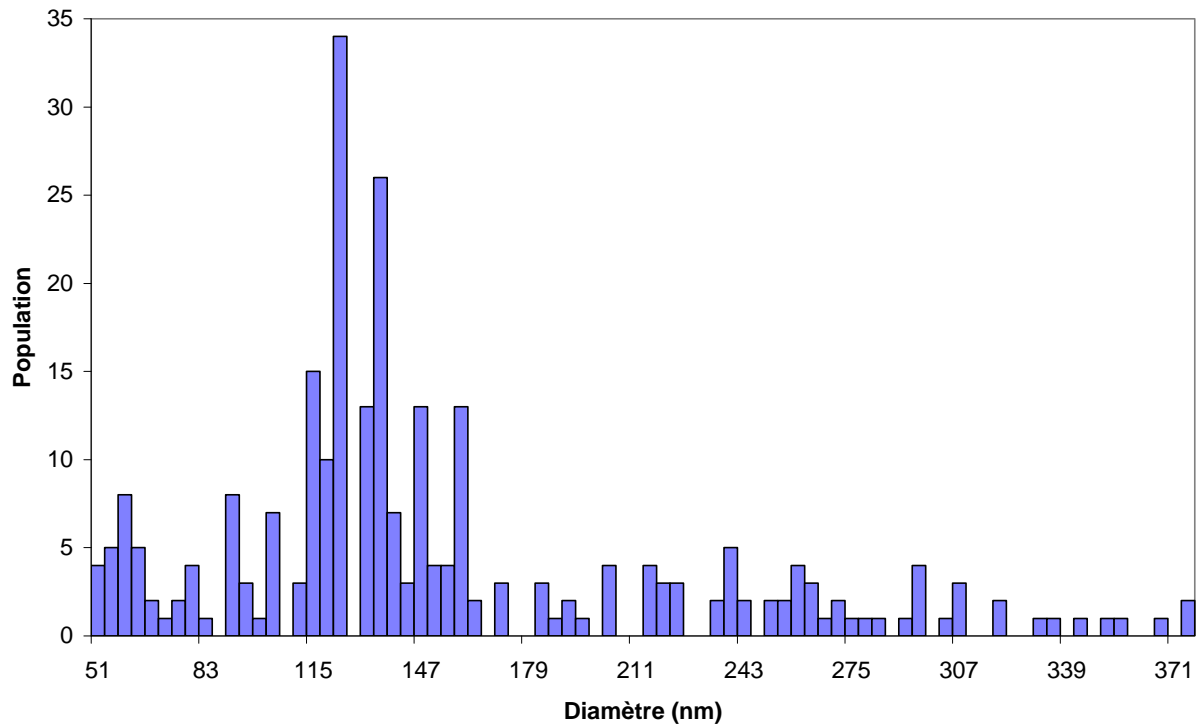


Figure 59 : histogramme des poudres obtenues à 80 W

Cependant elles ont un diamètre moyen égal à 154 nm, plus faible qu'à 40 W. Une étude plus détaillée de l'histogramme met en évidence la présence de trois grandes classes de tailles : 45-85 nm, 105-185 nm et 205-335 nm, les plus grosses poudres étant les premières créées. Leur faible nombre comparé à celui des générations suivantes s'explique par leur éjection partielle mentionnée précédemment. La classe de plus faibles diamètres observée à 80 W n'existe pas à 40 W ce qui explique que le diamètre moyen des poudres synthétisées à 40 W soit plus élevé qu'à 80 W. Le calcul de la taille moyenne des particules obtenues à 80 W

en ne tenant pas compte de cette dernière classe donne une valeur de 167 nm ce qui reste plus petit. Deux raisons peuvent être avancées.

Tout d'abord, l'apparition d'une troisième génération se traduit par une consommation des radicaux formés en volume par dissociation des gaz réactifs. Ces radicaux sont donc détournés en partie de la croissance des générations antérieures.

D'autre part, nous avons constaté qu'à forte puissance une pulvérisation ou gravure des poudres a lieu. Nous reviendrons sur cet effet dans le chapitre V.3.

Enfin l'hypothèse d'une multi-génération de poudres est appuyée par l'absence de dispersion ($\sigma \approx 9$ nm) de taille des particules pour des temps de décharge plus courts (4 à 5 s).

La figure 60 présente un cliché de microscopie électronique à transmission de poudres obtenues pour une puissance RF de 80 W. La forte dispersion de taille des poudres est nettement visible.

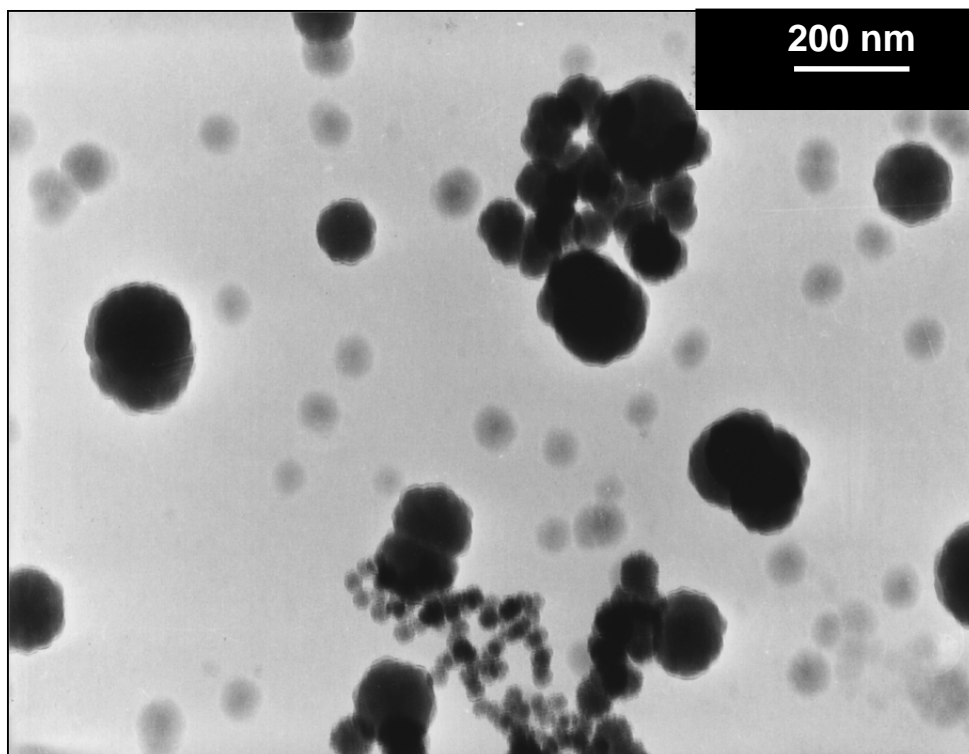


Figure 60 : cliché MET de poudres obtenues à haute puissance (80 W)

ii) mise en évidence d'un ordre partiel dans le matériau

Le faisceau d'électrons du microscope permet également d'obtenir des mesures de diffraction et donc de déterminer l'organisation cristalline des poudres. L'analyse des clichés des poudres obtenues à 40 W a révélé la présence de deux anneaux diffus. Ceci prouve que les poudres sont partiellement cristallines.

Au contraire à 80 W trois anneaux relativement fins apparaissent distinctement montrant une structure assez ordonnée. Deux d'entre eux présentent des diamètres proches et sont donc susceptibles de se superposer s'ils s'élargissent. Or un élargissement de ces anneaux traduit une diminution du caractère ordonné des poudres. Ceci peut être une explication de la présence de deux anneaux seulement sur les figures de diffraction des poudres obtenues à 40 W.

La distance inter-réticulaire calculée à partir du diamètre de ces anneaux de diffraction correspond à la structure α -SiC (système hexagonal) [table]. L'erreur de mesure du diamètre des anneaux est majorée à 0,5 mm. Les résultats sont résumés dans le tableau n° 14 :

	40 W	80 W
diamètre moyen	187 nm	154 nm
écart type	38 nm	56 nm
	1,4 Å (large)	1,30 ± 0,03 Å

distance inter-réticulaire		$1,5 \pm 0,05 \text{ \AA}$
	2,6 \AA (large)	$2,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$

tableau n°14 : distances inter-réticulaires observées dans les poudres

VI.3 Bilan sur le matériau synthétisé

Les faits importants se dégageant de l'ensemble de l'étude sur les poudres synthétisées par un cycle plasma à une étape sont :

_ les poudres sont un mélange des différentes liaisons Si-Si, Si-C, Si-O, C-C et C-H

_ une difficulté majeure est de créer des liaisons Si-C tout en limitant la densité de carbone libre présent dans les poudres

_ le meilleur compromis entre la densité de liaisons Si-C et la quantité de carbone libre est obtenu pour une puissance affichée de 40 W dans nos conditions de pressions partielles

_ la dispersion de tailles des particules est liée à un phénomène de multi-génération

_ un arrangement atomique est présent au sein des poudres sur une distance de l'ordre de quelques mailles

_ l'influence des débits des gaz et de la puissance RF couplée au plasma sur le phénomène de multi-génération est importante

Nous allons présenter maintenant les résultats de synthèse de poudres par un procédé plasma à deux étapes.

VII GENERATION DE POUDRES DE $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$: PROCÉDE A DEUX ETAPES

Nous avons cherché à mettre au point un protocole de formation des poudres permettant d'obtenir une distribution de taille monodisperse.

Les résultats précédents indiquent qu'il faut opérer à plus faible puissance RF pour éviter le phénomène de multi-génération. D'autre part, le modèle de croissance de poudres en plasma Ar-SiH₄ [Fri] montre qu'environ 200 ms après l'amorçage du plasma, une densité critique de poudres ($\sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) est atteinte, densité au delà de laquelle les poudres déjà existantes s'agglomèrent entre elles : la formation de nouvelles particules devient alors quasi-nulle. L'idée est de se placer dans des conditions de décharge argon/silane à basse puissance donnant des poudres monodisperses. Une fois la densité critique de poudres atteinte, il suffit d'introduire le méthane (en plus du silane) dont les radicaux de dissociation vont se lier à la surface des particules préformées. Nous pouvons ainsi espérer obtenir des nanomatériaux calibrés, constitués d'un cœur de Si:H recouvert de multicouches de $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$.

Cette méthode présente cependant une difficulté : la dissociation du méthane nécessite beaucoup d'énergie. Or réduire la puissance RF diminue la densité électronique et par conséquent le taux de dissociation du méthane chute. Néanmoins le basculement de régime de décharge qui s'effectue aux environs d'une seconde durant la première phase compense en partie cet effet.

Nous avons décidé de travailler avec un débit de méthane plus faible que dans le procédé à une étape, à savoir 6 sccm (soit une pression de 1 Pa) au lieu de 9 sccm, pour diminuer la quantité non dissociée de ce gaz. D'autre part la durée de

la phase de préformation des poudres a été choisie égale à 5 secondes, ce qui permet d'injecter le méthane dans un plasma stable et présentant une réactivité chimique forte. La durée de la phase suivante a tout d'abord été de 15 s. Une rapide vérification par MET a montré que les poudres ainsi obtenues sont peu dispersées en taille. Leur diamètre moyen est de 138 nm. En revanche l'analyse de la composition de surface a révélé un excès de carbone. Nous avons donc réduit la durée de formation du cœur à 5 s. En effet, l'étude de l'évolution temporelle de la composition des poudres a mis en évidence une corrélation entre la durée du plasma et la quantité de carbone incorporée.

La figure 61 résume les conditions de travail :

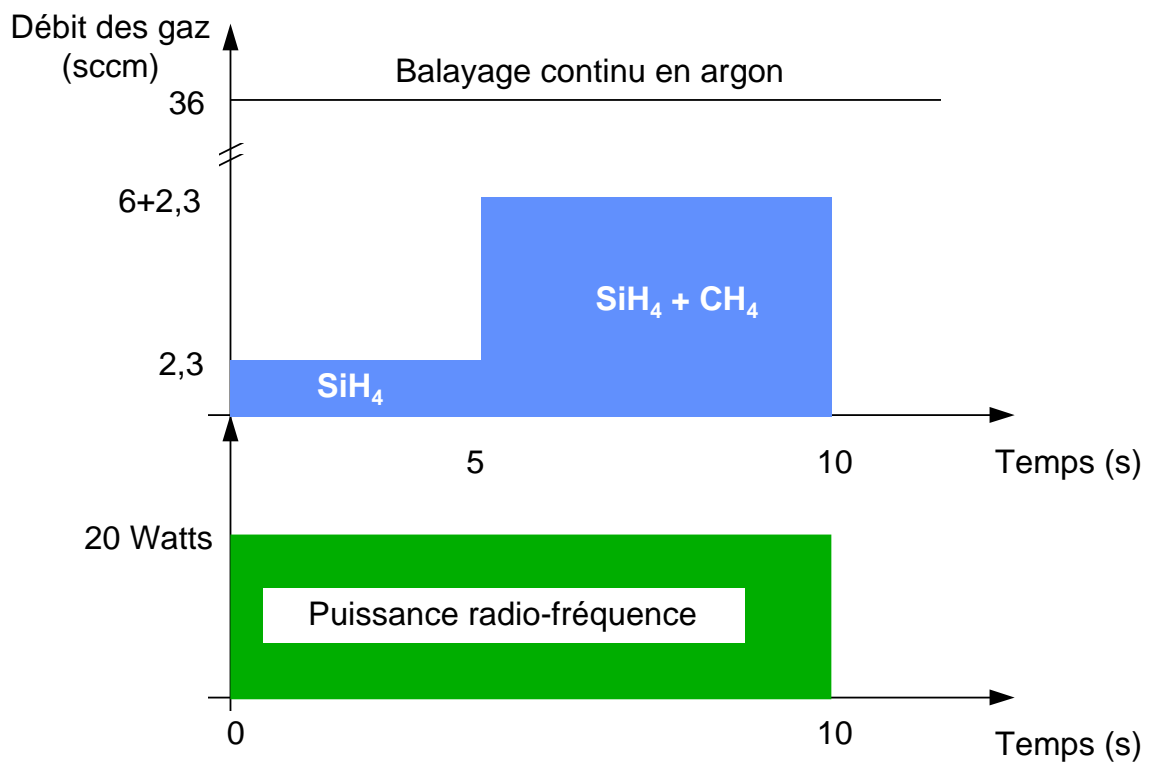


Figure 61 : conditions expérimentales du cycle plasma à deux étapes

VII.1 Spectroscopie d'émission

L'analyse par spectroscopie d'émission que nous présentons est effectuée dans des conditions de puissance et de délai d'introduction du méthane différentes de celles utilisées pour la synthèse des poudres. Le radical CH est difficilement détectable par notre spectromètre d'émission quand la puissance affichée au générateur est de 20 W. Nous avons donc choisi de travailler à plus forte puissance, à savoir 80 W au lieu de 20 W, pour assurer un taux raisonnable de dissociation des gaz réactifs et notamment du méthane.

De plus chacune des deux phases du plasma a une durée de 10 s ce qui permet d'une part d'être dans une phase d'équilibre de la chimie plasma au moment de l'introduction du méthane et d'autre part d'atteindre une autre phase d'équilibre avant l'arrêt de la RF. Les débits de gaz sont identiques à ceux imposés dans la voie de formation des particules à deux étapes.

Le suivi des raies et têtes de bande effectué dans ces conditions a mis en évidence un comportement général des espèces présentes dans le plasma. La comparaison de ces données avec le suivi de la raie 750,4 nm d'argon et de la tête de bande du SiH à 414,2 nm, dans les conditions exactes de synthèse de poudres laisse penser que le comportement des espèces est qualitativement identique dans les deux cas.

L'évolution de la raie 750,4 nm (figure 62) est donnée dans trois situations différentes :

a) $\begin{cases} 0 \leq t \leq 20 \text{ s} : \text{plasma Ar / SiH}_4 \\ t \geq 20 \text{ s} : \text{plasma Ar} \end{cases}$

b) $\begin{cases} 0 \leq t \leq 10 \text{ s} : \text{plasma Ar / SiH}_4 \\ 10 \leq t \leq 20 \text{ s} : \text{plasma Ar / SiH}_4 / \text{CH}_4 \\ t \geq 20 \text{ s} : \text{plasma Ar} \end{cases}$

c) $\begin{cases} 0 \leq t \leq 20 \text{ s} : \text{plasma Ar / SiH}_4 / \text{CH}_4 \\ t \geq 20 \text{ s} : \text{plasma Ar} \end{cases}$

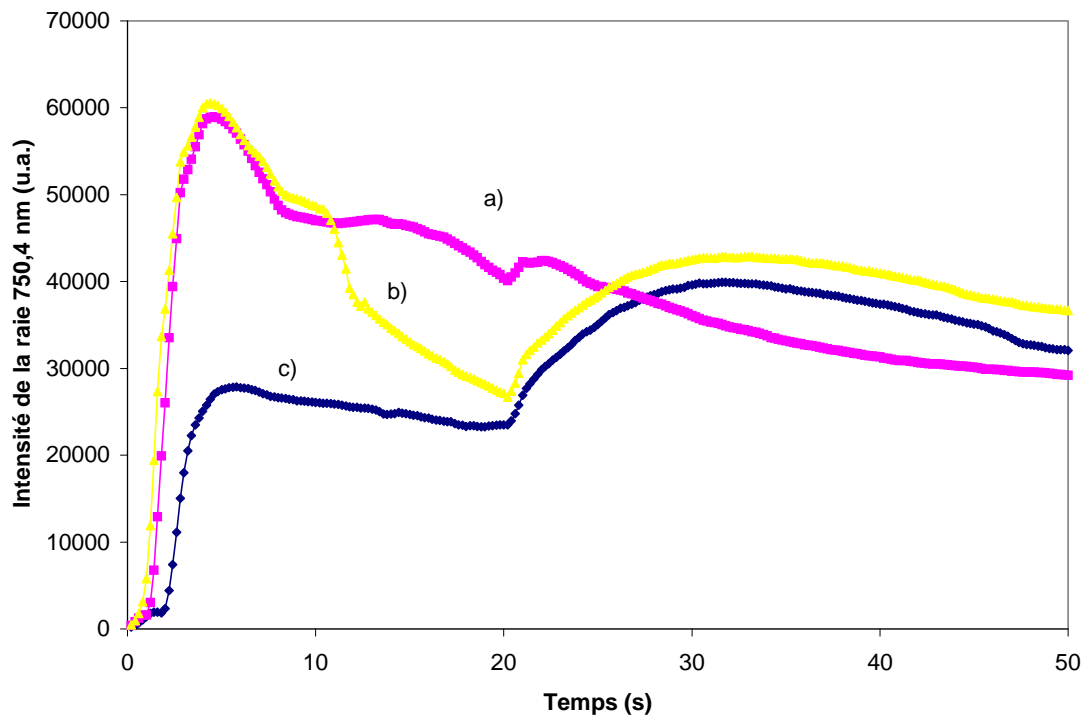


Figure 62 : évolution de la raie 750,4 nm dans trois plasmas différents

Le comportement de l'intensité de la raie 750,4 nm, qui suit assez fidèlement l'évolution de la fdee, met en évidence une variation forte de la fdee à l'introduction du méthane. En effet, nous pouvons constater que dans le cas b), le taux d'excitation

directe de l'état $2p_1$ à partir du fondamental devient comparable à celui observé dans le cas c), 10 s après l'introduction du méthane.

Les suivis des raies 763,5 nm et 800,6 nm (figure 63) présentent un comportement identique. Les intensités respectives de ces raies indiquent, à l'introduction du méthane, une diminution importante de la fonction d'excitation électronique à partir du fondamental, de leur niveau émetteur commun :

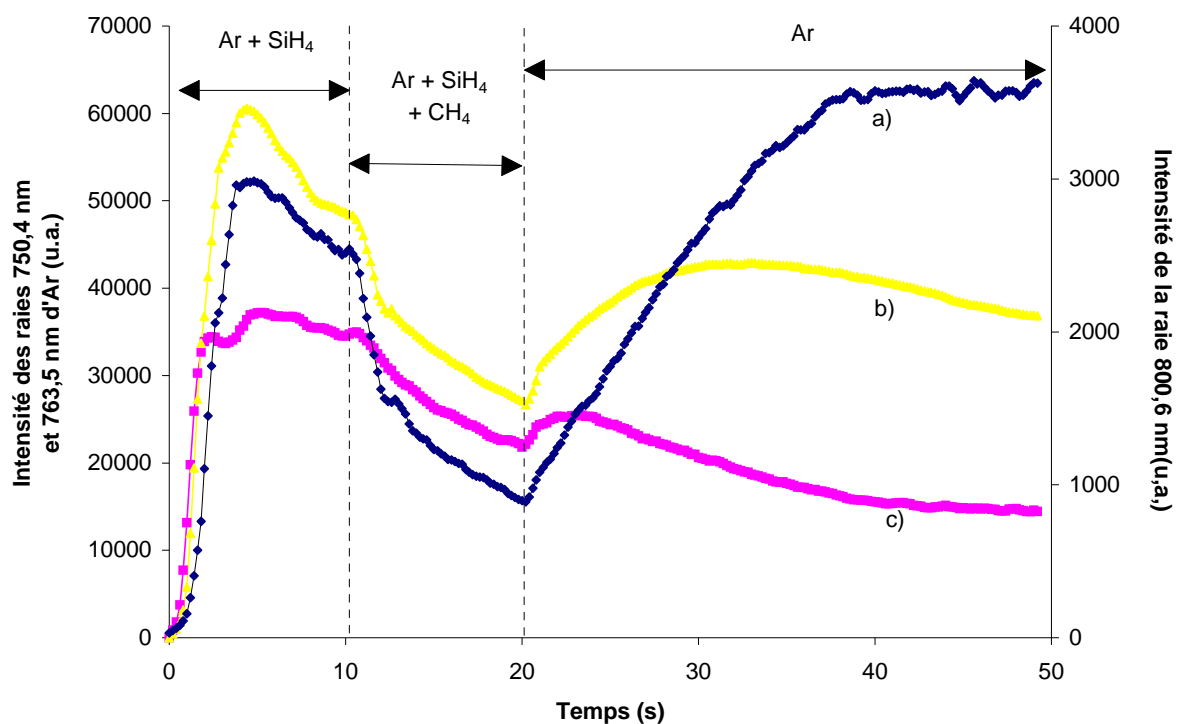


Figure 63 : évolution des raies : a) 800,6 nm ; b) 750,4 nm et c) 763,5 nm pour une puissance RF affichée de 80 W

Connaissant l'évolution de ces deux raies nous avons pu déterminer celle de la densité des atomes d'argon dans l'état métastable $1s_5$ en utilisant le phénomène d'autoabsorption.

