



Thèse pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS XIII
SORBONNE PARIS CITE
Discipline : Génie des Procédés

Présentée et soutenue publiquement par
Salima Kasri

**Développement de sources microplasma en
mélange N₂/Ar pour la production d'azote
atomique en vue d'une application aux
procédés de dépôt de nitrures**

Composition du jury :

Rémi Dussart, PR
Gilles Cunge, DR
Agnès Granier, DR
Claire Douat, MCF
João Santos Sousa, CR
Jean-Manuel Decams
Alexandre Tallaire, CR
Claudia Lazzaroni, MCF
Jocelyn Achard, PR

GREMI, U. Orléans
LTM CEA, UJF Grenoble
IMN, U. Nantes
GREMI, U. Orléans
LPGP, U. Paris Saclay
ANNEALSYS
IRCP, Paris
LSPM, U. Paris 13
LSPM, U. Paris 13

Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice
Invité
Invité
Encadrant
Encadrante
Directeur

Développement de sources microplasma en mélange N₂/Ar pour la production d'azote atomique en vue d'une application aux procédés de dépôt de nitrures.

Cette thèse a pour but de développer et d'optimiser un nouveau réacteur de dépôt de nitrure de bore hexagonal (h-BN) sur grandes surfaces en utilisant une matrice de micro-décharges à cathode creuse (MHCD) dans un mélange azote/argon. h-BN est un matériau stratégique pour des applications à forte valeur ajoutée telles que la photonique et l'électronique. Une étude fondamentale d'une MHCD DC, réalisée à l'aide de diagnostics électriques et optiques ainsi que d'un modèle global (0D), nous a permis de déterminer les caractéristiques électriques de la décharge, de mettre en évidence la production d'azote atomique dans la MHCD, espèce clé pour le dépôt de nitrure, ainsi que de déterminer la densité électronique. Par ailleurs, un réacteur matriciel fonctionnant en régime impulsif a été caractérisé expérimentalement à l'aide de diagnostics électriques et optiques. Les diagnostics électriques nous ont permis d'étudier l'effet de la dilution et de la fréquence sur les paramètres électriques de la décharge. La spectroscopie d'émission optique et l'imagerie rapide nous ont quant à elles permis d'identifier les espèces radiatives, de déterminer les températures dans le plasma ainsi que d'identifier les différentes phases de l'évolution spatio-temporelle de la décharge. Enfin, les premiers tests de dépôts réalisés dans un réacteur dédié nous ont permis de mettre en évidence la faisabilité d'un dépôt de h-BN sur des substrats de 5 cm de diamètre grâce au procédé développé dans le cadre de cette thèse.

Mots-clés: plasmas froids, microplasmas, mélange N₂/Ar, synthèse de h-BN

Development of N₂/Ar microplasma sources for the production of atomic nitrogen for nitride deposition

The aim of this thesis is to develop and optimize a new hexagonal boron nitride (h-BN) deposition reactor on large surfaces using an array of micro hollow cathode discharges (MHCD) in a nitrogen/argon mixture. h-BN is a strategic material for strong added value applications, such as photonics and electronics. A fundamental study of one DC MHCD, carried out using electrical and optical diagnostics as well as a global model (0D), has allowed the electrical characteristics of the discharge to be measured, the production of atomic nitrogen in the MHCD to be highlighted, a key species for nitride deposition, as well as the electron density to be determined. Moreover, a matrix reactor operating under a ns-pulsed excitation has been experimentally characterized using electrical and optical diagnostics. Electrical diagnostics have been used to study the effect of dilution and frequency on the electrical parameters of the discharge. Optical emission spectroscopy and fast imaging have allowed the identification of radiative species, the determination of the temperatures in the plasma as well as the identification of the different phases of the spatio-temporal evolution of the discharge. Finally, the first deposition experiments, carried out in a dedicated reactor, have demonstrated the feasibility of h-BN deposition on 5 cm in diameter substrates thanks to the process developed in the frame of this thesis.