L'évolution de la population de métastables Ar($1s_5$) (figure 64) montre une légère diminution de celle-ci à l'ajout du méthane. La densité $n(1s_5)$ varie de 7.10^{10} cm^{-3} à 3.10^{10} cm^{-3} . Ceci s'explique par la contribution des métastables à la dissociation des molécules CH_4 . A l'arrêt des débits des gaz réactifs, la population de métastables augmente pour atteindre une valeur de 3.10^{11} cm^{-3} . Cette densité est identique à celles obtenues dans les différentes situations de plasma Ar poudreux déjà étudiées.

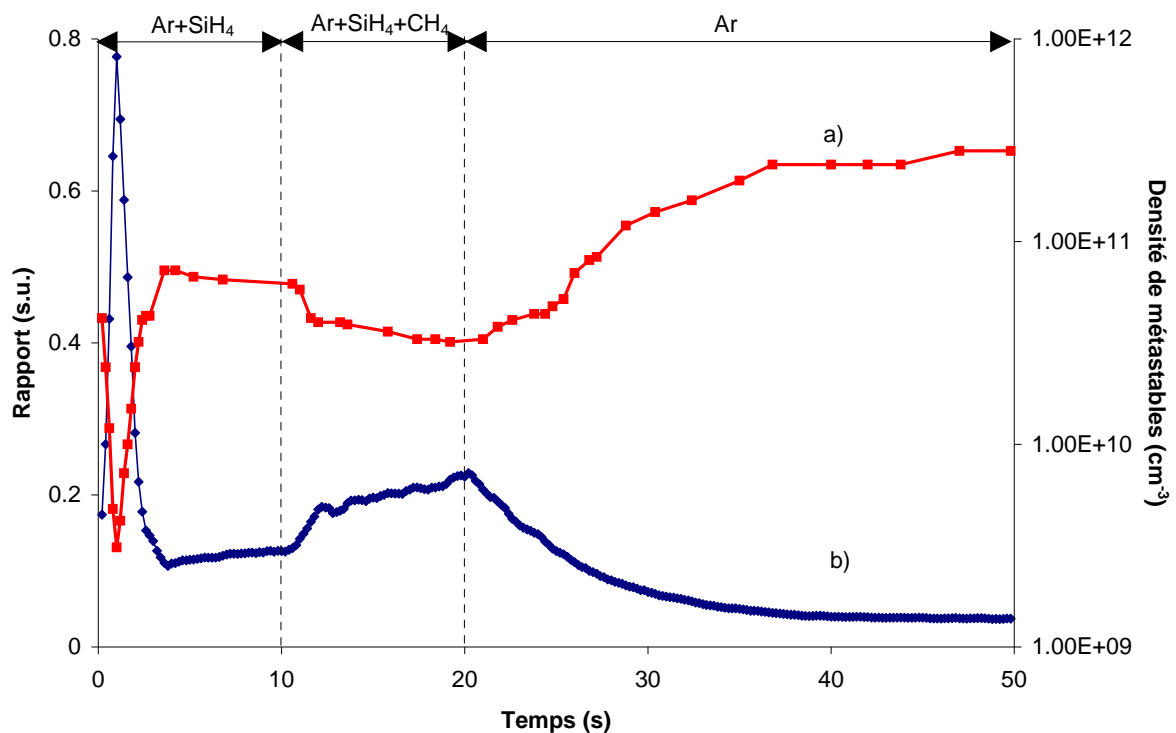


Figure 64 : évolution a) de la population de métastables et b) du rapport des intensités des raies 763,5 nm et 800,6 nm $I(763,5)/I(800,6)$

Les suivis des intensités de têtes de bande du SiH (414,2 nm) et du CH (431,4 nm) sont présentés sur la figure 65.

L'apparition du radical CH est immédiate ce qui est normal : le méthane est introduit dans un plasma dont les caractéristiques énergétiques sont largement favorables à sa dissociation. Nous pouvons cependant remarquer que même dans ces conditions, l'intensité de l'émission optique du CH est seulement 3 fois plus importante que le niveau du fond continu. Ceci témoigne du faible taux de production du groupe CH, qui est nous le rappelons, le produit minoritaire de dissociation du méthane [Kae].

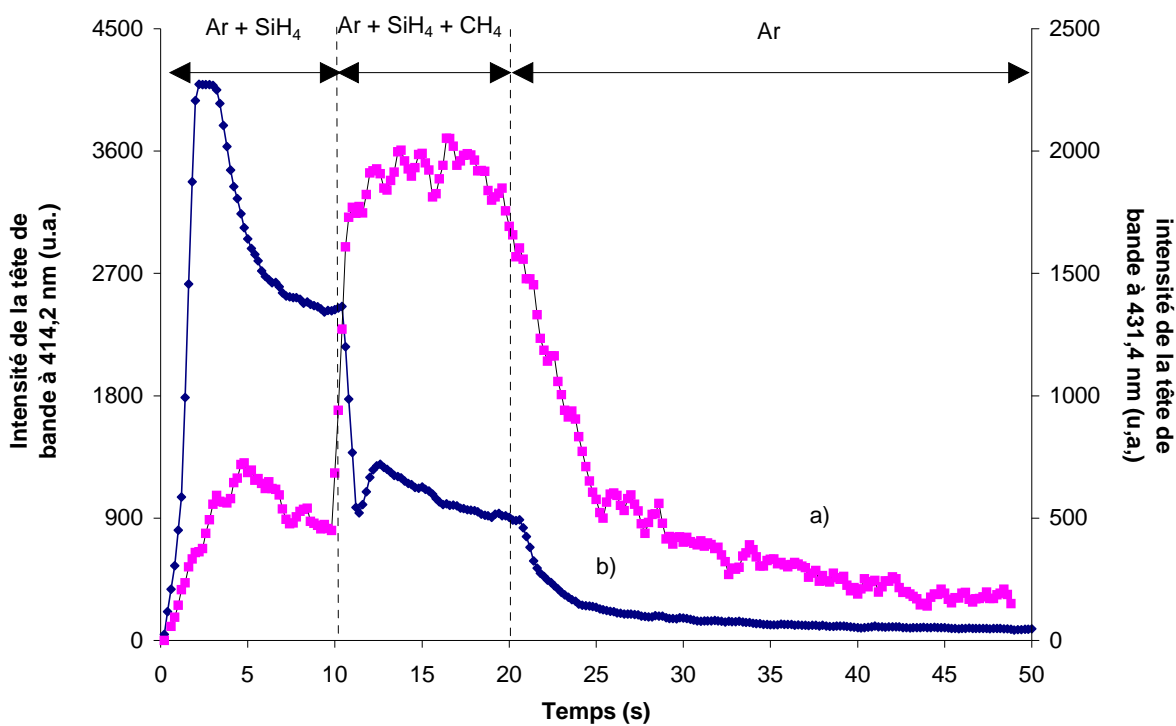


Figure 65 : évolution des têtes de bande des radicaux : a) CH et b) SiH, pour une puissance RF affichée de 80 W

L'intensité de la tête de bande du SiH atteint, en moins de 2 s, la valeur mesurée dans la situation d'un mélange Ar/SiH₄/CH₄. Cette diminution d'intensité, de

l'ordre de 60%, est expliquée par une diminution à la fois du taux de dissociation du silane et du taux d'excitation du radical SiH à l'introduction du méthane.

Le suivi de la raie 750,4 nm dans les conditions exactes de synthèse des poudres est reportée sur la figure 66. Les comportements de la raie 750,4 nm dans un plasma Ar/SiH₄ et dans un plasma d'argon pur sont également présentés. Nous rappelons que les conditions expérimentales de productions des poudres sont un débit d'argon de 36 sccm, un débit de silane de 2,5 sccm et un débit de méthane de 6 sccm. La puissance RF affichée est de 20 W et chacune des deux phases dure 5 s. Le spectromètre SOPRA décrit dans la partie IV.1 a été utilisé pour suivre l'intensité de la raie 750,4 nm.

Nous pouvons constater que le comportement de cette raie est tout à fait comparable à celui qui est observé dans les mêmes conditions de mélange et pour une puissance de 80 W.

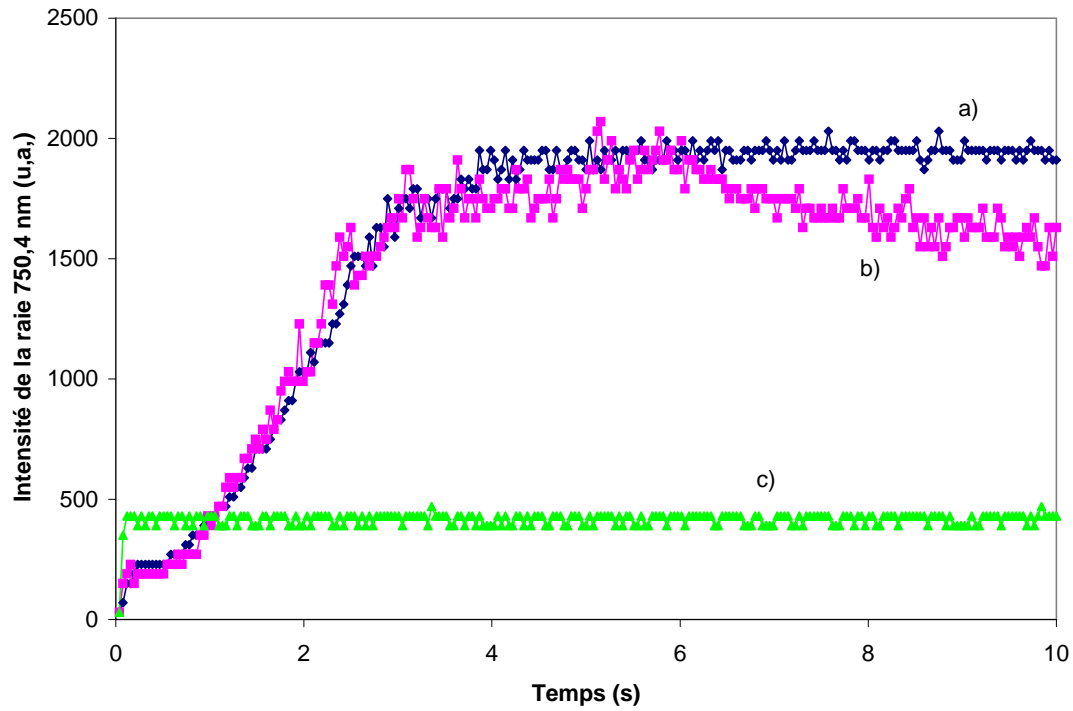


Figure 66 : évolution de la raie 750,4 nm de Ar dans : a) un plasma Ar/SiH₄ ; b) le plasma de synthèse des poudres et c) dans un plasma Ar pur.

Une diminution de la lumière émise par le SiH, à 414,2 nm, est également observable dans les conditions exactes de synthèse des poudres (figure 67) :

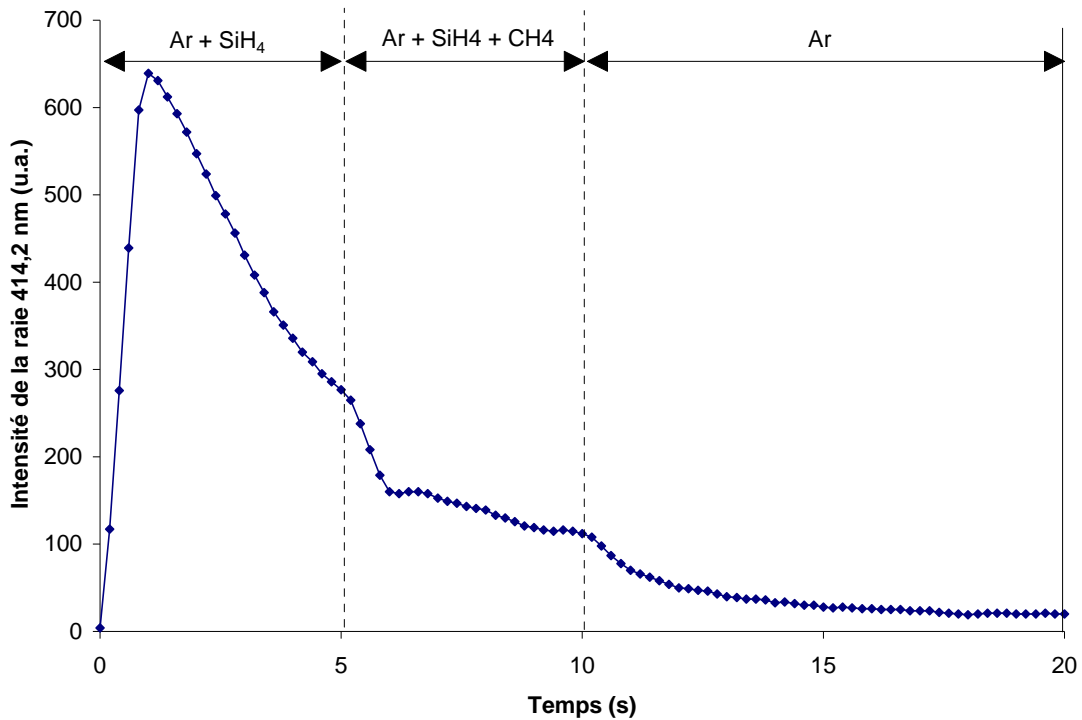


Figure 67 : tête de bande du radical SiH à 414,2 nm dans les conditions de synthèse des poudres

Cette étude spectroscopique des niveaux excités de l'argon montre que la chimie plasma s'adapte aux variations de mélanges imposées.

En conclusion,

_ la présence de méthane a pour effet de diminuer la température électronique et dans une moindre mesure la densité électronique

_ la présence de poudres et de méthane gouverne la chimie plasma

VII.2 Caractérisation des poudres

VII.2.1 Résultats de l'analyse des poudres par XPS

Les différentes composantes du spectre obtenu par analyse XPS sont présentées sur les figures 68, 69 et 70.

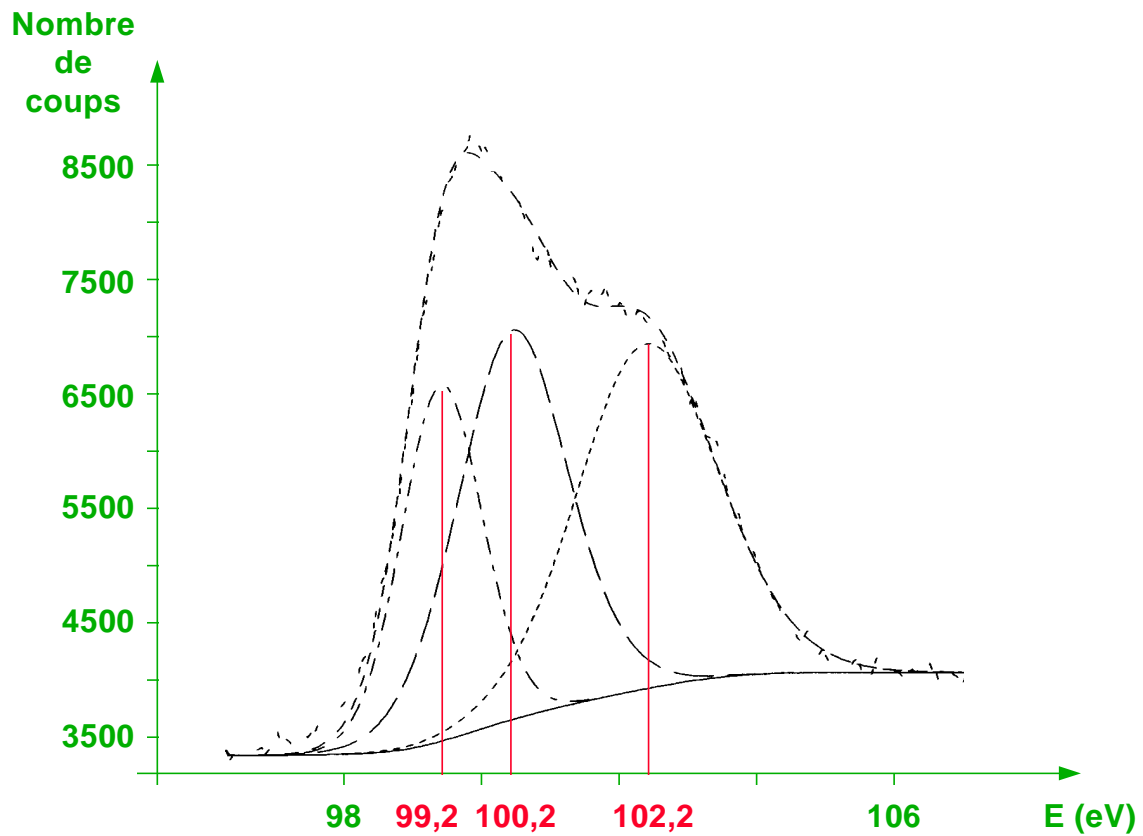


Figure 68 : décomposition du pic correspondant à Si(2p)

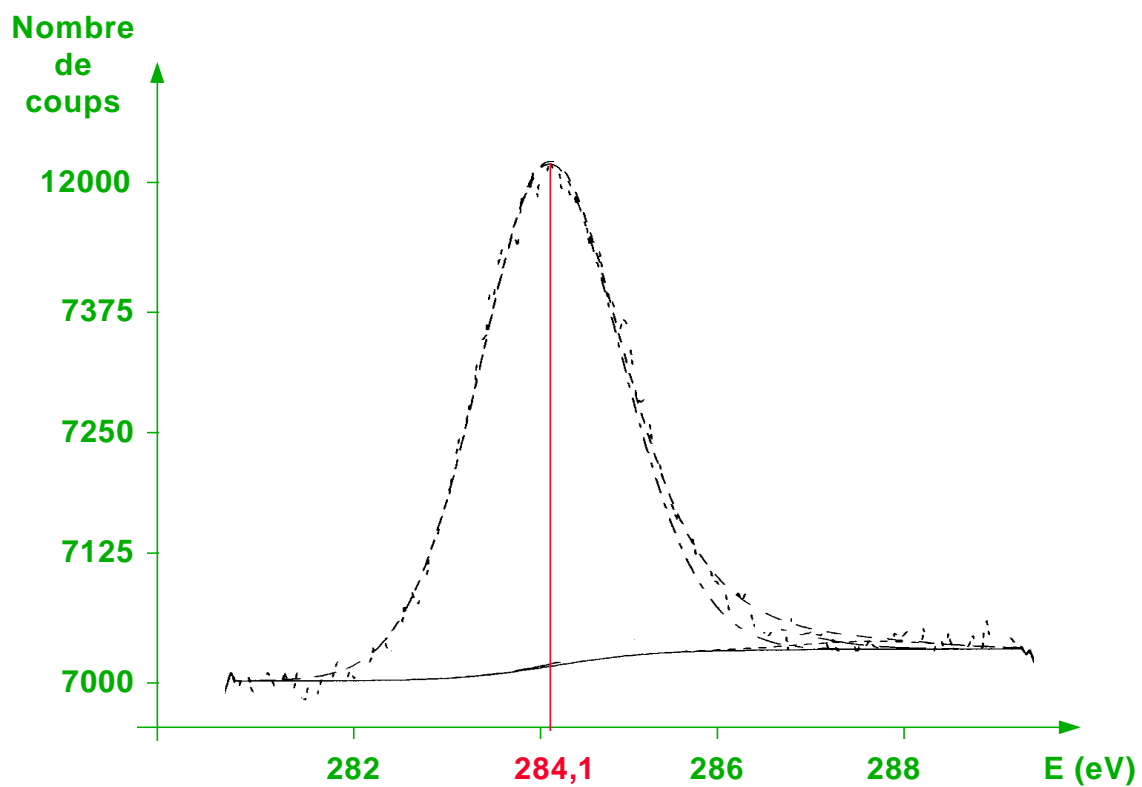


Figure 69 : pic correspondant à C(1s)

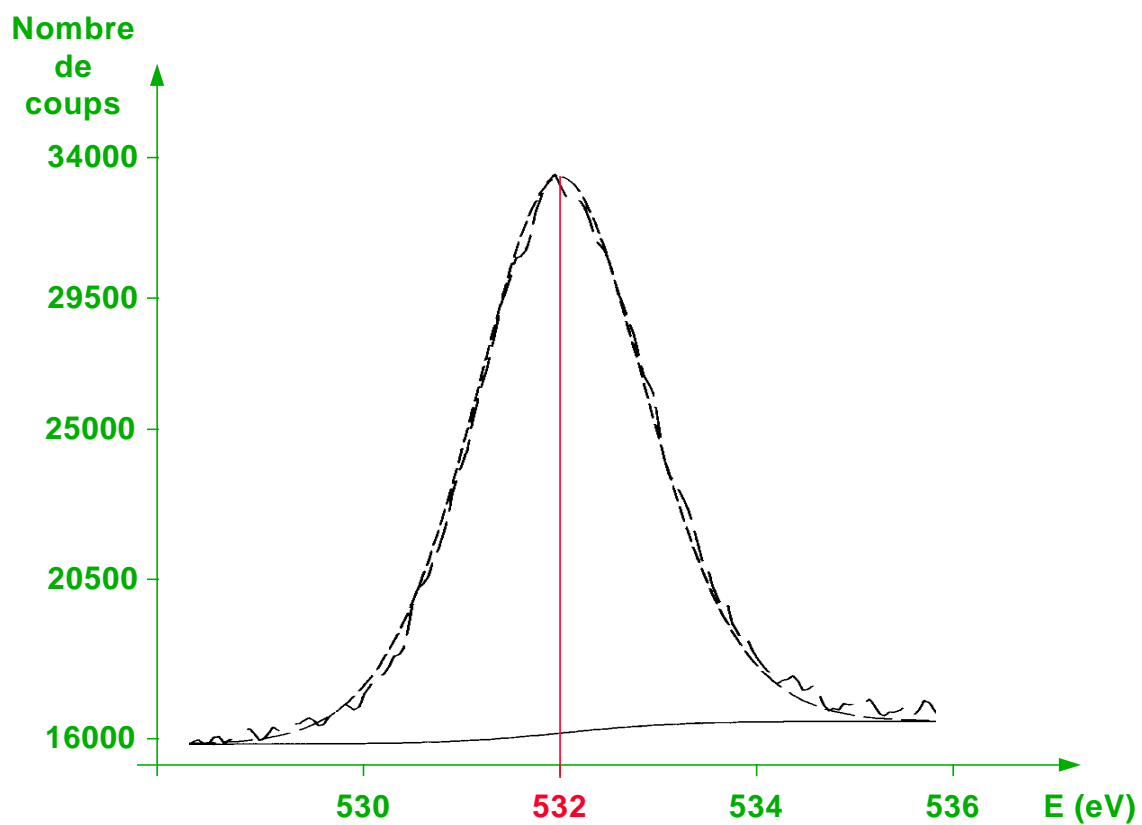


Figure 70 : pic correspondant à O(1s)

Les résultats de la déconvolution du spectre XPS des poudres obtenues dans les nouvelles conditions sont résumés dans le tableau n°15 :

	Position corrigée en énergie des pics(eV)	concentration relative [A]/{[Si]+[C]}	liaison correspondante
O(1s)	532	39 %	Si-O _x , Si-OH
C(1s)	284,1	33 %	C-Si, C-H, C-C
Si(2p)	102,2	27 %	Si-OH, Si-O _x
	100,2	24 %	Si-C
	99,2	16 %	Si-Si

Tableau n°15 : attribution des pics XPS obtenus sur le spectre XPS

Nous observons la présence de beaucoup plus d'oxygène que dans les poudres obtenues par le procédé précédent. Ceci s'explique par l'usage d'un passage étanche qui a induit une entrée d'air comme nous l'avons constaté par la suite (paragraphe VI.5.1).

Cette quantité d'oxygène joue certainement sur la chimie de surface des poudres durant leur croissance. En effet, la composition des poudres en silicium et carbone est identique à celle obtenue avec une seule étape à 10 W et une durée de 20 s mais la proportion de liaisons Si-Si est nettement plus basse. Par contre, la densité de liaisons Si-O augmente. Nous rappelons que la liaison Si-O est la plus

stable (tableau du chapitre V.1.2) de celles qui peuvent se former dans notre décharge.

En faisant l'hypothèse que tous les atomes d'oxygène sont liés uniquement à des atomes de silicium, il est possible d'avoir une idée du nombre n d'atomes d'oxygène qu'un atome de silicium a en moyenne pour voisin. Il suffit pour cela de diviser la concentration relative d'oxygène par la densité relative de liaisons Si-O :

$$n \approx 39/27 \approx 1,4$$

Un atome de silicium a donc entre un et deux atomes d'oxygène pour voisin en moyenne.

La position du pic de carbone (1s) (284,1 eV) tend vers la position du carbone de type graphite (indexé à 284,5 eV dans les tables). Elle est identique à celle du carbone présent dans les poudres synthétisées à l'aide du processus à une étape, pour une puissance de 20 W et une durée plasma de 20 s.

VII.2.2 Résultats de l'analyse par FTIR

Les bandes d'absorption identiques à celles observées dans le cas du procédé à une étape sont visibles (figure 71). Nous retrouvons les trois grandes familles de liaisons Si-H, C-H et Si-C.

Cependant leurs positions et formes respectives varient un peu par rapport aux spectres précédents. Le spectre IR des poudres obtenues par le procédé à étape unique (puissance de 80 W) est reporté (figure 72) pour comparaison :

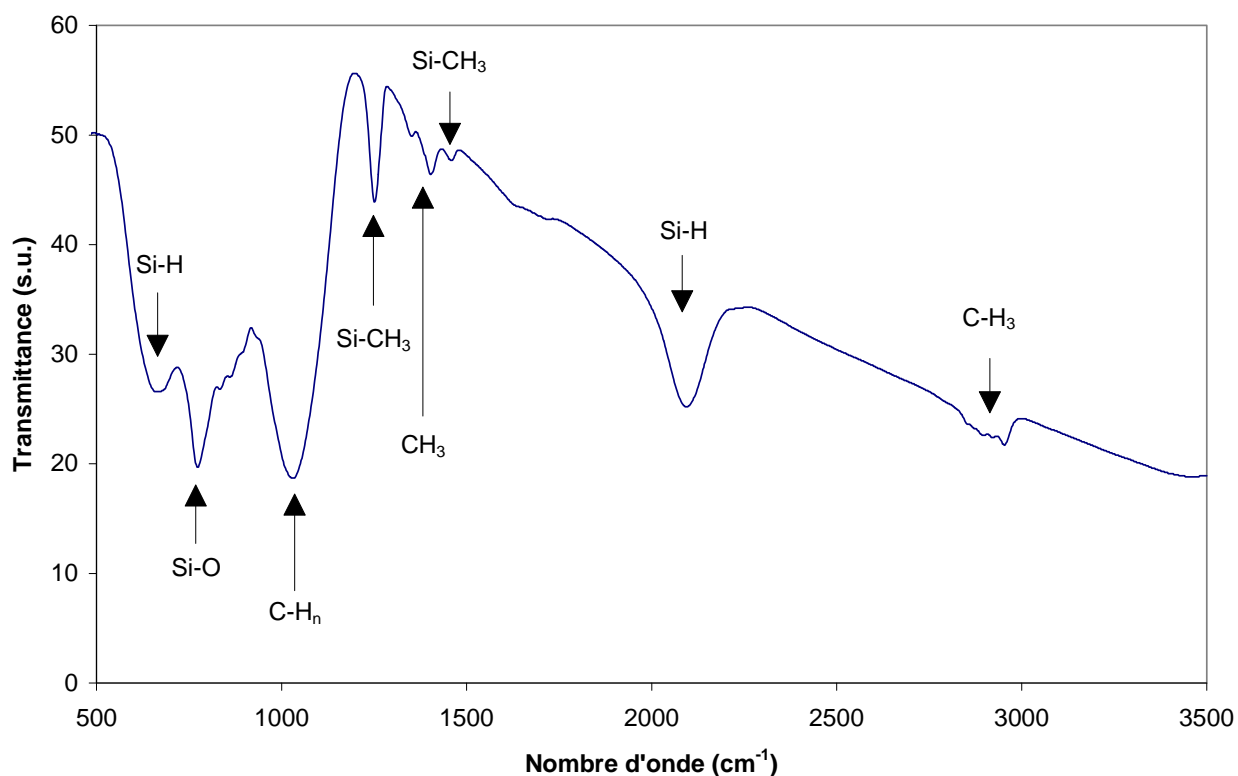


Figure 71 : spectre infra-rouge des poudres obtenues en introduisant le méthane en différé

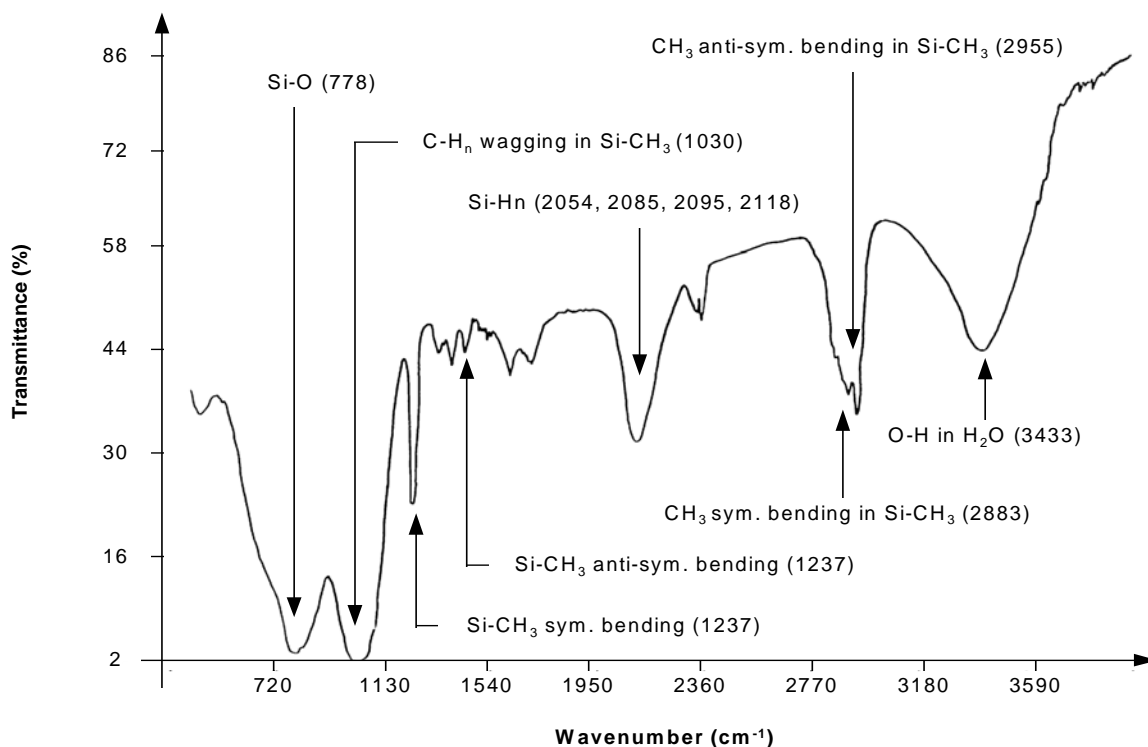


Figure 72 : spectre IR des poudres synthétisées par le procédé à étape unique

i) les liaisons Si-H

Ce qui n'était qu'un épaulement (à 650 cm⁻¹) correspondant à Si-H dans SiH_n sur les spectres des poudres précédentes devient une bande nettement définie (à 665 cm⁻¹). Ceci est dû au coeur de silicium hydrogéné des poudres.

L'autre mode d'absorption correspondant à Si-H apparaît à 2095 cm⁻¹ au lieu de 2115-2133 cm⁻¹. Le nombre d'onde de ce mode correspond à celui observé pour Si-H dans Si₃H₂ **[Luc]**. Nous voyons là encore l'effet de la présence d'un coeur de a-Si:H au sein de nos poudres. En effet un voisinage constitué principalement de silicium rend la liaison Si-H moins énergétique qu'en présence de carbone **[Luc]**. Le déplacement du mode vers les faibles énergies traduit donc une forte présence de

silicium qui est due dans notre cas au coeur. Nous rappelons que la FTIR permet de sonder la totalité du volume des poudres.

ii) les liaisons C-H

La contribution des liaisons C-H au spectre apparaît à 1031 cm^{-1} . Cette bande d'absorption est caractéristique du groupe CH engagés dans des liaisons avec des atomes de silicium. D'autres bandes moins distinctes prouvent également la présence de carbure : la région $1350\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ présente deux pics attribués au groupe CH_3 (1352 cm^{-1} et 1403 cm^{-1}) ainsi que la région située entre 2300 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} (CH_3 dans la molécule SiCH_3 à 2900 cm^{-1} et 2953 cm^{-1}).

iii) les liaisons Si-C

Les liaisons Si-C sont principalement mises en évidence par la bande située à 1251 cm^{-1} qui est due à la déformation symétrique ('symetric bending') de la liaison Si-C dans la molécule SiCH_3 . Ce mode est accompagné du mode associé à une déformation anti-symétrique, observé aux environs de 1460 cm^{-1} .

Enfin, le pic d'absorption à 773 cm^{-1} est dans la région typique d'une part du Si-C ($700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$) et d'autre part du Si-O (778 cm^{-1}). Son intensité et la quantité importante d'oxyde mise en évidence par l'XPS tendent à prouver que cette bande est largement due à la liaison Si-O.

VII.2.3 Résultats de l'analyse des poudres par MET

i) statistique de taille et comparaison avec le a-Si:H

Un cliché de MET (figure 73) montre l'aspect des poudres collectées :

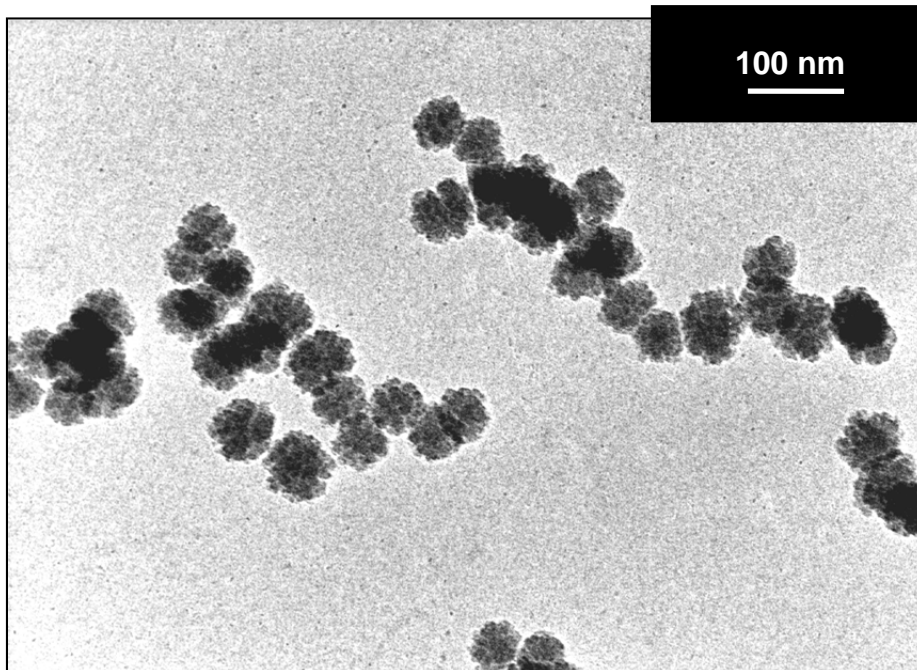


Figure 73 : cliché MET de poudres obtenues par le cycle de synthèse à deux étapes

L'étude de la statistique de tailles montre une distribution peu dispersée de nos particules. En effet, pour des temps de croissance des poudres allant de 1 s à 6 s l'écart type ne dépasse pas 2 nm et il atteint 5 nm pour une durée de 10 s. Pour comparaison, l'écart type de la distribution en tailles des poudres obtenues à 80 W au cours du cycle à étape unique est d'environ 9 nm pour des durées plasma de 4 s et 5 s.

D'autre part, des essais avec une deuxième phase supérieure à 5 s (7 s et 9 s) montrent une dispersion stable et faible : la valeur de l'écart type reste aux alentours de 4-5 nm.

La figure figure 74 présente l'évolution temporelle du diamètre moyen des poudres et de l'écart type de leur distribution :

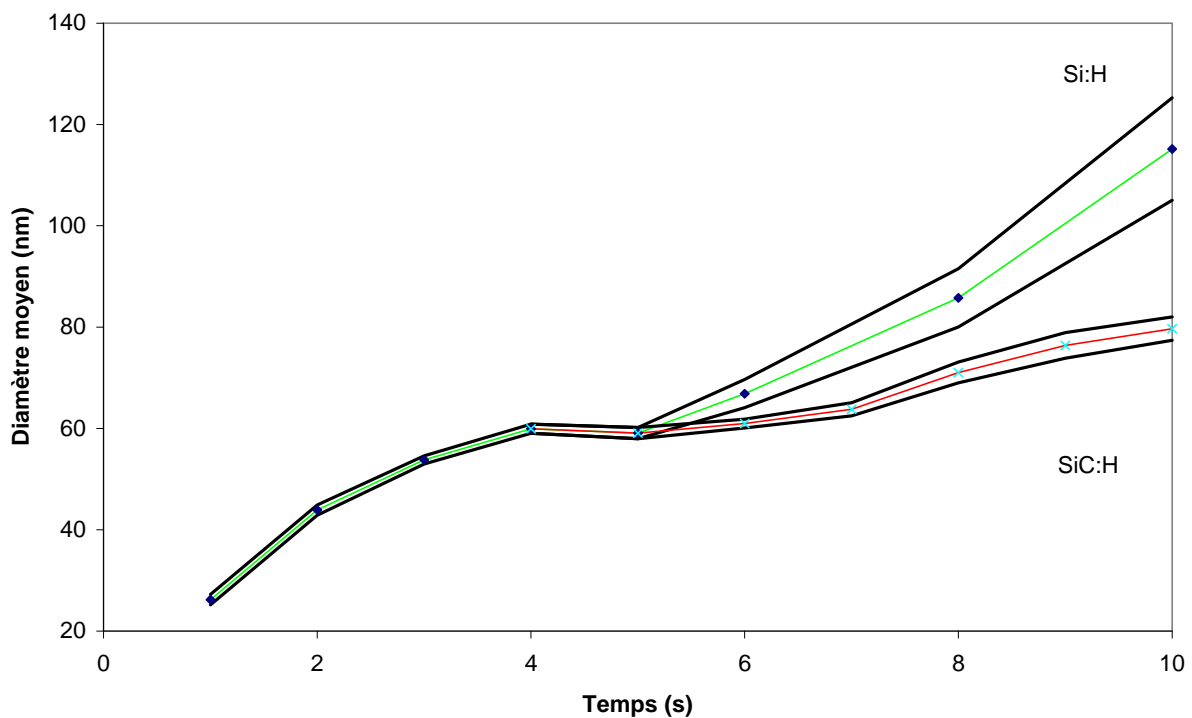


Figure 74 : statistiques de taille des poudres obtenues selon le procédé à deux étapes et des poudres de a-Si:H obtenues à 20 W

Cette étude montre qu'il est possible d'obtenir des poudres de tailles monodisperses. La création d'un grand nombre de liaisons Si-C nécessite obligatoirement plus d'énergie que celle fournie avec une puissance RF affichée de 20 W. Une prochaine étape pourrait être de suivre des cycles où la phase préparatoire serait plus courte et à plus faible puissance (5 W par exemple) puis

d'augmenter la puissance radio-fréquence aux environs de 40 W à l'introduction du méthane pour optimiser la densité de liaisons Si-C par rapport au carbone libre. Nous bénéficierions ainsi de l'effet de densité critique de poudres au sein du plasma qui verrouille temporairement la création de générations successives puis de celui de la haute puissance qui permet d'obtenir un matériau s'approchant de celui désiré.

Nous avons également étudié des poudres obtenues dans un plasma Ar/SiH₄ dans le but de comparer notre cas à un cas déjà étudié au laboratoire. Les débits d'argon et silane sont identiques à ceux utilisés jusqu'à présent et la puissance RF est de 20 W. Les poudres ont été recueillies à 6 s, 8 s et 10 s.

La distribution de tailles montre une dispersion dès $t = 8$ s. Elle apparaît beaucoup plus tôt que lors des expériences de L. BOUFENDI [**Bouf**]. Nous attribuons ce fait au débit plus important de silane dans notre cas. D'autre part la comparaison des deux courbes de la figure 74 montre que la vitesse de croissance des poudres est réduite en présence de méthane.

Le méthane semble donc jouer un rôle de modérateur sur la croissance des poudres. Ceci est confirmé par le calcul donnant la comparaison du taux de collage des radicaux du silane à la surface des poudres dans les cas d'un plasma Ar/SiH₄ et d'un plasma Ar/SiH₄/CH₄ durant les 2 secondes qui suivent l'introduction du méthane. Durant cette phase, l'émission de la raie 750,4 nm d'argon reste à peu près constante (figure 66, page141) ce qui indique que la fdee change peu. La dissociation du silane peut donc être considérée comme quasi-constante.

La vitesse de croissance des poudres $\frac{dr}{dt}$ peut s'exprimer dans les deux cas en fonction de leur variation de masse et des flux de radicaux SiH_x et CH_y se collant par unité de surface aux poudres Φ_{Si} et Φ_{C} :

$$\left\{ \begin{array}{l} (M_{\text{Si}} \Phi_{\text{Si}} + M_{\text{C}} \Phi_{\text{C}}) 4\pi r^2 = \langle \rho \rangle_{\text{SiC}} 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \Big|_{\text{SiC}} \\ M_{\text{Si}} \Phi_{\text{Si}}^0 = \langle \rho \rangle_{\text{Si}} \frac{dr}{dt} \Big|_{\text{Si}} \end{array} \right.$$

où $\langle \rho \rangle_{\text{SiC}}$ et $\langle \rho \rangle_{\text{Si}}$ sont les masses volumiques moyennes des couches de SiC et Si qui croissent entre 5 s et 6 s et $M_{\text{Si}}, M_{\text{C}}$ les masses atomiques de Si et C.

Nous négligeons la contribution de l'hydrogène. Le rapport des deux expressions donne :

$$\frac{\Phi_{\text{Si}}}{\Phi_{\text{Si}}^0} \left(1 + \frac{M_{\text{C}}}{M_{\text{Si}}} \frac{\Phi_{\text{C}}}{\Phi_{\text{Si}}} \right) = \beta \frac{\langle \rho \rangle_{\text{SiC}}}{\langle \rho \rangle_{\text{Si}}} \quad \text{où} \quad \beta = \frac{\left(\frac{dr}{dt} \right)_{\text{SiC}}}{\left(\frac{dr}{dt} \right)_{\text{Si}}}$$

L'analyse XPS nous donne $\frac{\Phi_{\text{C}}}{\Phi_{\text{Si}}}$ égale à $24/16 = 1,5$ d'où : $\frac{\Phi_{\text{Si}}}{\Phi_{\text{Si}}^0} = 0,61 \beta \frac{\langle \rho \rangle_{\text{SiC}}}{\langle \rho \rangle_{\text{Si}}}$

Enfin la masse volumique moyenne de la couche de SiC peut être encadrée par deux valeurs limites :

a) nous calculons la valeur moyenne de la masse volumique en tenant compte de la proportion des différents types de liaisons trouvée par analyse XPS ($\rho_{Si} = 2 \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho_{SiC} = 3,2 \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho_{SiO} = 1,9 \text{ g.cm}^{-3}$) :

$$\frac{\langle \rho \rangle_{SiC}}{\langle \rho \rangle_{Si}} = \frac{(0,16\rho_{Si} + 0,24\rho_{SiC} + 0,27\rho_{SiO})}{\rho_{Si}} \approx 0,8$$

b) nous prenons la valeur de la masse volumique du SiC massique ($3,2 \text{ g.cm}^{-3}$) comme masse volumique de la couche :

$$\frac{\langle \rho \rangle_{SiC}}{\langle \rho \rangle_{Si}} = \frac{\rho_{SiC}}{\rho_{Si}} \approx 1,4$$

Le rapport β valant 0,15, nous obtenons finalement :

$$0,12 \leq \frac{\Phi_{Si}}{\Phi_{Si}^0} \leq 0,21$$

Malgré le caractère très approximatif de ce calcul, il est clair que le flux de collage des radicaux SiH_x à la surface des poudres est fortement réduit par la présence du méthane. L'hypothèse faite ici d'une concentration sensiblement constante des radicaux SiH_x conduit à une valeur de probabilité de collage sur la surface construite en plasma $Ar/SiH_4/CH_4$ qui diminuerait fortement. Cette hypothèse demande à être confirmée par des mesures de spectrométrie de masse qui n'ont pas pu être effectuées par suite de pollution du spectromètre.

ii) morphologie

Une analyse de diffraction électronique n'a pas mis en évidence d'anneau, prouvant que ces poudres sont de type amorphe.

iii) synthèse de poudres amorphes et post-traitement à haute puissance

Des travaux ont montré qu'il était possible par post-traitement thermique d'améliorer le caractère cristallin des poudres **[Suz]**. Nous avons cherché à obtenir les mêmes résultats par un traitement in-situ dans un plasma d'argon avec une puissance RF élevée.