Keywords: low-temperature plasmas, microplasmas, N₂/Ar mixture, h-BN synthesis

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé dans deux laboratoires du CNRS (Centre Nationale de Recherche Scientifique) ; le LSPM (Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux) et le LPGP (Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas) et résume ces trois dernières années de ma vie. Pendant cette expérience, unique et inoubliable, j'ai côtoyé des personnes sans qui ce travail n'aurait pas pu être réalisé et à qui je tiens à présenter mes sincères remerciements.

Mes tous premiers remerciements sont adressés à Jocelyn Achard, mon directeur de thèse, à Claudia Lazzaroni et à Alexandre Tallaire mes co-encadrants au sein du LSPM et à João Santos Sousa mon co-encadrant au sein du LPGP. Je vous remercie profondément d'avoir été présent pour moi, tant par vos qualités personnelles que professionnelles, ainsi, que le soutien et la confiance que vous m'avez accordé.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues qui ont participé de près ou de loin à ce travail. Je remercie particulièrement tous les membres des équipes PPANAM (Plasma Process, nANostructures And thin films) du LSPM et DIREBIO (Décharges Impulsionnelles, REactivités à haute pression, et interfaces plasma BIOlogie) du LPGP. Merci à Stéphane, Michel, Bernard, Marc, Ludo, Noel, Greg, Guillaume et Ovidiu. Merci à vous pour votre accueil, votre soutien et votre bonne humeur. Un grand Merci à Gérard et Kristaq, pour leurs implications et leurs disponibilités lors de la réalisation de mes expériences.

Mes prochains remerciements sont adressés aux membres de mon jury de thèse qui ont accepté de lire et d'évaluer mon travail. Merci à Agnès Granier d'avoir assuré la présidence du jury, merci à mes deux rapporteurs, Rémi Dussart et Gilles Cunge, pour leur lecture attentive et leurs remarques pertinentes.

Mes derniers remerciements sont adressés à ma famille et mes amis. Je remercie particulièrement mes très chers parents, mes grands-parents et mes deux sœurs Yasmine et Lydia. Merci pour leur confiance et leurs encouragements, sans quoi rien n'aurait pu être fait et pourquoi j'aimerais leur dédier ce travail.

Table des matières

Introduction générale	3
1 Contexte de l'étude et état de l'art	5
1.1 Contexte de l'étude	6
1.2 Les sources plasma	6
1.2.1 Généralités sur les plasmas	6
1.2.2 Les microplasmas	8
1.2.3 Les micro-décharges à cathode creuse	9
1.3 Le nitrure de bore hexagonal	15
1.3.1 Généralités sur le nitrure de bore	15
1.3.2 Synthèse du nitrure de bore hexagonal par technologies plasmas .	19
1.3.3 Problématique de la dissociation de l'azote moléculaire	21
1.4 Conclusion	24
2 Dispositifs expérimentaux	25
2.1 Réacteurs : sources plasma et alimentations	26
2.1.1 Réacteur mono-décharge	26
2.1.2 Réacteur matriciel	27
2.1.3 Réacteur de dépôt	30
2.2 Outils expérimentaux	32
2.2.1 Caractérisation du plasma	33
2.2.2 Caractérisation du matériau déposé	41
2.3 Conclusion	42
3 Étude d'une MHCD en régime continu dans un mélange N₂/Ar	45
3.1 Caractérisation expérimentale	46
3.1.1 Diagnostics électriques	46
3.1.2 Diagnostics optiques	56
3.1.3 Conclusions de l'étude expérimentale	62

3.2	Caractérisation théorique : modèle global	63
3.2.1	Description du modèle	63
3.2.2	Résultats	68
3.3	Conclusion	72
4	Développement et optimisation du réacteur matriciel : problématique de l'alimentation électrique	75
4.1	Les alimentations impulsionnelles	76
4.2	Développement de l'alimentation impulsionnelle pour le réacteur matriciel	79
4.2.1	Alimentation à transformateur	79
4.2.2	Générateur de Marx	81
4.2.3	Alimentation impulsionnelle retenue	82
4.3	Diagnostics électriques dans le cas d'une matrice de 7-MHCDs	86
4.3.1	Détermination de la tension, du courant et de l'énergie de décharge	87
4.3.2	Effet de la fréquence sur les signaux électriques	90
4.3.3	Effet de la composition gazeuse sur les signaux électriques	91
4.4	Conclusion	92
5	Étude de configurations MHCD en régime impulsionnel en mélange N₂/Ar	95
5.1	Étude d'une matrice de 7-MHCDs	96
5.1.1	Spectroscopie d'émission optique	97
5.1.2	Imagerie rapide : étude spatio-temporelle de la décharge dans la chambre basse pression	110
5.2	Étude d'une MHCD	113
5.2.1	Diagnostics électriques	113
5.2.2	Spectroscopie d'émission optique	116
5.2.3	Imagerie rapide	116
5.3	Dépôt de nitrure de bore par le procédé MHCD	125
5.3.1	Protocole expérimental	125
5.3.2	Premiers résultats : preuve de faisabilité	126
5.4	Conclusion	129
	Conclusions générales et perspectives	131

Introduction générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une thématique de recherche récente au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM) qui a émergé en 2015 sur le dépôt de nitrure par microplasma. Un microplasma est un plasma froid confiné sur une échelle sub-millimétrique. L'objectif de cet axe de recherche est de développer et d'optimiser un nouveau réacteur innovant de dépôt de nitrure de bore hexagonal (h-BN) sur grandes surfaces en utilisant une matrice de micro-décharges à cathode creuse (MHCDs - Micro Hollow Cathode Discharges) dans un mélange azote/argon (N_2/Ar). Le h-BN est un semi-conducteur grand gap (5.9 eV), d'une grande stabilité thermique et présentant une compatibilité cristalline avec le graphène. Ces propriétés le rendent particulièrement prometteur pour la fabrication de dispositifs stratégiques pour des applications à forte valeur ajoutée, telles que la photonique et l'électronique. L'intérêt des micro-décharges est leur capacité à atteindre des densités électroniques élevées (10^{13} à 10^{16} cm^{-3}) et donc un degré élevé de dissociation de l'azote moléculaire, paramètre clé pour le dépôt de nitrure étant donné sa grande énergie de liaison (9,8 eV). Cette thématique a été financée en 2016 par l'Agence National de la Recherche (ANR) dans le cadre d'un projet jeune chercheur intitulé DESYNIB (DEveloppement d'un nouveau procédé microplasmas pour la SYNthèse de NItture de Bore hexagonal).

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse, qui a été essentiellement expérimental, est le développement et l'optimisation d'un réacteur microplasma en mélange N_2/Ar , ce qui passe par la compréhension des mécanismes et des paramètres opératoires qui contrôlent la production d'azote atomique. Ce travail a été réalisé en collaboration avec différentes équipes de recherche françaises et étrangères : (i) l'équipe de Joao Santos Sousa du Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (LPGP) à Orsay (pour le dimensionnement et la construction de l'alimentation utilisée pour l'excitation des décharges et pour la caractérisation expérimentale d'une matrice de 7-MHCDs), (ii) l'équipe de Nader Sadeghi du Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LIPhy) de Grenoble (pour la mesure de la densité électronique par spectroscopie d'émission optique) et (iii) l'équipe de Cormac Corr du Plasma Research Laboratory de l'Université Nationale Australienne

(ANU) à Canberra (pour le développement du modèle moyenné en volume d'une MHCD).

Ce manuscrit de thèse s'articule en cinq chapitres.

Le chapitre 1 est consacré au contexte de cette étude et est constitué principalement d'une étude bibliographique qui permet d'introduire les sources plasmas utilisées (les microplasmas et en particulier les MHCDs) ainsi que le matériau visé par le nouveau procédé développé (le nitrure de bore hexagonal), en discutant de la problématique de la dissociation de l'azote moléculaire.

Le chapitre 2 est consacré quant à lui à la présensation des dispositifs expérimentaux utilisés : les réacteurs, les sources microplasmas et les alimentations d'une part, les diagnostics électriques et optiques pour la caractérisation des décharges et les outils de caractérisation des films déposés d'autre part.

Le chapitre 3 concerne l'étude fondamentale d'une MHCD en régime continu en milieu réactif. Les résultats expérimentaux (caractérisations électrique et optique) seront présentés dans la première partie du chapitre et les résultats théoriques obtenus à l'aide d'un modèle moyenné en volume (modèle global - 0D) seront présentés dans la deuxième partie du chapitre et comparés aux résultats expérimentaux.