Des poudres issues du cycle plasma suivant (figure 75) ont été recueillies pour analyse MET :

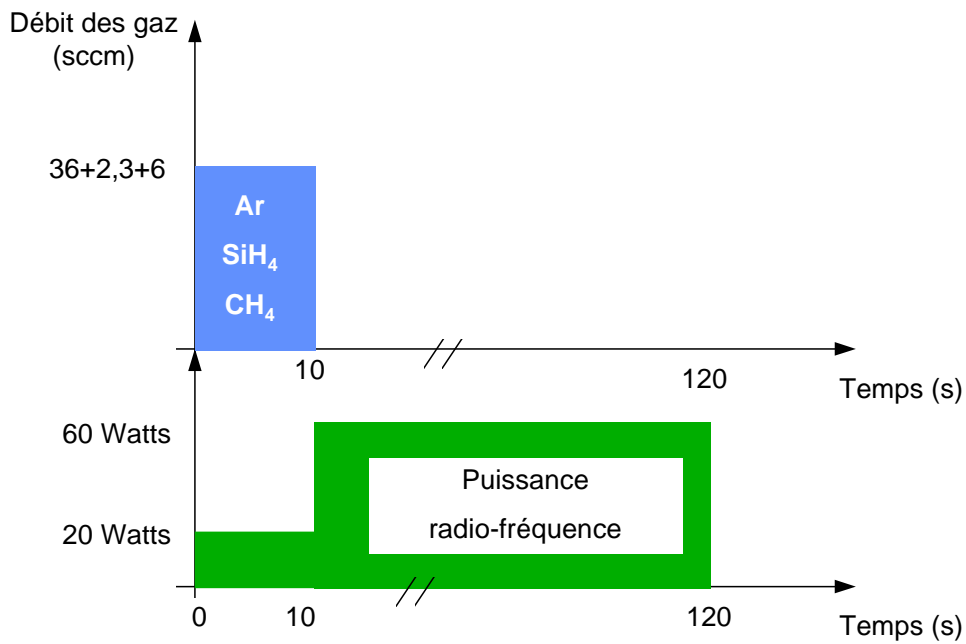


Figure 75 : procédure de post-traitement des poudres par plasma

Les poudres sont synthétisées puis les gaz réactifs sont arrêtés et la puissance RF est augmentée de 20 W à 60 W. Les poudres sont alors piégées dans un plasma d'argon. Elles sont ensuite récupérées sur une grille de microscopie après deux minutes de traitement plasma.

Pour comparaison nous avons fait le même cycle en gardant une puissance RF de 20 W. La statistique de taille des poudres obtenues dans les deux cas est présentée sur la figure 76 :

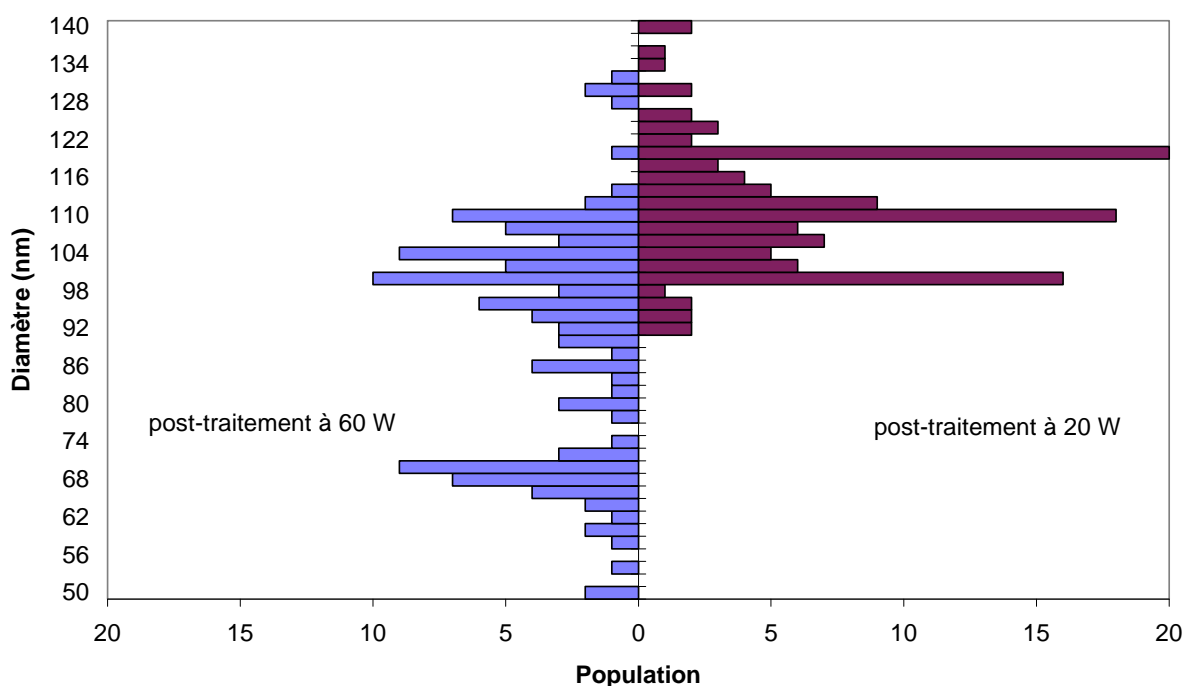


Figure 76 : histogramme des poudres post-traitées à 60 W et 20 W

Nous voyons que le post-traitement à 60 W s'accompagne d'une apparition d'une nouvelle génération de poudres. Nous l'expliquons par le temps nécessaire à la pompe pour expulser les résidus de silane et méthane hors du réacteur, qui est de l'ordre de 10 s. Cette durée est largement suffisante pour permettre à une nouvelle génération de naître et d'atteindre une taille moyenne de 66 nm. La désorption d'espèces réactives des surfaces par bombardement ionique peut aussi participer au processus de génération de poudres. L'absence de cette deuxième génération parmi les poudres ayant subi un post-traitement à 20 W confirme le rôle de la puissance couplée au plasma dans ce phénomène. Enfin la taille moyenne de la première génération de poudres est de 101 nm ce qui est proche du résultat obtenu pour un post-traitement à 20 W (111 nm).

D'une manière générale, le diamètre moyen des poudres gardées après leur formation dans un plasma Ar est supérieur à celui obtenu sans post-traitement. Ceci s'explique là encore par le temps nécessaire pour que les gaz réactifs soient pompés hors du volume plasma : tant que des molécules de ces gaz sont présentes, les poudres continuent de grossir.

Concernant la cristallinité des poudres gardées dans un plasma à 60 W, trois anneaux sont visibles sur les clichés de diffraction ce qui n'est pas le cas pour les poudres non post-traitées. La diffraction électronique des poudres recueillies après traitement dans un plasma Ar à 20 W donne également trois anneaux diffus. Les distances inter-réticulaires déduites des rayons des anneaux ainsi que la taille moyenne et l'écart type des distributions sont résumées dans le tableau n° 16 :

	traitement à 20 Watts		traitement à 60 Watts	
diamètre moyen	111, 2 nm		90 nm	
écart type	7 nm		13 nm	
distance	1,08 nm	1,09 nm	1,13 nm	1,13 nm
inter-réticulaire	1,67 nm	1,64 nm	1,93 nm	1,57 nm
	2,61 nm	2,96 nm	2,70 nm	2,67 nm

Tableau n°16 : résultats de l'analyse par MET

Ces anneaux correspondent, compte tenu de la difficulté de mesurer leur rayon avec précision à cause de leur largeur, à ceux précédemment obtenus pour les poudres synthétisées à haute puissance (voir chapitre V, §1.2.3) à savoir ceux du α -SiC. Le post-traitement par voie plasma peut donc être utile pour rendre partiellement cristallin un matériau amorphe. D'autre part, la puissance choisie pour effectuer ce post-traitement ne doit pas nécessairement être importante, les résultats étant identiques en terme de cristallinité, pour des puissances de 20 W et 60 W.

Nous avons estimé l'élévation de température des poudres durant de tels traitements pour avoir une idée de l'effet thermique d'un séjour prolongé dans un plasma. Nous avons supposé que **[Kil]** :

- i) l'énergie libérée au cours de la recombinaison électron-ion, ϵ_i , à la surface des poudres sert en totalité à les chauffer
- ii) les poudres sont refroidies par le flux de neutres entrant en collision avec elles, par échange de chaleur

Nous négligeons le chauffage des poudres par les atomes d'Ar excités. Nous obtenons, compte tenu de ces approximations :

$$\frac{1}{4} n_e \left(\frac{8kT_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} \varepsilon_i = \frac{3}{2} k (T_{\text{Poudres}} - T_{\text{Ar}}) * \frac{1}{4} n_{\text{Ar}} \left(\frac{8kT_{\text{Ar}}}{\pi m_{\text{Ar}}} \right)^{1/2} \quad \text{d'où : } T_{\text{Poudres}} - T_{\text{Ar}} \approx 30\text{K}$$

en prenant $n_{\text{Ar}} = 4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$, $n_e = 10^{14} \text{ m}^{-3}$, $T_e = 8 \text{ eV}$, $T_{\text{Ar}} = 300 \text{ K} (\approx 0,03 \text{ eV})$ et $\varepsilon_i = 15,8 \text{ eV}$.

Nous en déduisons que le chauffage subit par les poudre est relativement faible comparé aux traitements thermiques usuels atteignant quelques centaines de degrés celsius. Il semble néanmoins suffisant pour faire apparaître un début d'ordre dans l'arrangement des atomes, comme le prouve l'observation d'anneaux de diffraction.

En résumé,

_ il est possible de rendre partiellement cristallines des poudres totalement amorphes par un séjour prolongé dans un plasma d'argon

_ la durée du séjour, plus que la valeur choisie de la puissance pour effectuer ce post-traitement, joue un rôle prédominant dans le changement de la morphologie des poudres.

VII.3 Conclusion

L'objectif était de tester les possibilités offertes par les plasmas pour synthétiser des nanomatériaux de type $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$. Nous avons fixé deux protocoles de formation des poudres qui mènent à des particules différentes en terme de cristallinité et de taille. Outre la caractérisation des poudres à l'aide des analyses par XPS, spectroscopie infra-rouge par transformée de Fourier et microscopie électronique à balayage, nous nous sommes attachés à comprendre la chimie au sein du plasma.

L'analyse XPS a révélé qu'une des grosses difficultés est d'éviter la présence de groupes de type hydrocarbure dans les poudres tout en favorisant la création des liaisons Si-C. Ainsi, dans nos conditions de débits de gaz du procédé à étape unique, la stoechiométrie désirée et le rapport des densités $[\text{Si-C}] / [\text{CH}_x]_n$ le plus grand ont été obtenus pour une puissance affichée de 40 Watts. L'utilisation de puissances plus et moins élevées n'offre pas de meilleurs résultats. Par contre, la FTIR a mis en évidence une corrélation entre la puissance RF et la quantité d'hydrogène incorporée dans les poudres. Il est possible de diminuer le nombre d'atomes d'hydrogène plus proche voisins des atomes de silicium de 3 atomes à 2, voire 1 atome, en augmentant la puissance couplée au plasma. Enfin une puissance trop élevée accélère le phénomène de multi-génération de poudres, tout en favorisant la présence d'un ordre dans l'arrangement atomique des poudres.

L'utilisation d'un procédé à deux étapes comportant une phase préparatoire (mélange Ar/SiH_4) de synthèse de poudres de $a\text{-Si:H}$ de taille monodisperse et une seconde phase durant laquelle le méthane est ajouté pour faire croître un dépôt de $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$ sur les poudres pré-formées nous a permis d'obtenir des particules

calibrées. La puissance RF utilisée est alors de 20 W. Cette puissance n'est pas suffisante pour rendre les poudres cristallines durant le cycle de synthèse.

Par contre l'analyse par diffraction électronique de ces poudres, après un séjour prolongé dans un plasma d'argon, a mis en évidence l'apparition d'un ordre identique à celui présent dans les poudres synthétisées à 40 W et plus.

Nous voyons qu'il est possible d'obtenir une large gamme de matériaux en utilisant l'outil plasma.

L'analyse par spectroscopie d'émission a permis de constater que les plasmas poudreux sont très énergétiques. Cette caractéristique offre la possibilité de créer une multitude de radicaux, neutres et chargés, nécessaires aux dépôts et à la production de poudres. Le rôle important des métastables $1s_5$ de l'argon dans les processus de dissociation du silane et du méthane a également été mis en évidence.

Le caractère complexe des réactions se produisant dans les décharges rend l'analyse délicate. Un autre problème, de taille pour une utilisation industrielle, est la quantité de poudres générée. À titre d'exemple, dans nos conditions de travail, nous avons collecté 300 mg de poudres au cours de 24 heures de cycles plasma. Le rendement est donc faible et interdit toute production massive. L'utilisation de la voie plasma RF basse pression pour produire des poudres n'a donc de sens que si elle offre l'ajout d'une forte valeur ajoutée. La métallisation peut être cette plus-value.

VIII METALLISATION DES POUDRES

Nous présentons dans ce chapitre les résultats concernant la métallisation des poudres de SiC:H. L'objectif fixé est de recouvrir nos particules de palladium en évitant toute remise à l'air entre leur synthèse et la métallisation. Le phénomène de piégeage des poudres nous permet tout d'abord de les conserver dans un plasma d'argon à la fin de la phase de croissance. La métallisation est réalisée par la pulvérisation par bombardement ionique d'un filament de Pd polarisé négativement au sein du plasma. Les atomes de métal ainsi émis diffusent dans le réacteur. Les deux phénomènes de pertes du palladium sont l'adsorption sur les poudres et sur les parois du réacteur.

VIII.1 Modèle simplifié de diffusion du Pd

Nous avons cherché à fixer les ordres de grandeur du rendement de dépôt de Pd et du temps nécessaire pour effectuer une métallisation raisonnable des poudres à l'aide d'un modèle à une dimension (1D). Nous supposons une symétrie cylindrique selon l'axe du filament.

Dans l'hypothèse d'une densité spatiale homogène de poudres $n_{\text{poudres}} = 10^8$ cm^{-3} et d'un rayon moyen des poudres r_{poudres} de 70 nm, le taux de consommation du Pd par les poudres I_c est donné par :

$$dI_c = J dS_{\text{poudres}} \Rightarrow I_c = \int \frac{1}{4} n(r) v_{\text{Pd/Ar}} * n_{\text{poudres}} 4\pi (r_{\text{poudres}})^2 2\pi r dr$$

avec $n(r)$ la densité de Pd à la position r (exprimée en cm^{-3}), $v_{\text{Pd/Ar}}$ la vitesse de diffusion du Pd dans de l'Ar (exprimée en cm.s^{-1}) et J le flux total de Pd émis (exprimé en $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

Le profil de densité de Pd est obtenu en égalant les deux expressions suivantes :

$$\begin{cases} J * 2\pi r L = I_0 \\ J = -D \frac{\partial n(r)}{\partial r} \end{cases} \quad (1)$$

avec I_0 (exprimé en s^{-1}) le nombre d'atomes de Pd émis par le filament, supposé constant dans l'hypothèse de la conservation du courant de Pd, L (5 cm) la longueur du filament émetteur et D le coefficient du diffusion du Pd dans de l'argon (exprimé en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

Nous obtenons :

$$\frac{I_0}{2\pi r L} = -D \frac{\partial n(r)}{\partial r} \Rightarrow n(r) = n(r_0) - 5.10^{10} \text{Ln}\left(\frac{r}{r_0}\right)$$

Le coefficient de diffusion D ainsi que $v_{Pd/Ar}$ sont calculés à partir de expressions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} D = \frac{1}{3} \lambda_{Pd}^{Ar} v_{Pd/Ar} \approx 3.10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\ v_{Pd/Ar} = \sqrt{(v_{Pd}^{Th})^2 + (v_{Ar}^{Th})^2} \approx 5.10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \\ v_i^{Th} = \sqrt{\frac{8kT_i}{\pi M_i}} \end{array} \right.$$

I_0 est obtenu à partir du courant d'ions collecté i (0,6 mA) par le filament, corrigé du taux de pulvérisation τ_p du Pd par des ions Ar^+ **[Chap]**. L'énergie des

ions est prise égale en moyenne à 300 eV :

$$I_0 = \frac{i}{q} \tau_p$$

soit $I_0 = 5.10^{15} \text{ s}^{-1}$.

Il reste à trouver une condition aux limites : nous prenons une densité de Pd nulle au niveau des parois soit $n(1,5 \text{ cm}) = 0 \text{ cm}^{-3}$ ce qui est justifié par le fort taux de collage du Pd sur les surfaces. Nous rappelons que la décharge à une hauteur de 3 cm et que le filament est placé à mi-hauteur.

Finalement, $n(r) = -5.10^{10} \ln\left(\frac{r}{1,5}\right)$ (cm⁻³) d'où :

$$I_c \cong 4,5.10^{13} \left(\left[\frac{r^2}{2} \right]_{0,5}^2 (0,5 + \ln 1,5) - \left[\frac{r^2}{2} \ln r \right]_{0,5}^2 \right) \approx 8.10^{13} \text{ s}^{-1}$$

La proportion de Pd consommée sur les poudres est faible, si nous comparons I_c à I_0 (5.10^{15} s^{-1}) : le modèle prédit une consommation de seulement 1.5 % du flux total de palladium émis.

Dans ces conditions, le temps nécessaire pour déposer l'équivalent d'une monocouche, c'est à dire $10^{14} \cdot S_{\text{poudres}}$ atomes de Pd, à la surface des poudres est de : $3.10^{15} / 8.10^{13} = 38 \text{ s}$.

Ce calcul nous indique qu'il faudra au moins plusieurs dizaines de secondes pour espérer déposer du métal en quantité détectable à la surface des poudres.

VIII.2 Dispositif expérimental de métallisation

Les premiers essais de métallisation ont été effectués avec un filament de Pd de diamètre 0,5 mm et une longueur de 50 mm restant fixé dans la décharge. Le filament se recouvre alors très vite d'un dépôt durant la synthèse des poudres, empêchant par la suite toute pulvérisation du métal. Un deuxième montage permettant d'introduire ou retirer le même filament dans la décharge grâce à un passage étanche a été mis au point. Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 77 :

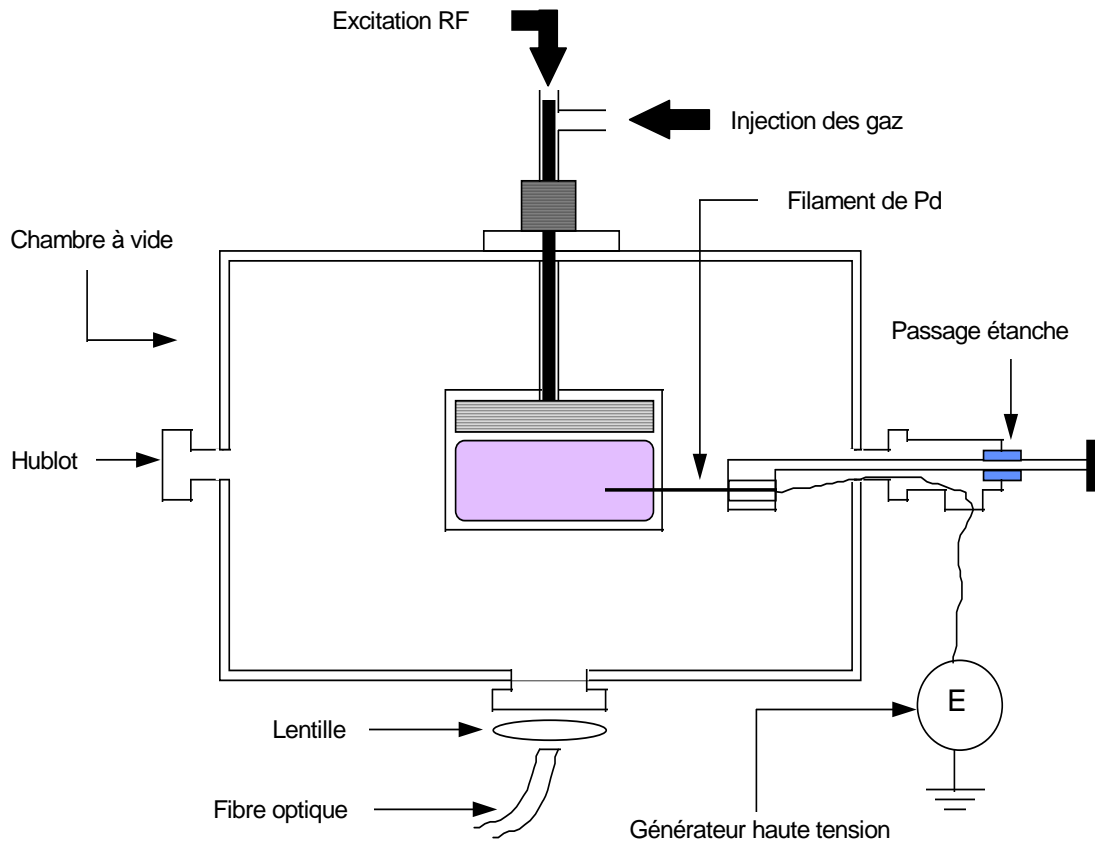


Figure 77 : principe du montage pour métalliser les poudres

Avant de métalliser poudres à l'aide de ce dispositif, nous avons étudié les caractéristiques de la pulvérisation. Nous nous sommes placés dans le cas simplifié d'un plasma d'argon pur (débit de 36 sccm) à une puissance affichée de 20 W, sans poudres. Dans ces conditions, la densité électronique est de 10^9 cm^{-3} , la température électronique est de 3 eV et la densité des neutres d'Ar est de $4.10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

VIII.3 Pulvérisation du palladium

Afin d'estimer le flux d'ions bombardant le filament, le courant I collecté par le filament a été mesuré en fonction de la tension de polarisation V . Comme le montre la figure 78, la courbe obtenue a l'allure d'une caractéristique de sonde de Langmuir.