Le chapitre 4 est dédié à la description du développement (dimensionnement + fabrication) de l'alimentation impulsionnelle utilisée pour exciter les matrices de microdécharges. La caractérisation électrique d'une matrice de 7-MHCDs est également présentée dans ce chapitre.

Enfin, le chapitre 5 est dédié à la présentation de la caractérisation expérimentale, à l'aide de diagnostics électriques et optiques, de deux configurations différentes (1 et 7-MHCDs) excitées par l'alimentation impulsionnelle décrite au chapitre 4. La dernière partie de ce chapitre est quant à elle dédiée aux premiers tests de synthèse de h-BN par le procédé de dépôt par MHCDs.

Chapitre 1

Contexte de l'étude et état de l'art

Sommaire

1.1	Contexte de l'étude	6
1.2	Les sources plasma	6
1.2.1	Généralités sur les plasmas	6
1.2.2	Les microplasmas	8
1.2.3	Les micro-décharges à cathode creuse	9
1.3	Le nitrure de bore hexagonal	15
1.3.1	Généralités sur le nitrure de bore	15
1.3.2	Synthèse du nitrure de bore hexagonal par technologies plasmas	19
1.3.3	Problématique de la dissociation de l'azote moléculaire	21
1.4	Conclusion	24

Le nitrure de bore hexagonal (h-BN) est un matériau stratégique pour les applications en électronique de puissance et en optoélectronique du fait de ses propriétés remarquables. Son potentiel technologique très élevé reste néanmoins freiné à cause de la difficulté de son élaboration sous forme de couches minces de bonne qualité sur de grandes surfaces. Ni les procédés haute pression haute température, ni les procédés basés sur les plasmas froids à basse pression ne permettent jusqu'à présent d'atteindre ce but. Dans le cadre de cette thèse, nous proposons d'explorer une nouvelle voie d'élaboration basée sur des plasmas froids à haute pression : les microplasmas. Contrairement aux plasmas froids conventionnels, ces plasmas sont générés à haute pression dans des géométries de l'ordre de la centaine de microns. L'avantage majeur des microplasmas est qu'ils permettent de générer des densités électroniques importantes (jusqu'à 10^{16} cm^{-3} [1, 2]), ce qui permet de favoriser la dissociation de l'azote moléculaire, paramètre clé pour la synthèse de h-BN.

Ce chapitre est structuré en trois sections. La première section a pour objectif de présenter le contexte général dans lequel ce travail de thèse a été réalisé. La deuxième section est quant à elle dédiée à l'introduction des plasmas de manière générale puis des microplasmas de manière plus spécifique, suivie par une présentation fondamentale des géométries dites micro-décharges à cathode creuse (définies par l'acronyme anglais Micro-Hollow Cathode Discharges (MHCDs)), objet d'étude de ce travail de thèse. Enfin, la dernière section est consacrée au nitrure de bore hexagonal.

1.1 Contexte de l'étude

Ce travail de thèse s'inscrit dans le projet ANR (Agence National de Recherche) DESYNIB (DEveloppement d'un nouveau procédé microplasmas pour la SYNthèse de Nitrure de Bore hexagonal), qui a pour objectif le développement d'un réacteur innovant de dépôt de h-BN sur de grandes surfaces utilisant une matrice de MHCDs. Le projet DESYNIB est porté par un axe de recherche récent du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM) qui regroupe des compétences en procédés plasma et en sciences des matériaux. Le h-BN est un matériau stratégique pour des applications à forte valeur ajoutée, telles que la photonique et l'électronique mais jusqu'à présent, la communauté scientifique ne dispose toujours pas de méthodes de dépôt efficaces pour obtenir des films minces épitaxiés de h-BN sur de grandes surfaces (le but de l'équipe est de déposer sur des substrats de 5 cm de diamètre). Dans ce contexte, les MHCDs permettant d'atteindre des densités électroniques importantes [1, 2] et donc un degré élevé de dissociation des précurseurs, sont des candidates prometteuses pour le dépôt de nitrures étant donné la grande énergie de liaison de l'azote moléculaire, soit 9.8 eV [3, 4]. Ces micro-décharges étant hors-équilibre thermodynamique, il est également possible de réduire considérablement la température de dépôt par rapport aux procédés classiques ce qui devrait permettre de limiter les contraintes thermiques et assurer ainsi une meilleure adhésion du film déposé sur le substrat, ou l'utilisation de substrats plus sensibles thermiquement.

1.2 Les sources plasma

1.2.1 Généralités sur les plasmas

L'état plasma [5] est le quatrième état de la matière, après les solides, les liquides et les gaz. Cet état est un mélange de molécules, d'atomes et de particules libres chargées. Il est globalement neutre, avec une densité d'espèces chargées positivement égale à la densité d'espèces chargées négativement. Environ 99 % de l'univers visible est composé

de plasma. Les étoiles et la matière interstellaire sont des exemples de plasmas. Sur terre, l'état plasma est plus rare. Des exemples comme la foudre ou les aurores boréales peuvent être observés. Cependant, du fait de leur fort potentiel en termes d'applications technologiques (destructions de polluants, stérilisation, fusion, propulsions, dépôt et gravure), la création artificielle des plasmas dans les laboratoires s'est largement développée dans plusieurs domaines (environnement, santé, énergie, transport, matériaux).

Nous pouvons distinguer deux grandes catégories de plasmas : les plasmas chauds et les plasmas froids. En ce qui concerne la première catégorie, ils sont totalement ionisés et en équilibre thermodynamique où la température des électrons peut atteindre plusieurs millions de Kelvin (comme les plasmas de fusion). En ce qui concerne les plasmas froids, ils sont partiellement ionisés et hors-équilibre thermodynamique, la température des électrons est plus importante que la température des ions et des neutres qui sont équivalentes et de l'ordre de la température ambiante (tels que les plasmas de dépôt et de gravure). L'objet d'étude de cette thèse rentre dans cette deuxième catégorie de plasma.

La loi de Paschen, établie en 1889 [6], stipule que la tension électrique nécessaire pour initier un plasma froid, dite tension de claquage, dépend de la nature du gaz, de sa température et du produit $p \times d$, p étant la pression du gaz et d la distance inter-électrode. Les courbes de Paschen pour différents gaz, à une température fixée de 300 K sont illustrées sur la figure 1.1(a). La tension de claquage (V) est tracée en fonction du produit $p \times d$ (torr.cm).

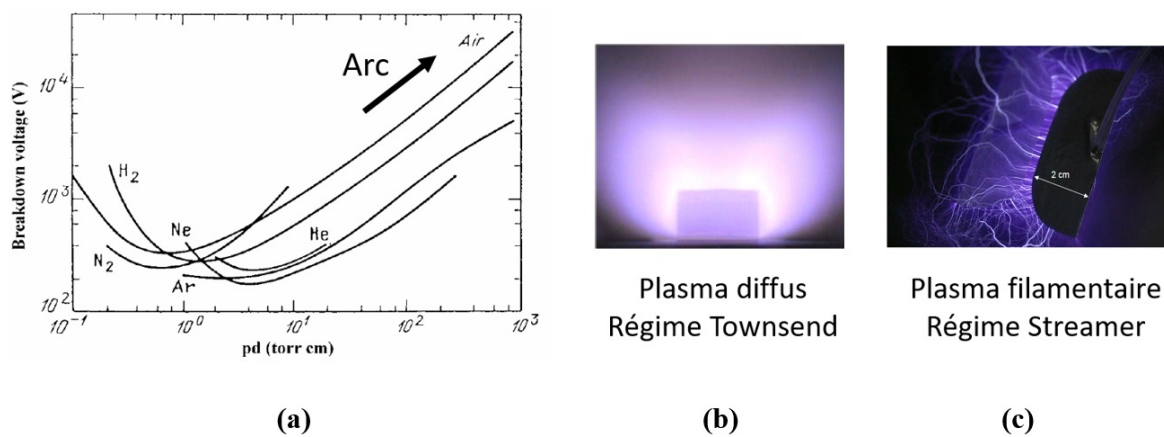


FIGURE 1.1 – (a) Courbes de Paschen [6]. (b) Plasma diffus [7]. (c) Plasma filamentaire [8].