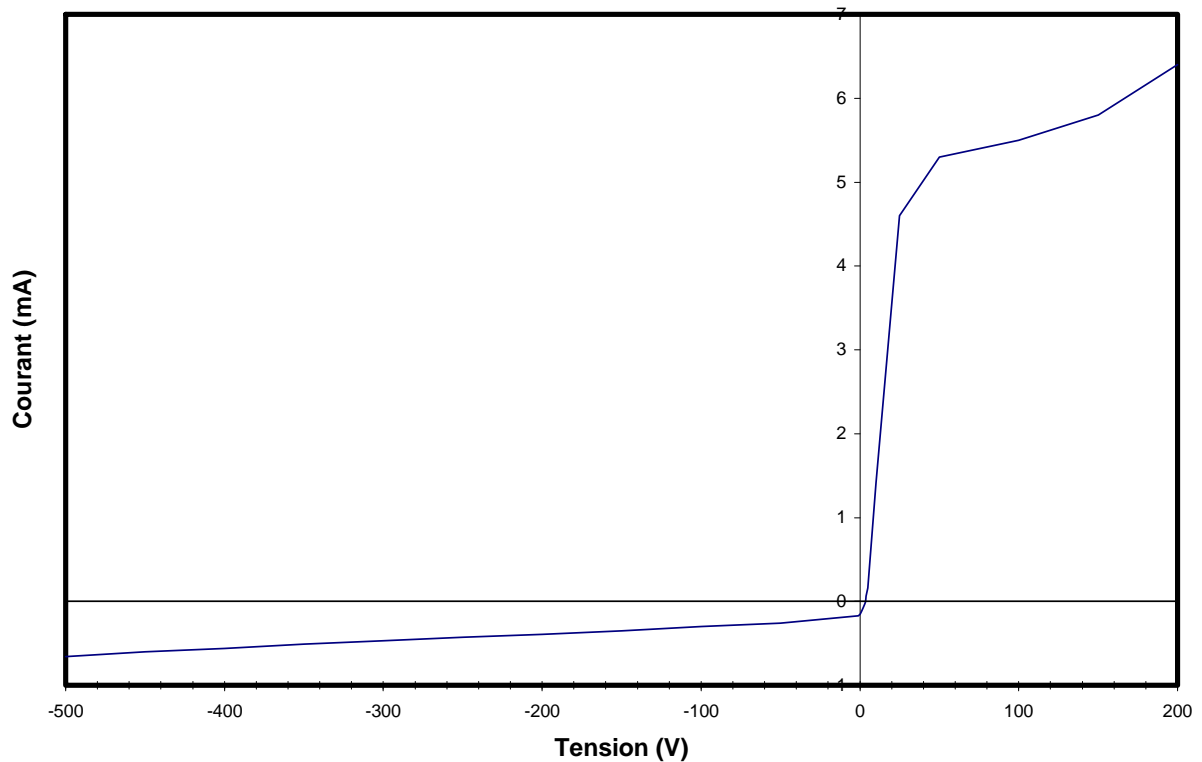


Figure 78 : caractéristique courant-tension du filament de Pd

La zone de travail dans laquelle nous nous placerons lors de la métallisation est la région du courant ionique à savoir celle des tensions comprises entre -100 V et -500 V.

Cette mesure de courant nous permet d'estimer le flux de Pd émis. Pour cela il faut connaître l'énergie des ions bombardant le filament. Le seuil de pulvérisation du Pd par bombardement d'ions Ar^+ est de 20 eV [Chap] et l'énergie des ions arrivant sur le filament dépend à la fois de la différence de potentiel dans la gaine du filament et du nombre de collisions qu'ils y subissent. Pour estimer la perte d'énergie

des ions il est donc nécessaire de comparer le libre parcours moyen d'un ion d'Ar dans un nuage de neutres d'Ar, λ_{Ar^+} , à l'épaisseur de gaine, e_{gaine} , autour du filament.

La formule suivante est utilisée :
$$\lambda_{Ar^+} = (n(Ar)\sigma(Ar))^{-1} \quad (\text{cm})$$

avec $n(Ar)$ la densité de neutres Ar, $\sigma(Ar)$ la section efficace de collision ion-neutre d'Ar (égale à $2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$).

L'ordre de grandeur de l'épaisseur de la gaine autour du filament est délicat à estimer. En effet, nous sommes dans le cas où la sonde (i.e. le filament de palladium) présente un rayon nettement plus faible que la longueur de Debye

$\lambda_{De} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e q^2}}$ qui vaut quelques dixièmes de millimètres en l'absence de poudres et est de l'ordre du millimètre en présence de poudres. Deux valeurs extrêmes d'épaisseur de gaine peuvent être considérées : elle ne peut pas être inférieure à λ_{De} et est au plus égale à celle mesurée par diffusion laser sur les poudres repoussées par le filament de palladium (chapitre VI.5.2). Ceci donne :

$$0,1\text{mm} \leq e_{gaine} \leq 5\text{mm}$$

La comparaison de cet encadrement avec la valeur du libre parcours moyen λ_{Ar^+} égale à 2 mm montre que la gaine entourant le filament est collisionnelle.

Cependant l'estimation du libre parcours moyen ionique fait intervenir la section

efficace d'échange de charge entre Ar^+ et Ar par collision. Or cet échange s'accompagne de la production de neutres rapides susceptibles eux aussi de pulvériser le Pd. Notre calcul surestime donc l'effet des collisions. En conclusion nous pouvons considérer que les ions perdent peu d'énergie dans la gaine. Nous avons pris un taux de pulvérisation τ_p égal environ à 1,4 ce qui est la valeur donnée pour une énergie d'ions d'Ar de 300 eV **[Chap]**.

Le courant d'ions mesuré étant de - 0,6 mA pour une tension de - 500 V le flux émis d'ions Φ_{Ar^+} vaut $0,6 \cdot 10^{-3} / 1,6 \cdot 10^{19} = 3,75 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

Ce courant d'ions va donc pulvériser une quantité d'atomes de Pd égale à :

$$\Phi_{\text{Pd}} = \Phi_{\text{Ar}^+} \tau_p \quad \text{soit} \quad \Phi_{\text{Pd}} \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}.$$

Pour comparaison, le flux d'Ar est de $1,6 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1}$: les atomes de palladium ne sont pas en quantité suffisante pour perturber la décharge.

Un paramètre supplémentaire à connaître est l'expansion du nuage de Pd dans la décharge. En effet, elle va jouer un rôle déterminant sur l'homogénéité de la métallisation des poudres. Les mesures de spectroscopie d'émission que nous présentons dans la partie suivante apportent des éléments importants sur ce sujet.

VIII.4 Spectroscopie d'émission

i) Montage expérimental

Un hublot en quartz monté sur le fond de la chambre à vide nous a permis d'effectuer des mesures de spectroscopie d'émission résolue spatialement dans le plan horizontal (XY). Une lentille en quartz d'une distance focale de 50 mm et d'un diamètre de 50 mm, est utilisée pour obtenir une image de la décharge et une fibre optique peut être déplacée à l'aide d'une platine micro-contrôle dans le plan image afin de balayer la totalité de l'image. Les mesures effectuées à l'aide ce montage donnent une vision de la répartition à l'équilibre des atomes de Pd dans le plan (XY), à une hauteur Z fixe.

La fibre utilisée est en fait un ensemble de fibres de 90 μm disposées dans une gaine de 2 mm de diamètre : le fort taux de remplissage de cette gaine nous permet de considérer ce système comme une seule fibre. Le diamètre (2 mm) de celle-ci est le facteur limitant de la résolution spatiale dans notre cas. En effet, la fibre va collecter la lumière sur toute sa section et délimitera ainsi la taille de la plus petite surface du plan image qu'elle sonde. Le grossissement G_t du système est obtenu en calculant le rapport du diamètre de l'image de la décharge et de sa taille réelle à savoir 13,5 cm. La valeur obtenue est de 0,4. Ainsi la résolution que nous offre ce montage au niveau de la décharge dans le plan horizontal est de $2 \text{ mm} / 0,4 = 5 \text{ mm}$: la lumière collectée par la fibre provient donc à chaque mesure d'une circulaire de 5 mm de diamètre.

Nous avons également effectué des mesures de spectroscopie d'émission par le hublot latéral se trouvant dans l'axe du filament. Un système de lentille, remplaçant le hublot et sur lequel l'embout de la fibre vient se visser (fourni par le constructeur) est alors utilisé.

Dans tous les cas le spectromètre SOFIE décrit dans le chapitre V, partie V.1.1 a été utilisé.

L'ensemble des mesures de spectroscopie d'émission sera effectué dans des conditions de décharge constantes, en l'absence de poudres. Le débit d'argon est de 36 sccm et la puissance affichée est de 20 W.

La figure 79 montre la disposition du filament de Pd dans la décharge et définit le repère XY utilisé pour représenter les variations spatiales d'intensité de raies. L'extrémité libre du filament de Pd est proche du centre de la décharge :

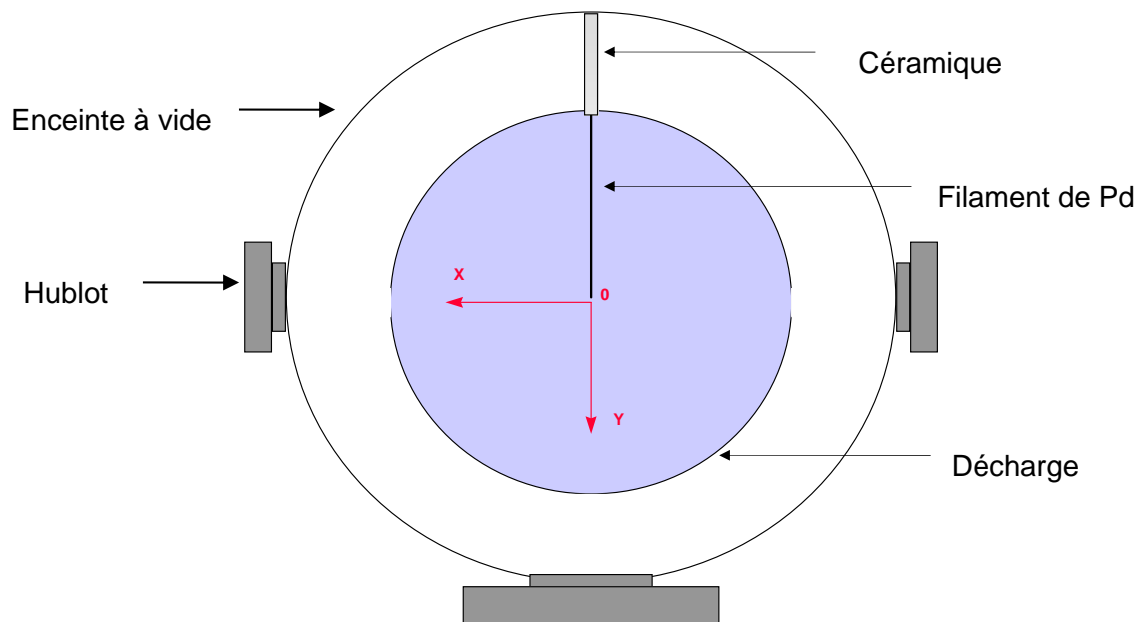


Figure 79 : repère définissant les valeurs XY des données de spectroscopie d'émission résolue spatialement

ii) Mise en évidence par spectroscopie d'émission du Pd pulvérisé

Nous présentons sur la figure 80 un spectre typique, mettant en évidence l'émission de Pd lorsque la polarisation est appliquée au filament. Le spectre a été obtenu en positionnant la fibre de manière à voir la zone de coordonnées $X = 0$ cm et $Y = -2$ cm dans la décharge. Un décalage constant, de 0,7 nm, est à prendre en compte dans la gamme de longueurs d'onde balayée pour pouvoir identifier les raies. La tension de polarisation du filament est de - 470 V.

Les différentes raies du Pd sont visibles ainsi que quelques-unes dues à des impuretés. Ces dernières peuvent provenir de la céramique utilisée pour maintenir le filament à la canne qui permet de le manipuler, ou bien encore d'impuretés présentes dans le filament lui-même. Leur présence est localisée au voisinage du filament.

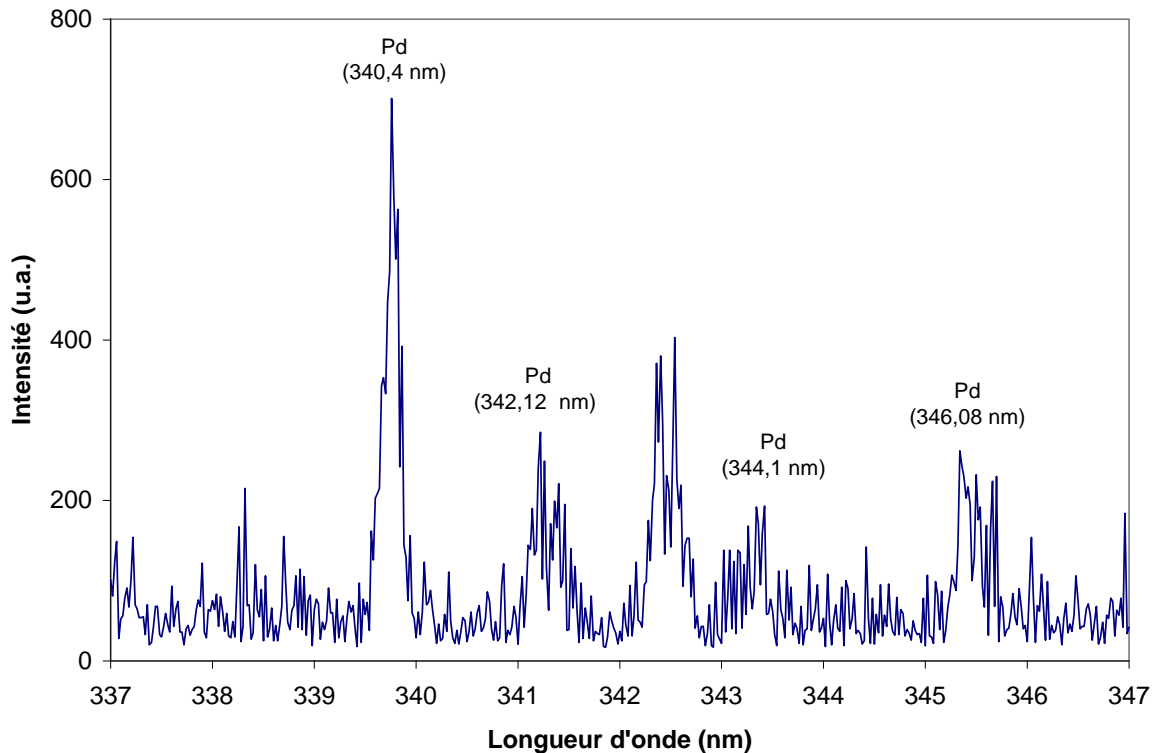


Figure 80 : spectre d'émission de Pd

Nous nous sommes fixés par la suite sur la raie la plus intense de palladium (de longueur d'onde 340,4 nm) pour étudier l'émission de Pd.

iii) Influence de la tension de polarisation du filament sur la raie 340,4 nm de Pd

L'évolution de l'intensité de la raie 340,4 nm ainsi que les valeurs correspondantes du flux de Pd émis sont reportées ci-dessous en fonction de la tension appliquée au filament. Nous nous sommes servi de la caractéristique courant-tension présentée précédemment pour calculer le flux de métal émis. Les mesures spectroscopiques ont été effectuées à travers l'entrée latérale du réacteur se trouvant dans l'axe du filament de Pd (axe Y).

La figure 81 montre clairement une augmentation de l'intensité de la raie quand la tension varie de - 100 V à - 530 V :

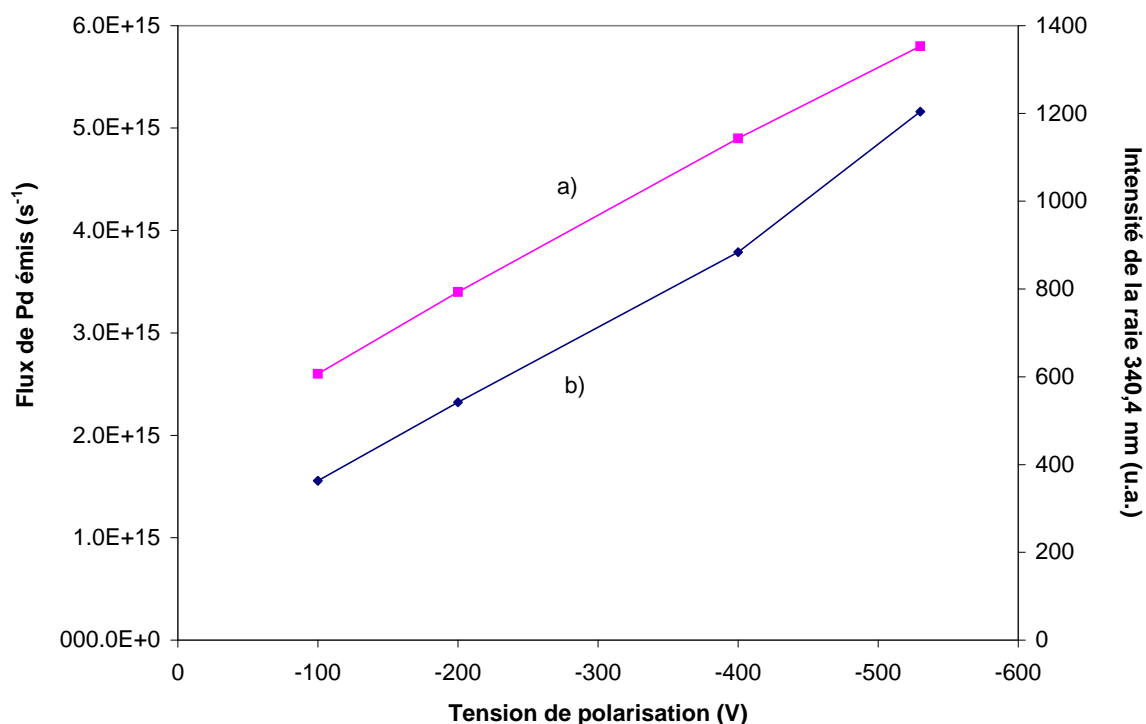


Figure 81 : a) flux d'atomes de Pd émis et b) intensité de la raie 340,4 nm en fonction de la tension de polarisation du filament

L'évolution similaire du flux de métal émis et de l'intensité de raie mesurée dans l'axe du filament prouve que cette dernière est directement proportionnelle à l'émission d'atomes.

iv) Répartition du nuage de Pd dans la décharge

Une image de la distribution spatiale des atomes de palladium pulvérisés du filament a été obtenue grâce au suivi de l'intensité de la raie d'émission 340,4 nm du

Pd. L'observation a été effectuée sous la décharge. L'intensité, mesurée à différentes positions dans le plan (XY), est reportée sur la figure 82 :

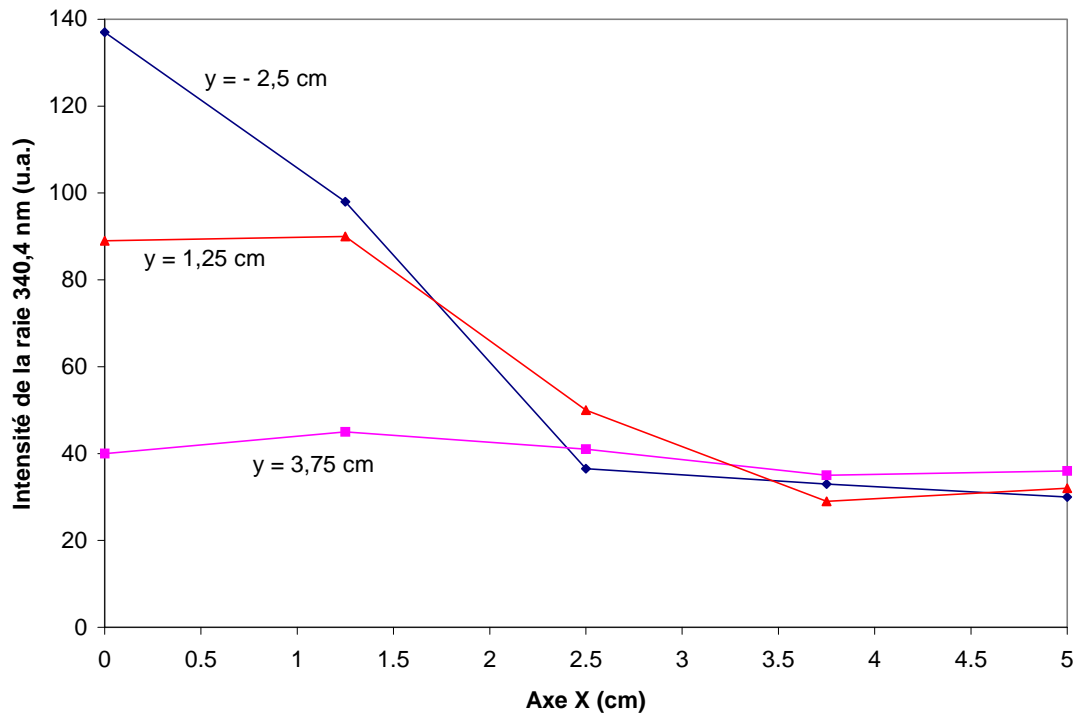


Figure 82 : intensité de la raie 340,4 nm de Pd à différentes positions de la décharge

Nous pouvons constater que la densité de Pd décroît à partir du filament émetteur sur une distance typique d'environ 1,5-2 cm selon l'axe X. D'autre part une diffusion des atomes métalliques existe selon l'axe Y mais semble avoir une distance caractéristique plus courte, l'intensité étant plus faible dès 1,25 cm.

Ces mesures montrent que la vapeur de Pd est présente dans un espace confiné autour du filament. Ceci peut être un facteur limitant pour une métallisation homogène des poudres dans l'ensemble du volume de la décharge.

VIII.5 Traitement des poudres

Pour espérer déposer du Pd en quantité sensible sur l'ensemble des poudres, nous avons choisi une durée de métallisation de l'ordre de 50 s. Les différentes étapes du procédé plasma pour fabriquer puis métalliser les poudres sont résumées sur la figure 83 :

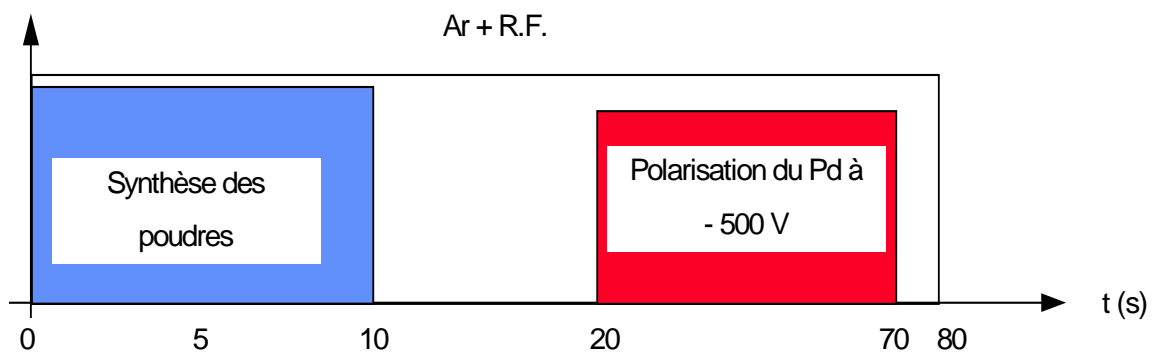


Figure 83 : protocole de métallisation des poudres

Notre choix du cycle de synthèse des poudres s'est porté sur le procédé à deux étapes (chapitre VII, paragraphe VII.2) afin de travailler avec des particules de tailles homogènes. Le délai de 10 s entre la fin de la synthèse des poudres et l'introduction du filament est nécessaire pour d'éviter tout dépôt sur le filament. Les temps de résidence du silane et du méthane sont tels que les poudres continuent d'évoluer après arrêt des gaz réactifs comme nous l'avons déjà constaté précédemment (chapitre VII.2) pendant quelques secondes. Il faut donc s'attendre à avoir des caractéristiques en termes de taille et de composition de surface différentes de celles des poudres non post-traitées.

VIII.5 1 Analyse des poudres métallisées

i) XPS

L'analyse par XPS des poudres montre que le palladium émis se dépose bien en partie sur celles-ci, les pics Pd($3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$) étant nettement apparents [Wag].

Une grande quantité d'oxygène est également décelée. Un spectre d'émission d'un plasma poudreux (puissance affichée de 20 W), en présence du filament de Pd polarisé à - 400 V, effectué à travers le hublot latéral (figure 84) dans l'axe du filament de Pd, a mis en évidence une entrée d'air.

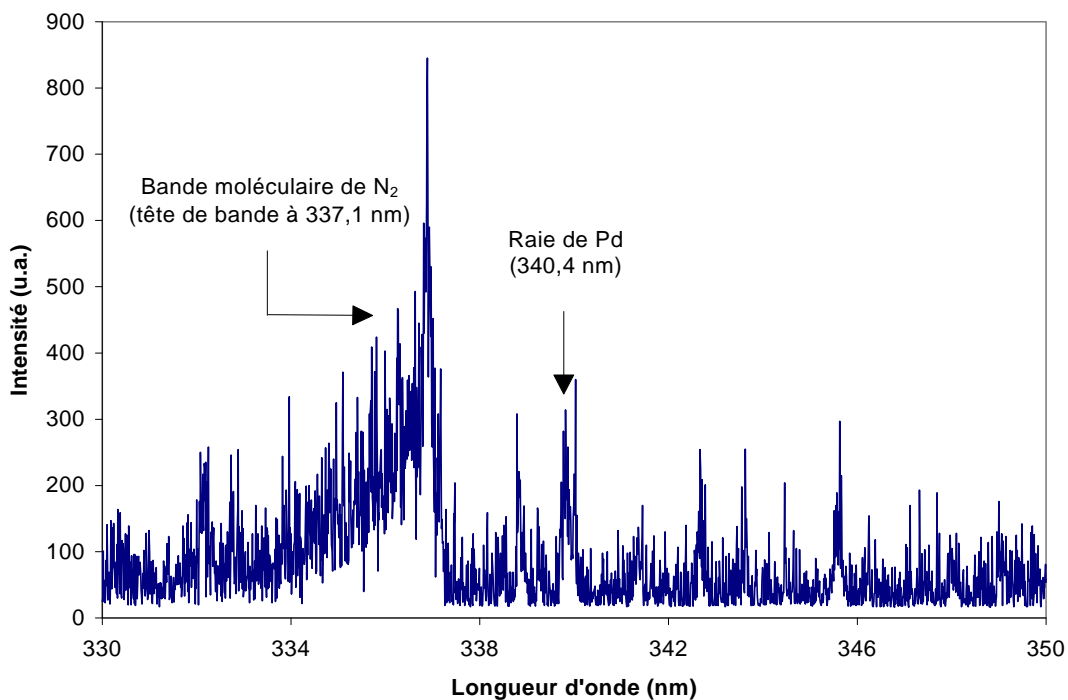


Figure 84 : mise en évidence d'une entrée d'air dans la décharge par spectroscopie d'émission

En effet la présence d'une bande moléculaire d'azote est visible dans la région spectrale 334 nm-338 nm.

La fuite a été localisée au niveau du passage étanche permettant d'introduire et retirer le filament de Pd dans la décharge. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps d'améliorer le système.

Les spectres obtenus dans les différents domaines en énergie nous intéressant sont reportés sur les figures 85, 86, 87 et 88.

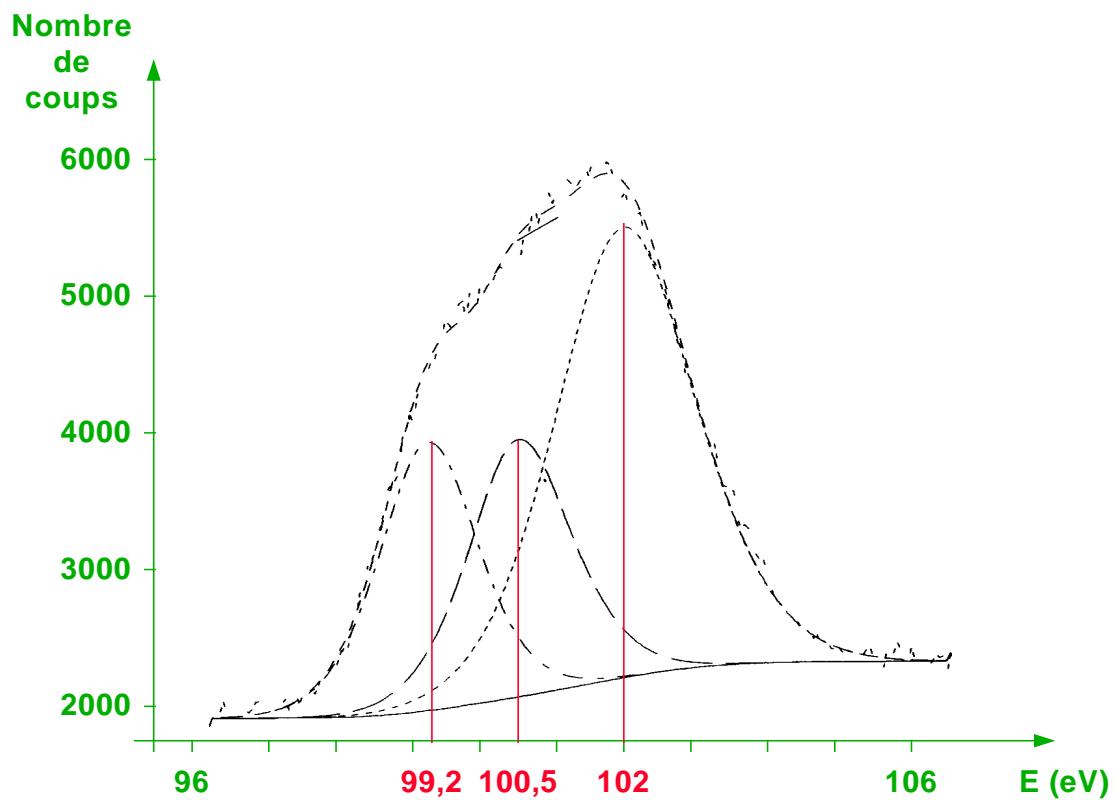


Figure 85 : décomposition du pic Si(2p)

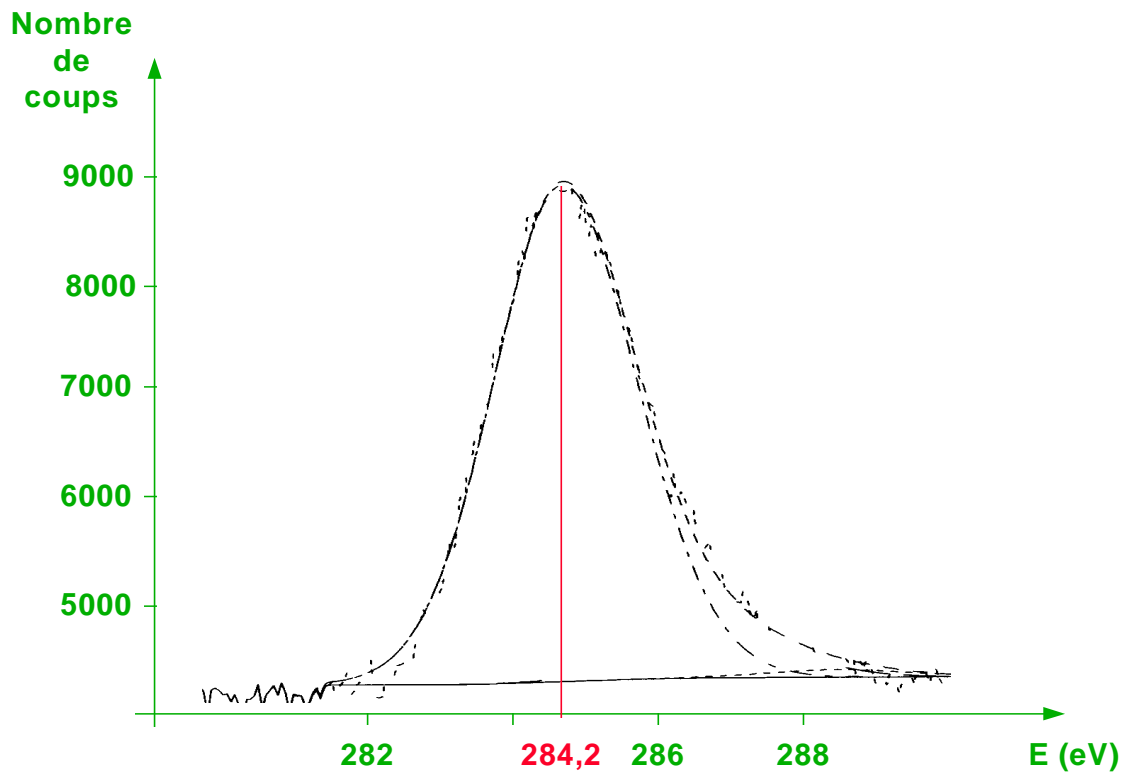


Figure 86 : pic C(1s)

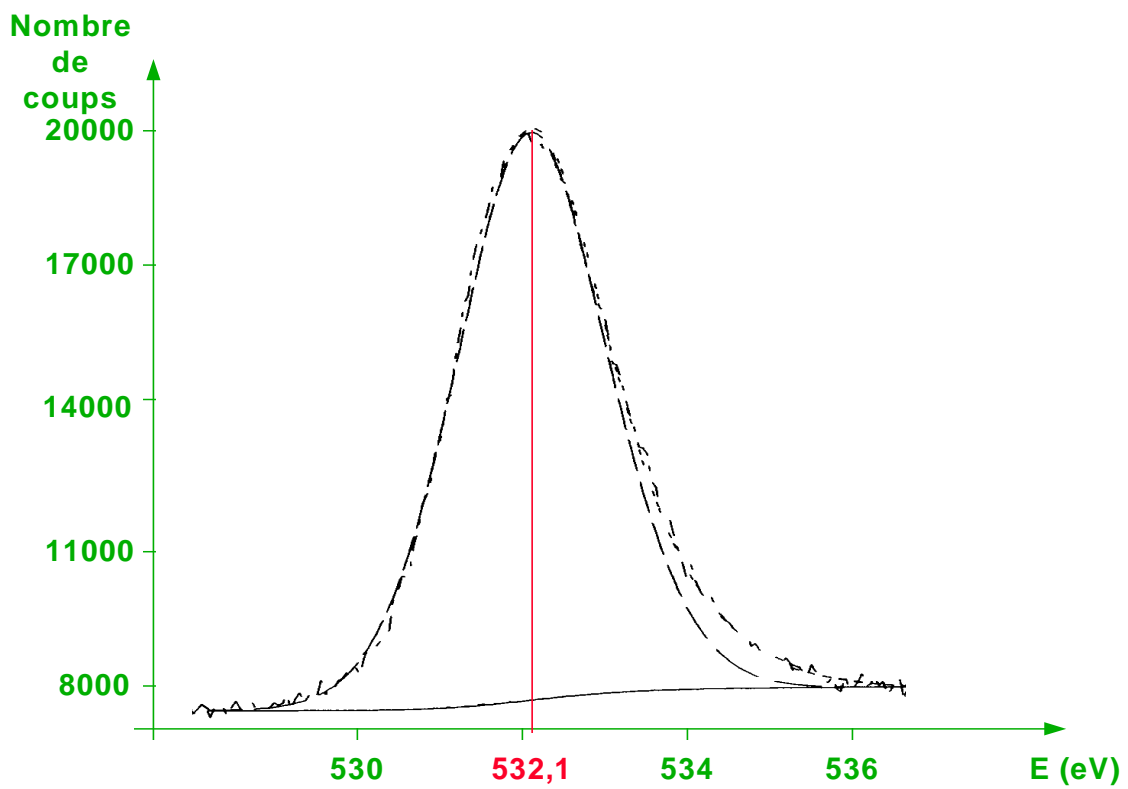


Figure 87 : pic O(1s)

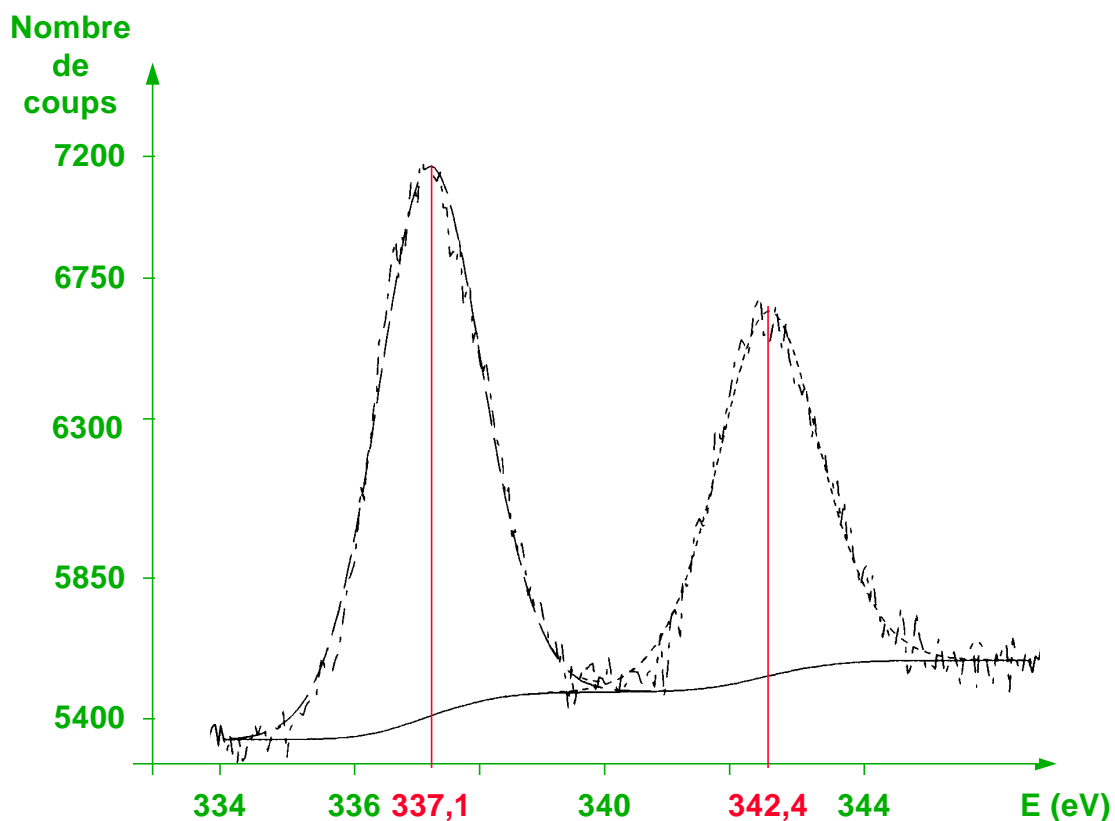


Figure 88 : pics Pd(3d_{3/2} ; 5/2)

Les résultats de l'analyse par XPS sont résumés dans le tableau n° 17.

L'énergie de référence choisie est celle du Si⁰ à 99,2 eV :

	Position des pics (eV)	Concentration relative [A]/{[Si]+[C]}	liaison correspondante
O(1s)	532,1	37 %	O-Si, HO-Si, O-[CH] _n
Pd(3d_{3/2})	342,4	1 %	Pd
Pd(3d_{5/2})	337,1	1 %	Pd
C(1s)	284,2	39 %	C-Si, C-C, C-H
Si(2p)	102	33 %	Si-O, Si-OH, SiC(O)
	100,5	14 %	Si-C
	99,2	14 %	Si-Si

tableau n°17 : résultats de l'analyse par XPS des poudres métallisées

La concentration relative de carbone est plus importante qu'à la surface des poudres non métallisées recueillies à la fin de la phase de synthèse. La densité de liaisons Si-O a également augmentée, au détriment des liaisons Si-C. Par contre le rapport [O]/[Si] est constant. Il semble qu'un réarrangement des atomes a lieu, au moins en surface.

Les positions des pics dûs aux électrons des couches $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ du palladium sont très intéressantes : l'énergie les séparant (5,3 eV) est égale à celle donnée dans le cas de Pd pur (5,25 eV) **[Wag]**. Ceci prouve que le métal déposé n'est pas oxydé.

La position absolue du pic Pd($3d_{5/2}$) à 337,7 eV est décalée de 1,5 eV vers les hautes énergies par rapport à la position mesurée dans le cas de Pd massif. Des travaux [ref] ont montré une corrélation entre un tel décalage vers les hautes énergies et une morphologie du dépôt sous forme d'agrégats : des décalages de 0,9-1 eV ont été mesurés dans le cas d'agrégats de taille égale à 1-3 nm. De plus la largeur à mi-hauteur du pic Pd($3d_{5/2}$) égale à 1,25 eV pour le Pd métallique, est de 2 eV dans notre cas ce qui confirme une petite taille des îlots de Pd **[Ber]**.

Les atomes métalliques créent aléatoirement au tout début de la métallisation des sites de nucléation et les atomes suivants ont tendance à diffuser à la surface des poudres pour rejoindre ces sites. La grande porosité des poudres s'accompagne d'une rugosité importante et la longueur de diffusion d'un atome à la surface doit être très courte. Cela doit à priori favoriser la création d'une forte densité de sites d'encrage.

ii) MET

Le cliché MET suivant (figure 89) montre deux particules collectées en fin de phase de métallisation. Elles présentent très distinctement des taches noires à leur surface. Celles-ci n'existent pas sur les poudres avant la phase de métallisation ni sur celles traitées thermiquement par plasma. L'analyse par 'Energy Dispersive X-ray spectroscopy' (EDX) disponible sur le microscope électronique à transmission a confirmé qu'il s'agit d'agrégats de Pd.

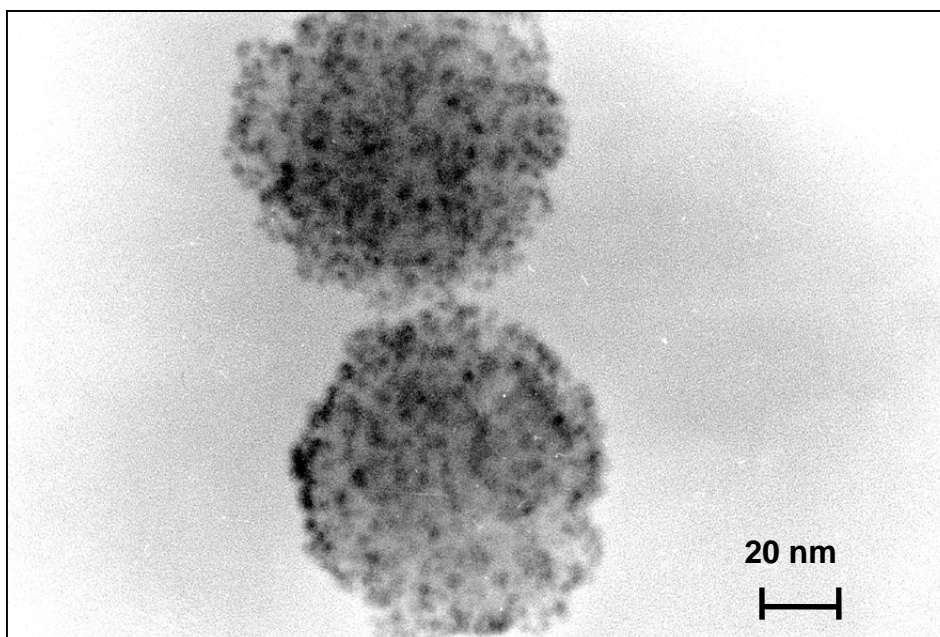


Figure 89 : cliché de poudres métallisées (pris à l'I.R.C. Lyon)

L'estimation de la taille des agrégats donne une valeur inférieure à 5 nm, la mesure étant rendue difficile par la taille elle-même. Ceci est en accord avec le déplacement en énergie des pics de Pd observé sur le spectre XPS.