A partir des courbes de Paschen, pour une distance donnée d , nous pouvons distinguer deux catégories de plasmas froids : (1) les plasmas froids basse pression et (2) les

plasmas froids haute pression. En effet, chaque courbe présente un minimum de tension qui correspond à la densité optimale de molécules présentes dans le gaz qui favorise le claquage [9]. A basse pression, cette densité est faible, il résulte un libre parcours moyen des particules important et une fréquence de collisions faible : pour ioniser le plasma il faut augmenter le champ électrique. Ces plasmas sont gouvernés par ce que l'on appelle le régime de Townsend [7]. Le plasma est stable et diffus (cf. figure 1.1(b)).

A haute pression, il est également nécessaire d'augmenter le champ électrique car la fréquence de collisions est élevée, le libre parcours moyen est réduit et donc l'énergie acquise par les particules également [9]. Ces plasmas sont le siège de processus radiatifs et collisionnels qui entraînent un milieu hautement réactif. Ces plasmas sont généralement gouvernés par le régime streamer [8] (cf. figure 1.1(c)). Ils sont souvent instables, avec une tendance à la filamentation avant de passer à l'arc. Le passage à l'arc est dû à l'augmentation de la densité de puissance dissipée dans le milieu pendant un temps suffisamment long qui permet, au final, de passer d'un système hors-équilibre à un système en équilibre thermodynamique. Une solution pour éviter cette transition est bien illustrée sur les courbes de Paschen (figure 1.1(a)) : en diminuant la distance interélectrode (d) jusqu'à de très petites dimensions (la centaine de microns), il est possible d'obtenir une décharge stable fonctionnant dans un régime de Townsend à haute pression. Ceci correspond aux microplasmas auxquels la section suivante est consacrée.

1.2.2 Les microplasmas

Les microplasmas sont particulièrement intéressants pour la synthèse des nanomatériaux [10, 11], et notamment la synthèse de h-BN, application visée dans le cadre de cette thèse. En effet, ils possèdent plusieurs propriétés extrêmement utiles pour cette dernière.

Premièrement, ils présentent une fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) qui n'est généralement pas Maxwellienne. Trois groupes d'électrons peuvent ainsi être identifiés en fonction de leur énergie [11] : (1) des électrons à faible énergie (< 1 eV), (2) des électrons d'énergie intermédiaire (1-20 eV) et (3) des électrons à haute énergie (> 20 eV). Les électrons de haute énergie permettent une dissociation efficace des précurseurs, notamment les gaz moléculaires, et la formation d'espèces radicalaires réactives.

Deuxièmement, les microplasmas sont des plasmas hors-équilibre thermodynamique où $T_e > T_{\text{vib}} > T_{\text{rot}} \approx T_g$. $T_e, T_{\text{vib}}, T_{\text{rot}}$ et T_g sont respectivement les températures électronique, vibrationnelle, rotationnelle et du gaz. Une température élevée du gaz peut entraîner un endommagement thermique des substrats sensibles. Or cette dernière est proche de la température ambiante dans les microplasmas ce qui constitue un avantage important dans les procédés de dépôt.

Par ailleurs, les microplasmas permettent d'atteindre des densités électroniques élevées qui peuvent aller de 10^{13} cm^{-3} en régime continu à 10^{16} cm^{-3} en régime auto-impulsionnel [1, 2]. Il est particulièrement intéressant d'avoir une densité électronique élevée dans les procédés de synthèse des matériaux pour optimiser la dissociation des précurseurs et la concentration des radicaux en vue de la formation et de la croissance du matériau désiré.

Enfin, les microplasmas sont générés à haute pression ce qui les rend moins encombrants et faciles à mettre en place. Ils sont aussi générés à de relativement faibles tensions (quelques centaines de volts typiquement), ce qui permet de limiter le coût énergétique de ces procédés.