Un autre résultat des observations effectuées en microscopie est l'inhomogénéité de la métallisation des poudres recueillies sur une même grille : certaines présentent une quantité importante de Pd à leur surface et d'autres en sont totalement dépourvues.

Enfin des poudres ont été collectées à deux positions distinctes le long de l'axe du filament (axe Y) :

- a) à l'aplomb de la source de Pd ($X = 0$ cm et $Y \approx -5$ cm)
- b) à l'opposé de celle-ci ($X = 0$ cm et $Y \approx +5$ cm)

afin de détecter d'éventuelles différences de taille et de quantité de Pd en surface.

La couverture moyenne en Pd semble identique, une estimation quantitative restant néanmoins difficile. Ce résultat signifie que les poudres peuvent migrer dans la décharge ce qui augmente leur chance d'être métallisées. Ceci peut expliquer le caractère aléatoire de la couverture des poudres recueillies sur une même grille. Deux histogrammes de tailles des poudres collectées aux deux positions sont présentés sur la figure 90 :

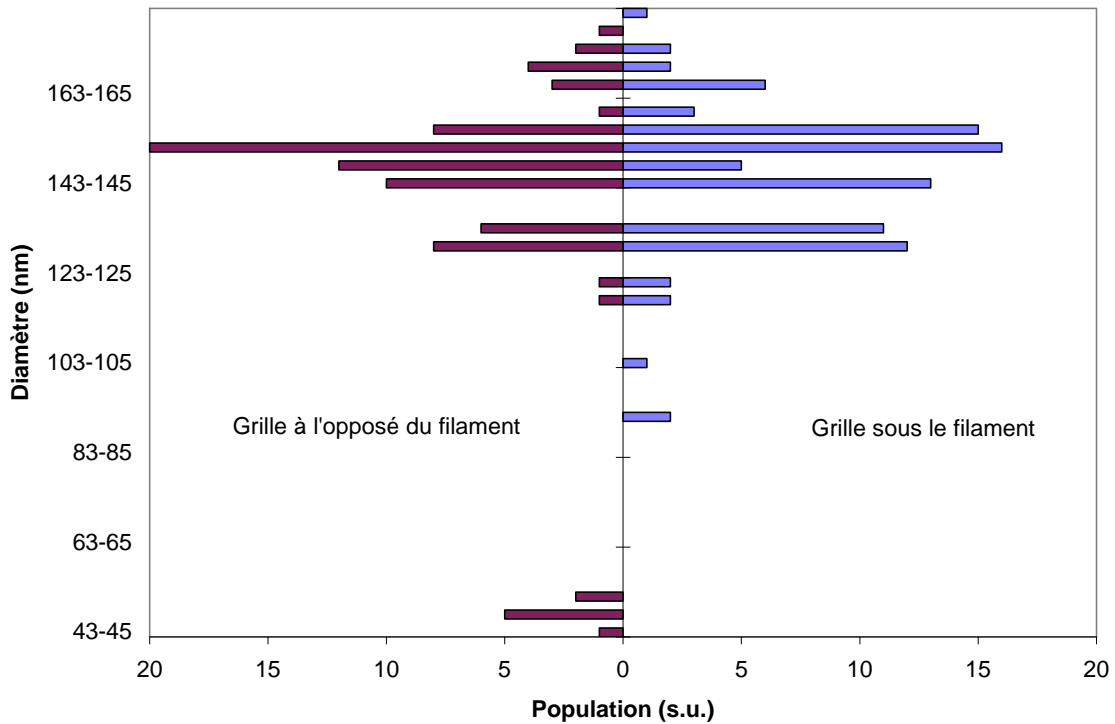


Figure 90 :statistique de taille des poudres métallisées

Les statistiques de taille sont comparables. Le diamètre moyen des poudres et l'écart type de la distribution de tailles des poudres métallisées sont résumés dans le tableau n° 18. Les caractéristiques des poudres synthétisées selon le même cycle mais recueillies :

a) juste après leur formation

b) après un post-traitement de 110 s dans un plasma d'Ar pur avec une puissance affichée de 20 W, consécutif à leur synthèse

sont également reportées, pour comparaison :

	poudres sans post-traitement	poudres métallisées	poudres gardées dans un plasma
temps de séjour	10	10 + 60	10 + 110

dans le plasma (s)			
diamètre moyen (nm)	80	142	111
écart type (nm)	5	14	7

tableau n°18 : caractéristiques des poudres post-traitées

Nous pouvons constater que les poudres métallisées présentent la répartition de taille la plus large ainsi que le diamètre moyen le plus important.

Les changements intervenus entre la fin de la synthèse et la métallisation sont corrélés au temps de résidence des poudres dans le plasma : la quantité de radicaux présents dans la décharge plusieurs secondes après l'arrêt des gaz réactifs semble permettre une croissance importante des poudres. D'autre part la dispersion de taille, bien qu'augmentant, reste faible. Elle est due à l'apparition de particules de petites tailles, déjà évoquées précédemment et qui correspond à un phénomène de nouvelle génération de poudres.

La taille moyenne des poudres après un séjour de 110 s dans un plasma d'Ar est plus faible que dans le cas des poudres métallisées. Ceci peut s'expliquer par :

a) une désorption de radicaux ou atomes faiblement liés en surface sous l'effet du chauffage par recombinaison électron-ion à la surface des poudres et par collisions avec les métastables $1s_5$ de l'Ar, ce qui fait 'maigrir' les poudres.

b) une éjection dans le temps des plus grosses poudres hors du plasma.

En résumé, l'analyse par microscopie électronique a montré que :

_ du métal est déposé aléatoirement à la surface des poudres ce qui entraîne des inégalités de couverture

_ aucune corrélation entre d'une part les différences de tailles et de taux de couverture en métal des poudres et d'autre part l'endroit où elles sont collectées n'a été constatée

La quantité de Pd déposée sur les poudres étant faible, l'analyse par diffraction électronique n'a pas pu mettre en évidence la présence de métal.

Par contre une analyse EDX a révélé la présence de palladium. La concentration relative de métal par rapport à celle du silicium est de 5 % dans le cas d'une poudre fortement recouverte : cette valeur constitue un maximum de dépôt pour notre méthode de métallisation.

VIII.5.2 Cause de l'inégalité du taux de couverture des poudres

La spectroscopie d'émission a montré que la vapeur de Pd est confinée dans une enveloppe cylindrique autour du filament, dans un rayon d'environ 1,5 cm. Ceci

diminue les chances de déposer du métal sur les poudres se trouvant en bordure de décharge.

Un autre phénomène qui peut s'avérer limitant est l'effet répulsif de la tension du filament sur les poudres. Nous avons utilisé la diffusion LASER pour mettre en évidence ce phénomène :

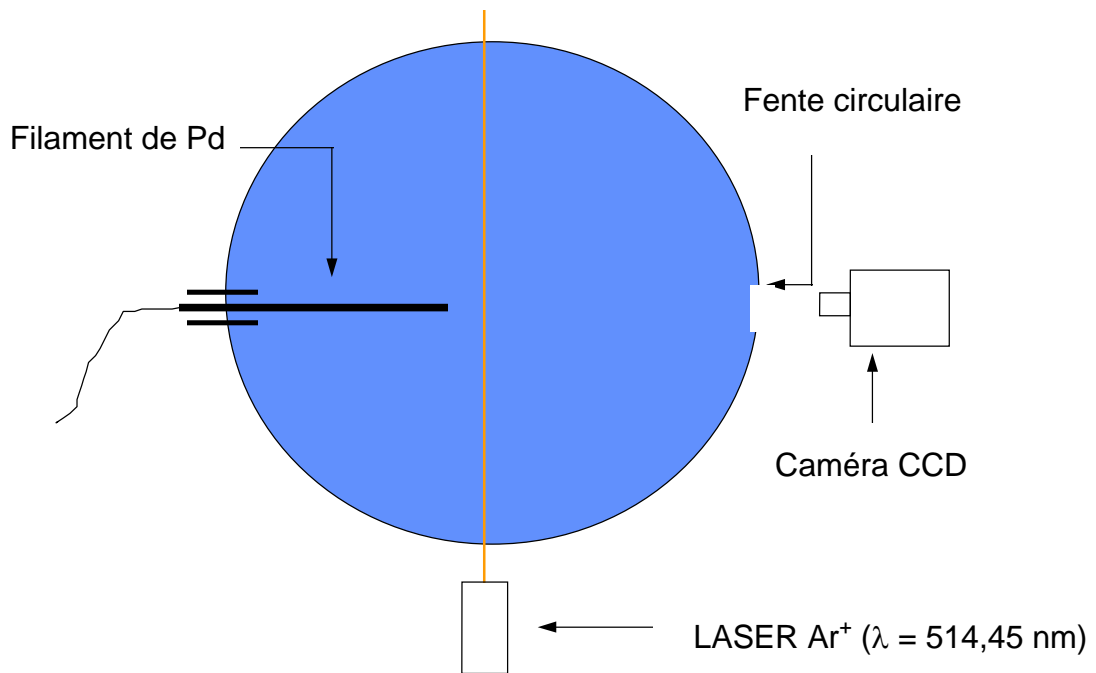


Figure 91 : montage de diffusion LASER

Le signal diffusé d'un faisceau LASER a permis de suivre le mouvement des poudres en présence du filament porté à une tension négative. La photo suivante (figure 92), obtenue à l'aide d'une caméra CCD, illustre la répulsion radiale qu'exerce le filament, polarisé à - 450 V, sur les poudres.

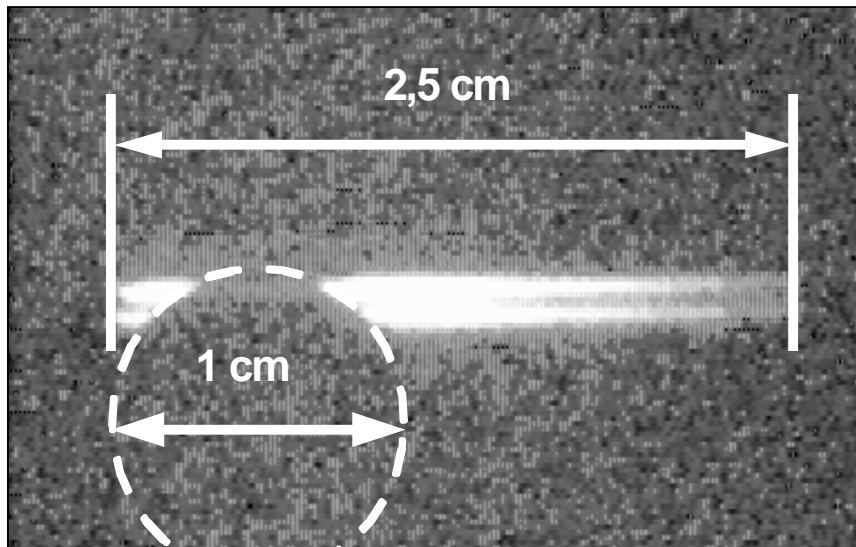


Figure 92 : diffusion laser sur les poudres de SiC:H piégées dans un plasma d'argon

Nous pouvons constater que les poudres sont absentes d'un périmètre de 1 cm autour du filament. Cette zone est par ailleurs l'endroit de plus forte concentration en Pd, compte tenu des résultats de mesures spectroscopiques. La densité de Pd décroissant en s'éloignant radialement du filament, les poudres ne sont soumises qu'à une faible quantité du Pd émis. De plus il est possible d'envisager un effet d'écrantage des poudres les plus éloignées du filament par celles plus proches de la source de Pd.

Enfin, en considérant le nombre d'images prises à la seconde par la caméra CCD (50 images.s^{-1}), nous avons pu majorer le temps de réaction des poudres à la force de répulsion due au filament : moins de 20 ms leur sont nécessaires pour atteindre une position d'équilibre. Par contre leur retour à la position initiale, à l'arrêt de la polarisation du filament, est légèrement plus long, de l'ordre de 30 ms. Cette différence est sans doute due à la présence du filament que nous nous contentons

de mettre à la masse, c'est à dire à un potentiel négatif par rapport au potentiel plasma. La gaine présente autour du filament à la masse est moins répulsive pour les espèces négatives que celle créée en présence d'une polarisation du filament à -450 V. Elle doit néanmoins être suffisamment répulsive pour ralentir les poudres dans leur mouvement de retour.

VIII.6 Simulation

VIII.6.1 Présentation de l'équation de diffusion et solution exacte

Un modèle de diffusion à trois dimensions des atomes de Pd a été développé dans le cas d'un plasma d'Ar pur non poudreux. Nous avons tenu compte de la force de poussée du flux d'argon selon l'axe Z, le système d'axes étant identique à celui employé durant les mesures de spectroscopie d'émission. Le flux de Pd émis s'écrit de la manière suivante suivant les trois axes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_X = n v_X = -D \frac{\partial n}{\partial X} \\ \Phi_Y = n v_Y = -D \frac{\partial n}{\partial Y} \\ \Phi_Z = n v_Z = -D \frac{\partial n}{\partial Z} - \sqrt{\frac{M_{Ar}}{M_{Pd}}} v_{Ar} n \end{array} \right. \quad (1)$$

avec n la densité d'atomes de Pd (en cm^{-3}), D le coefficient de diffusion du Pd dans Ar (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), $v_{X,Y,Z}$ les vitesses des atomes de Pd selon les trois axes et v_{Ar} la vitesse d'écoulement de l'argon (en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$).

Nous utilisons ensuite l'équation de la continuité :

$$\vec{\nabla} \cdot (n\vec{v}) + \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

qui traduit l'absence de perte des atomes métalliques en volume, ce qui est le cas dans un plasma non poudreux.

En reportant (1) dans (2), nous obtenons :

$$D[\Delta n] + \sqrt{\frac{M_{\text{Ar}}}{M_{\text{Pd}}}} v_{\text{Ar}} \left[\frac{\partial n}{\partial Z} \right] = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (3)$$

Enfin il faut tenir compte du terme source S que constitue le filament et du terme perte P dû aux parois du réacteur :

$$D[\Delta n] + \sqrt{\frac{M_{\text{Ar}}}{M_{\text{Pd}}}} v_{\text{Ar}} \left[\frac{\partial n}{\partial Z} \right] + (S - P) = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (4)$$

Les estimations des différentes constantes sont faites ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{l} D = \frac{1}{3} \lambda_{Pd}^{Ar} v_{Pd/Ar} \approx 5.10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\ v_{Pd/Ar} = \sqrt{(v_{Pd}^{Th})^2 + (v_{Ar}^{Th})^2} \approx 5.10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \text{ avec } v_i^{Th} = \sqrt{\frac{8kT_i}{\pi M_i}} \\ \lambda_{Pd}^{Ar} = \left(\sqrt{2} \pi (R_{Pd/Ar})^2 n^{totale} \right)^{-1} \approx 0,3 \text{ cm} \text{ avec } R_{Pd/Ar} = \frac{r_{Pd} + r_{Ar}}{2} \approx 1,4.10^{-8} \text{ cm} \\ \sqrt{\frac{M_{Ar}}{M_{Pd}}} v_{Ar} \approx 23 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \end{array} \right.$$

où D est le coefficient de diffusion du palladium dans l'argon, $v_{Pd/Ar}$ est la vitesse de diffusion du palladium dans l'argon, v_i^{Th} la vitesse thermique de l'espèce i , λ_{Pd}^{Ar} le libre parcours moyen d'un atome de palladium dans l'argon, $R_{Pd/Ar}$ le rayon de la sphère de collision entre un atome de Pd et un atome d'Ar, $\alpha = \sqrt{\frac{M_{Ar}}{M_{Pd}}} v_{Ar}$ la vitesse acquises par les atomes de Pd sous la poussée de l'argon, selon l'axe (OZ).

Le terme perte est introduit en utilisant une indicatrice qui décrit les frontières de la boîte à décharge : tous les atomes qui sortent de l'indicatrice ne peuvent revenir dans la décharge. Ils sont alors retranchés du nombre total d'atomes. Ceci constitue une première condition aux limites.

Le terme source est plus difficile à déterminer. En effet, nous connaissons le nombre d'atomes de Pd émis par unité de temps ($\Phi_{Pd} \approx 5.10^{15} \text{ s}^{-1}$) mais nous avons besoin d'un terme source S exprimé en $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ pour être cohérent avec la dimension de l'équation (5). Nous avons choisi de rapporter l'émission par unité de

temps du Pd au volume utile du filament (égal à environ 1.10^{-2} cm^3). Ce choix est guidé par la réponse à la question suivante : comment est perçue la zone du filament de Pd par un observateur situé dans le plasma ? L'observateur voit un flux constant d'atomes s'échappant d'un volume qui est celui du filament. Cela revient à considérer le volume du filament comme une zone de la décharge où la densité de Pd sous phase vapeur est constante.

Nous obtenons ainsi un terme source $S = 5.10^{17} \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Une indicatrice simulant les dimensions du filament est utilisée pour situer la source géométriquement dans la décharge. Ceci est la deuxième condition aux limites.

Le problème des équations aux dérivés partielles du type de l'équation (4) a été étudié par Feynman et Kac. Leurs travaux ont débouché sur l'écriture d'une forme stochastique de la solution. Ainsi, la densité d'atomes de Pd $n(\Theta, t)$ en (X, Y, Z) à l'instant t s'exprime comme une espérance mathématique **[Kar]** :

$$n(\Theta, t) = \mathbf{E} \left[\left\{ C(\Theta + v_t) e^{-\int_0^t P(\Theta + v_u) du} \right\} + \left\{ \int_0^t S(\Theta + v_s) e^{-\int_0^s P(\Theta + v_u) du} ds \right\} \right] \quad (5)$$

où v_t est défini comme $v_t = \sqrt{2D} B_t - (0; 0; \alpha t)$ B_t étant un processus Brownien décentré tridimensionnel et D le coefficient de diffusion du Pd dans l'argon. Le décentrage du mouvement Brownien est introduit pour prendre en compte la

poussée du flux d'argon selon l'axe (OZ). Nous rappelons qu'un processus Brownien est une séquence de variables aléatoires choisies dans une distribution Gaussienne.

La densité de Pd dans le plasma peut être considérée à chaque instant et en chaque point de la décharge comme la contribution de :

a) la diffusion $C(\Theta + v_s)$ des atomes émis durant le premier instant de pulvérisation du filament

b) la diffusion $S(\Theta + v_s)$ d'atomes émis par le filament de manière constante dans le temps.

Ces deux termes sources sont corrigés par un terme faisant intervenir le processus $P(\Theta + v_u)$ de disparition des atomes. Ce terme correctif correspond à la probabilité ω pour qu'une particule soumise à un mouvement Brownien soit encore en volume au moment t :

$$\omega = \exp \left\{ - \int_0^t P(\Theta + v_u) du \right\}.$$

Dans notre cas, $C(\Theta + v_s)$ et $S(\Theta + v_s)$ sont identiques. Compte tenu de ceci,

le terme $\int_0^t S(\Theta + v_s) e^{-\int_0^t P(\Theta + v_u) du}$ de l'équation de Feynman-Kac (équation (5)) sera prépondérant.

D'après la loi des grands nombres, l'espérance d'un processus Ψ agissant sur une variable aléatoire A vérifie :

$$E(\Psi(A)) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Psi(A^i) \quad \text{où } A^i \text{ sont des variables aléatoires}$$

indépendantes suivant la même loi que A .

VIII.6.2 Numérisation

Afin d'approcher numériquement $n(\Theta, t)$, nous choisissons une valeur de N suffisamment grande dans la formule suivante, pour pouvoir utiliser la loi des grands nombres :

$$n(\Theta, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C(\Theta + v_{t_i}^i) e^{-\int_0^t P(\Theta + v_u^i) du} + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int_0^t S(\Theta + v_t^i) e^{-\int_0^t P(\Theta + v_u^i) du}$$

où v_t^i sont des simulations indépendantes des processus quasi-Brownien.

La discrétisation des intégrales restantes se fait par l'utilisation des sommes de Riemann. Cette étape est difficile et hors de propos dans le contexte de ce travail. Aussi, nous ne la présentons pas.

VIII.6.3 Comparaison mesures-simulation

Nous n'avons pour seul élément de comparaison avec le modèle que les mesures obtenues par spectroscopie d'émission de la raie 340,4 nm de Pd. Les intensités de raie ne sont pas représentatives de la quantité réelle de Pd dans la zone de gaine du filament à cause la faible densité électronique. Il est néanmoins possible de comparer les lois de décroissance de la densité obtenue par simulation et de l'intensité de raie en dehors de cette zone, c'est à dire au-delà d'environ 1 cm du filament.

Nous avons regroupé sur une même figure (figure 93) l'évolution de l'intensité de la raie de Pd en fonction de la position d'observation selon l'axe X ainsi que les résultats de la simulation pour différentes valeur de la force de poussée de l'argon ($\alpha = 0 \text{ cm.s}^{-1}$: pas de poussée ; $\alpha = 100 \text{ cm.s}^{-1}$: la poussée est exagérée) selon l'axe Z. Nous rappelons que le cas réel de poussée correspond à $\alpha = 23 \text{ cm.s}^{-1}$. Les coordonnées (Y;Z) sont (0;0). Enfin les valeurs de densités obtenues à l'aide du modèle 1D décrit au début de ce chapitre sont également reportées.

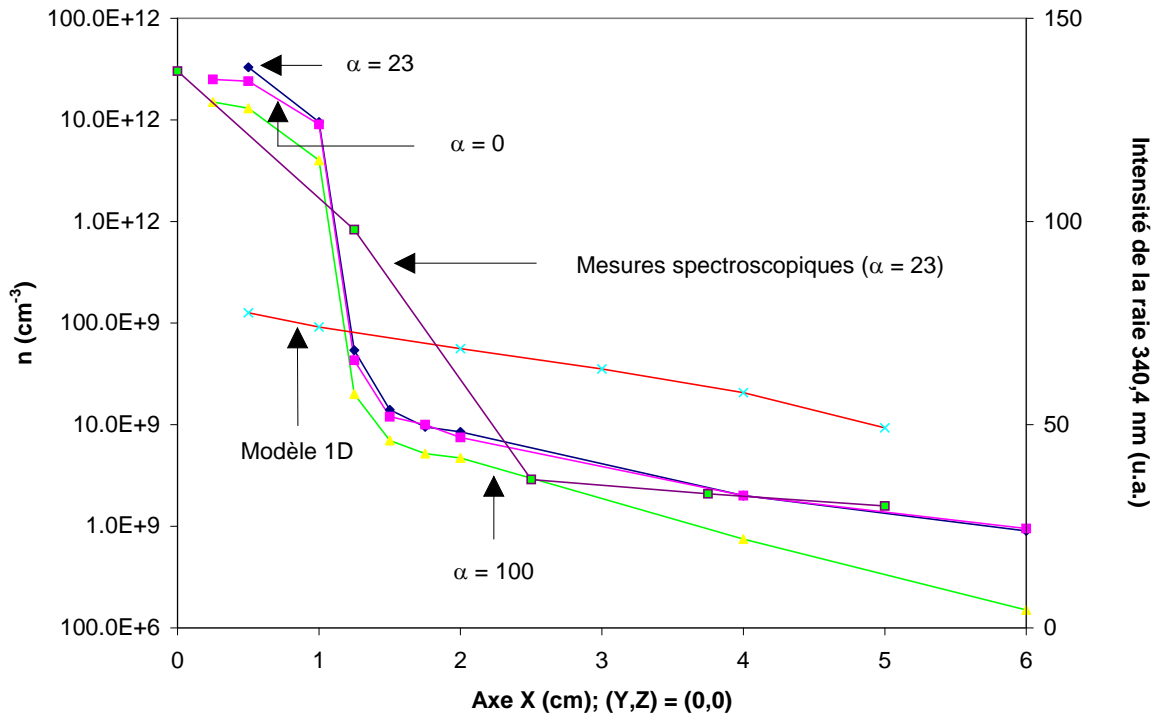


Figure 93 : densité de Pd et intensité de la raie 340,4 nm dans une décharge d'Ar, pour une puissance affichée de 20 W

La comparaison des lois de décroissance de la densité n_{Pd} simulée pour $\alpha = 23 \text{ cm.s}^{-1}$ et de l'intensité de raie I_{Pd} mesurée a permis de vérifier qu'elles sont toutes les deux de type exponentielle pour des valeurs de X hors de la zone de gaine. Le modèle 1D qui suit une loi logarithmique est donc trop simplifié.

D'autre part, la simulation met en évidence une diminution de trois ordres de grandeur de la densité de Pd sur une distance caractéristique de 1,5 cm selon l'axe X. Une diminution sensible de l'intensité de la raie 340,4 nm est également observée au-delà de 1,5-2 cm. Les mesures et la simulation sont donc en accord sur la distance caractéristique de diffusion du métal.

La prise en compte ou non de la force de poussée réaliste ($\alpha = 23 \text{ cm.s}^{-1}$) ne joue pas sur la répartition spatiale de Pd. Lorsque cette force est exagérée ($\alpha = 100 \text{ cm.s}^{-1}$) la densité est nettement plus faible en limite de décharge ($X=6 \text{ cm}$), où elle est diminuée d'un ordre de grandeur par rapport à la valeur trouvée en l'absence de force.

Les profils de densité (figure 94) selon l'axe (OX) présentent une différence de trois ordres de grandeur dans la zone de gaine du filament selon que le calcul est effectué pour $Z=0 \text{ cm}$ ou $Z=1,4 \text{ cm}$. La densité la plus forte est obtenue à la position la plus proche du filament. La force de poussée due à l'argon étant à priori négligeable, nous pouvons supposer un comportement symétrique dans les deux directions de l'axe (OZ).

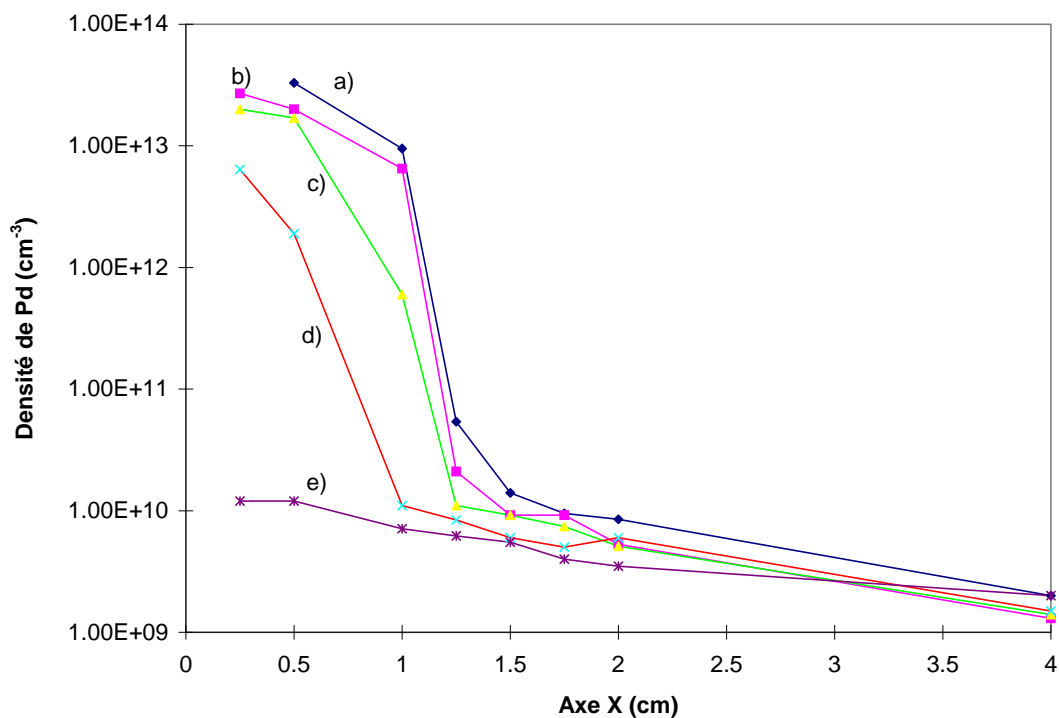


Figure 94 : Profil de densité du Pd à différentes positions selon l'axe vertical :

a) Z=0 cm ; b) Z=0,2 cm ; c) Z=0,6 cm ; d) Z=1 cm ; e) Z=1,4 cm

La comparaison simulation-mesures est satisfaisante d'un point de vue qualitatif. Nous n'avons cependant aucun moyen simple d'estimer expérimentalement la densité de Pd pour comparer à celle obtenue par le modèle. En effet, une grande partie de la zone de confinement du métal se confond avec la gaine du filament. Or la densité de Pd est inconnue. Il nous est donc impossible d'accéder expérimentalement à la densité de Pd à partir des mesures de spectroscopie d'émission, dans la région proche du filament. La densité de Pd calculée numériquement en X=0,75 cm vaut $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. C'est une valeur 100 fois plus faible que celle de la densité d'Ar ce qui semble raisonnable.

Le problème se pose différemment au-delà de la zone de gaine : il faut extraire du fond continu d'émission de l'argon les raies de Pd. Le modèle prédit une densité de l'ordre de 10^9 cm^{-3} ce qui représente 7 ordres de grandeur de moins que la densité d'argon. Dans l'hypothèse où cet ordre de grandeur est proche de la réalité, le suivi d'intensité de raies de Pd est impossible avec un spectromètre d'émission classique.

VIII.7 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons mis à jour les difficultés qu'offre une métallisation par voie plasma. Les problèmes importants d'homogénéisation de traitement et de rendement restent posés. La consommation d'atomes de Pd pour la

métallisation des poudres est directement liée à la taille et à la densité des poudres. De ce point de vue, le milieu plasma n'est peut-être pas idéal pour obtenir un rendement élevé de métallisation. En effet, la phase solide présente dans une décharge ne peut excéder une densité critique sous peine de voir le plasma s'éteindre. Il est cependant envisageable de confiner les poudres par effet électrostatique à un endroit précis de la décharge. Ceci permettrait d'augmenter localement la densité de poudres présentes et donc d'améliorer le rendement de couverture par palladium. Le filament de Pd lui-même pourrait servir à ce rassemblement des particules.

Enfin, il doit être possible d'améliorer la longueur de diffusion du Pd dans la décharge en jouant sur la pression total durant la phase de métallisation.

Comme nous pouvons le constater, beaucoup de possibilités restent à être explorées.

IX CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude était de montrer la faisabilité de la synthèse de poudres métallisées par voie plasma sans remise à l'air entre les différentes étapes. De ce point de vue, le but est atteint. Nous avons montré que le milieu plasma permet de produire des poudres qui, selon le protocole suivi, présentent des caractéristiques assez différentes les unes des autres. Ainsi, il est possible d'obtenir des particules de composition proche de celle désirée et possédant un début d'ordre dans l'arrangement des atomes les constituant.

Il est également possible de produire des poudres de diamètre calibré via un procédé à deux étapes. Les particules obtenues sont alors totalement amorphes mais un séjour prolongé dans un plasma d'argon pur, successif à la phase de synthèse, permet d'obtenir un caractère ordonné comparable à celui obtenu par le premier procédé. Le protocole à deux étapes a d'autre part montré la possibilité de faire croître des poudres multi-couches.

D'autre part, les essais de métallisation prouvent qu'un moyen simple tel que la pulvérisation d'un filament métallique polarisé permet de couvrir des poudres, ou tout autre objet, avec le métal de notre choix. Les problèmes à résoudre dans ce domaine sont plutôt technologiques : il faut trouver la configuration adéquate du réacteur et optimiser le procédé.

Le modèle numérique de diffusion du palladium dans la décharge que nous avons construit met en évidence une longueur caractéristique de diffusion en accord avec les mesures expérimentales. La densité de palladium calculée est de l'ordre de

10^{13} cm^{-3} dans le voisinage proche du filament et perd 4 ordres de grandeur au-delà d'une distance de 2 cm du filament. Nous n'avons pas à l'heure actuelle de moyen expérimental simple pour estimer la densité de Pd dans la décharge. Une difficulté majeure de la spectroscopie d'émission, à cet égard, est liée au confinement du métal sous phase vapeur dans une zone de gaine. La fdee y est très différente de celle observée dans le reste du plasma rendant l'étalonnage des mesures de spectroscopie d'émission difficile.

Un autre aspect important de ce travail concerne les résultats sur la chimie plasma. Le rôle des métastables $\text{Ar}(1s_5)$ dans la dissociation du silane et du méthane a été clairement mis en évidence. D'autre part, l'évolution de la densité de métastables nous a en partie servi de témoin des changements s'opérant au niveau de la fdee. Nous avons ainsi pu visualiser le moment du basculement de régime de décharge intervenant en présence de poudres. L'impact du méthane sur la cinétique de la chimie plasma a été mis en évidence, également à l'aide de ce traceur que sont les métastables. Nos résultats concernant la présence du méthane dans une décharge sont cohérents avec ceux trouvés dans la littérature. Ils tendent à montrer que le méthane abaisse sensiblement la température électronique et moins fortement la population des électrons. Une conséquence directe de ceci sur les poudres est une taille moyenne plus faible que celle observée pour les poudres obtenues en mélange Ar/SiH_4 .

Enfin il faut souligner l'importance de l'hydrogène atomique produit par dissociation des gaz réactifs (silane et méthane). L'hydrogène peut d'une part

passiver les liaisons pendantes présentes à la surface des poudres, et d'autre part graver les poudres en formant des liaisons stables avec des groupes adsorbés à la surface des poudres. Un gros effort concernant le rôle de l'hydrogène dans la synthèse des poudres reste à faire.

BIBLIOGRAPHIE

[And] D.A. Anderson, W.E. Spear

Philos. Mag 35 (1977) 1

[Ban] P.K. Banerjee, J.M.T. Pereira, S.S. Mitra

J. of Non-Crystalline Solids 87(1986) 1-29

[Bas1] D.K. Basa, F.W. Smith

Thin Solid Films, 192(1990) 121-133

[Ber] J.C. Bertolini, P. Delichere, B.C. Khanra, J. Massardier, C. Noupa, B. Tardy

Catalysis Letters 6 (1990) 215-224

[Blon] J.Ph. Blondeau

Formation de particules dans les mélanges Ar-SiH₄ en décharge RF basse pression : diagnostics in situ par méthodes LASER, caractérisation et modélisation de plasmas poudreux, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 1992

[Bouf] L. Boufendi

'Origine et comportement d'un nuage dense de particules submicroniques dans une décharge radiofréquence en milieu argon-silane basse pression', Thèse de doctorat, Orléans, 1994

[Boui] E. Bouillon, F. Langlais, R. Pailler, R. Naslain, F. Cruege

Journal of Materials Science 26 (1991) 1333-1345

[Bro] M.H. Brodsky, M. Cardona, J.J. Cuomo

Phys. Rev. B16 (1977) 3556

[Cau] M. cauchetier, O. Croix, M. Luce

Advanced ceramic Materials, **3** [6] 548-52 (1988)

[Chap] B. Chapman

Glow Discharge Process, Sputtering and plasma etching

[Dav] D. David, R. Caplain

'Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces'; éditions Eyrolles (1988)

[Eli] E. Ellis and N. Twiddy

Phys. B. (At. Mole. Phys.) 1969, Sér. 2 ; Vol. 2 ; p. 1366

[EiYa] M.ELYaakoubi

'Diagnostic et modélisation d'un plasma basse pression gaz rares-fluor excité à 13,56 MHz', Thèse de doctorat, Orléans, 1991

[Fri] A.A. Friedmann, L. Boufendi, T. Hbid, B.V. Potapkin, A. Bouchoule

J. Appl. Phys. 79 (3), 1 february 1996, 1303-1314

[Gat] E. Gat, M.A. El Khakani, M. Chaker, A. Jean, S. Boily, H. Pepin, C. Kieffer

Mater. Res., Vol. 7, No 9, Sep. 1992

[Git] F. Gitzhofer

Pure & Appl. Chem., Vol 68, No. 5, pp. 1113-1120, 1996

[Gui] A. Guivarc'h, J. Ricard, M. Lecontellec, E. Ligeon, J. Fontenille

J. Appl. Phys. 51 (1980)

[Hand] Handbook of chemistry and Physics, 68th edition, 1987-1988, CRC press

[Her] N. Hershkowitz

'How Langmuir Probes Worked', Academic Press, Inc (1989)

[Hol] Ch. Hollenstein, A. A. Howling, J. L. Drier, J. Dutta, L. Sansonnens

NATO Advanced Research Workshop, France, 1993

[How1] A. A. Howling, J. L. Dorier, Ch. Hollenstein

Appl. Phys. Lett. 62, 1341 (1993)

[How2] A. A. Howling, L. Sansonnens, J. L. Dorier, Ch. Hollenstein

J. Phys. D 26, 1003 (1993)

[Jol] J. Jolly and M. Touzeau

Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 15, 863, (1975)

[Kae] P. Kae-Nune

'Caractérisation par spectrométrie de masse des radicaux des mécanismes de dépôt dans des décharges de silane, méthane et hydrogène', Thèse de doctorat, Paris 6, 1995

[Kar] I. Karatzas, S.E. Shreve

'Brownian Motion and stochastic calculus', ed. Springer Verlag

[Kat] K. Katayama, T. Shimada, K. Usami, S. Ichioka

Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 19 (1980) 115

[kil] M.D. Kilgore, J.E. Daugherty, R.K. Potreous, D.B. Graves

2nd workshop on High Density Plasmas and Applications, Aug. 5-6, 1993,
San-Francisco

[Kus] M.J. Kushner, J. Appl. Phys., **71** (1992) 4173

[Lan] I. Langmuir, G. Found, A.F. Dittmer

Science, New York **60**, 392 (1924)

[Luc] G. Lucovsky

Solid State Communications, Vol. 29, pp. 571-576 (1979)

[Mes] A. Mestari, F. Maury, R. Morancho

J. Phys. C5 (1989) 765

[Mot] S. Motojima, M. Hasegawa

Thin Solids Films 186 (1990) L29

[Mui] K. Mui, D.K. Basa, F.W. Smith, R. Corderman

Physical Review B, Volume 35, No 15, May 1987-II

[Mun] H. Munekata, S. Murasato, H. Kukimoto

Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 536

[Mur] Y. Muratama, T. Takao

Thin Solid Films 4 (1977) 309

[Pha] Pham V. Huong, J Derouault, I Salomon, H. Trancoq

Mat.Sc.and Eng. (1991) 249-252

[Rha] A. Rhallabi

'Modélisation cinétique d'un plasma de méthane pour le dépôt de couches minces de carbone hydrogéné (DLC)', Thèse de doctorat, Nantes, 1992

[San] R.T. Sanderson

Chemical Periodicity, (Reinhold Publishing Corp., New York, 1960), p. 16-56

[Sei] A.N. Seidel, V.K. Prokoviev, S.M. raiski, V.A. Slavny, E.I. Schreder

Table de raies spectrales

[Sel1] G.S. Selwyn, J. Singh, R.S. Bennett

J. Vac. Sci. technol. **A7**, 2758 (1989)

- [Sel2]** G.S. Selwyn, J.S. McKillop, K.L. Haller, J.J. Wu
J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 1726 (1990)
- [Sel3]** G.S. Selwyn, J.E. Heindenreich, K.L. Haller
Appl. Phys. Lett. **57**, 1876 (1990)
- [Suz]** M. Suzuki et al
J. Jpn. Ceramic Soc., 99, 11, 1159-1162 (1991)
- [table]** fiches STM
- [Tach]** K. Tachibana
Jpn J. Appl. Phys. Vol. 33 (1994) pp. 4329-4334, Part 1, No. 7B, July 1994
- [Tho]** L. Thomas, J.L. Jaubertau, J. Aubreton, A. Catherinot
Appl. Phys. Lett. **64** (20), 16 May 1994
- [Tou1]** P. Tougne, H. Hommel, A.P. Legrand, M. Cauchetier, M. Luce
Diamond and Related Materials, 1(1992) 360-363
- [Tou2]** P. Tougne, H. Hommel, A.P. Legrand, N. Herlin, M. Luce, M. Cauchetier
Diamond and Related Materials, 2(1993) 486-490
- [Vel]** J.E. Velazco, J.H. Kolts, D. Setser
J. Chem. Phys. **69** (10) 15 Nov. 1978
- [Wag]** C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder
Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, ed. G.E. Muilenberg (1980)
- [Was]** K. Wasa, T. Nagai, S. Hagakawa
Thin Solid Films, 31 (1976) 255
- [Win]** H.F. Winters, J. chem. Phys., **63**, 1975, 3462
- [Yos1]** H. Yoshihara, H. Mori, M. Kikuchi

jpn. j. Appl. Phys. 31 (1976) 255

[Yos2] H. Yoshihara, H. Mori, M. Kikuchi

jpn. j. Appl. Phys. 76 (1981) 1

RESUME :

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un programme de recherche européen BRITE-EURAM appelé 'micropowder processing by low pressure plasma technologies'. Nous avons développé dans ce cadre une méthode de synthèse de catalyseurs sous la forme de particules submicroniques de SiC recouvertes de Palladium. Une approche séquentielle de la synthèse, du stockage en plasma inerte puis de la métallisation dans un réacteur unique a été retenue.

Le réacteur utilisé est une décharge radiofréquence (13,56 MHz) de type capacitive. La synthèse des particules a été étudiée dans une situation de gaz réactifs ($\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$) dilués dans de l'argon, selon deux protocoles :

- sous forte puissance RF (80 W) en limitant la durée des flux de SiH_4 et CH_4 à 20 s
- à puissance réduite (20 W) avec une étape de croissance de 5 s en plasma Ar/ SiH_4 , suivie d'une phase de croissance en Ar/ SiH_4/CH_4 .

Seule la seconde approche a permis de synthétiser des particules de taille bien définie (80 nm). En termes de matériau la première approche conduit à des poudres de type microcristallin alors que la deuxième conduit à un matériau amorphe.

Nous avons mis en évidence par spectroscopie optique et spectrométrie de masse le caractère très énergétique des plasmas poudreux : forte exaltation des taux d'excitation et de dissociation. Un bilan de la physico-chimie du plasma en situation Ar/ CH_4 et Ar/ SiH_4/CH_4 a pu être effectué grâce aux données spectroscopiques.

La seconde partie de la thèse porte sur l'habillage en Pd de ces poudres. L'apport de métal est obtenu par pulvérisation ionique de filaments palladium. L'étude a mis en évidence la difficulté d'obtenir simultanément une forte densité de vapeur Pd et une densité importante de poudres. Néanmoins l'analyse de surface qui met en évidence à la fois la très forte surface spécifique des particules support ($125 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et l'ancrage d'agrégats nanométriques de Pd, souligne l'intérêt d'une voie plasma pour la synthèse de catalyseurs.

ABSTRACT :

The main goal of the present work was to investigate the elaboration of submicronic catalysts. This program was developed in the frame of an European project on 'micropowder processing by using low pressure plasma technologies'. The guideline was to use the properties of dusty plasma for particle growth in an RF (13.56 MHz) capacitive discharge and for further particle coating of thin Palladium layers.

Two different ways for particles synthesis have been investigated. These two processes have been studied both in terms of plasma chemistry and particles properties. In each case, the overall pressure is maintained at 15 Pa, the partial pressure of Silane and Methane being respectively of 6 Pa and 10 Pa.

In the first process the reactive gas flow is a permanent one. This process, for plasma duration of 20 s and RF power of 80 W, leads to particles with a broad size dispersion (20-200 nm) and partial crystalline α -SiC properties. This size dispersion is connected to successive nucleations' phenomena.

A two steps sequential growth has been developed using a RF lower power (20 W). The methane feeding is delayed for 5 s after an initial step of particle growth in an Ar/SiH₄ plasma. This process leads to particles which present a core of a-Si:H and an external layer of a-SiC:H. Their size distribution is a narrow one (80 ± 5 nm).

The pulsed regime of gas feeding allows access to the destruction frequencies of the monomer molecules. Both optical and mass spectrometric data emphasise the role played by the highly energetic dusty discharge on the plasma chemistry and particle growth.

The Palladium coverage of the particles grown by the two steps process has been achieved in the same reactor. The sputtering of a negative biased wires leads to atomic vapour production. A particle coverage by small (2 nm) Pd clusters is thus obtained, in spite of the electrostatic repulsion of the palladium wire on the particles.