Il existe différentes configurations de microplasmas. En général, leur classification est basée sur les sources d'alimentation (continue, radiofréquence, micro-onde, impulsionnelle, etc.), mais également sur différentes géométries d'électrodes, telles que les décharges à barrière diélectrique (DBD) [12], les MHCDs [13], les microjets [14], etc. En ce qui concerne notre application, pour la simplicité de leur géométrie, nous avons choisi de travailler avec la géométrie dite MHCD qui est présentée plus en détail dans le paragraphe suivant.

1.2.3 Les micro-décharges à cathode creuse

La géométrie micro-décharge à cathode creuse (MHCD) a été la première géométrie de microdécharge étudiée [13]. Sa structure est relativement simple comme l'illustre la figure 1.2(a). Il s'agit d'un empilement (« sandwich ») de deux électrodes placées de part et d'autre d'un diélectrique, percé sur toute la longueur d'un trou de diamètre inférieur au millimètre. Il existe plusieurs variantes à cette configuration. Nous pouvons citer par exemple la CBL (Cathode Boundary Layer) dans laquelle, contrairement aux MHCDs, l'une des deux électrodes de la structure n'est pas percée comme l'illustre la figure 1.2(b).

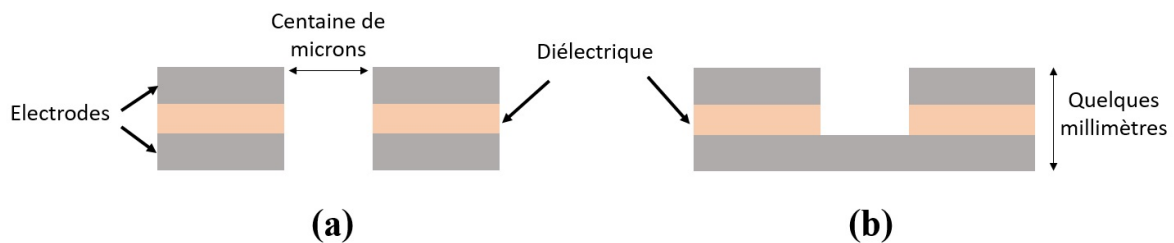


FIGURE 1.2 – Géométries à cathodes creuses : (a) ouvertes type MHCD et (b) fermées type CBL.

Étant donné les densités élevées obtenues dans les MHCDs, le choix des matériaux les constituant est très important. Les plus utilisés pour les électrodes sont le molybdène

(Mo) [15, 16] et le nickel (Ni) [17] car ils résistent particulièrement bien à la température et à l'érosion due au bombardement ionique. En ce qui concerne le diélectrique, le choix se porte généralement sur l'alumine en raison de sa constante de permittivité diélectrique élevée ($\epsilon_r = 10$) et sa bonne résistance à la corrosion [18].

L'assemblage du sandwich se fait généralement par collage qui est une étape importante. S'il est mal réalisé, des bulles d'air se trouvent piégées à l'intérieur du sandwich et perturbent l'homogénéité du contact électrique (électrode/diélectrique/électrode). De manière à éviter ces inhomogénéités pendant le collage, des colles fluides sont préférentiellement utilisées. Une autre alternative de fabrication est le dépôt direct du métal sur le diélectrique (dépôt électrolytique, pulvérisation, évaporation, etc.) mais l'épaisseur des électrodes est limitée dans ce cas à quelques dizaines de micromètres [19].

Concernant le perçage du sandwich, il peut être réalisé soit mécaniquement soit par laser. Le perçage mécanique limite le diamètre minimal des trous à environ $800 \mu\text{m}$. Le perçage laser est plus complexe et coûteux mais il permet d'atteindre des diamètres inférieurs [17].

Pour plusieurs applications, notamment le dépôt de matériaux ou le traitement de grandes surfaces, il est nécessaire d'avoir un volume de plasma large ce qui n'est pas le cas pour les microplasmas. Néanmoins, il existe deux configurations qui permettent d'étendre la décharge : (1) la configuration à trois électrodes (appelée MCSD : Micro Cathode Sustained Discharge) comme illustrée sur la figure 1.3 ou (2) l'assemblage de plusieurs micro-décharges en parallèle (sous forme de matrice) comme illustré sur la figure 1.4.

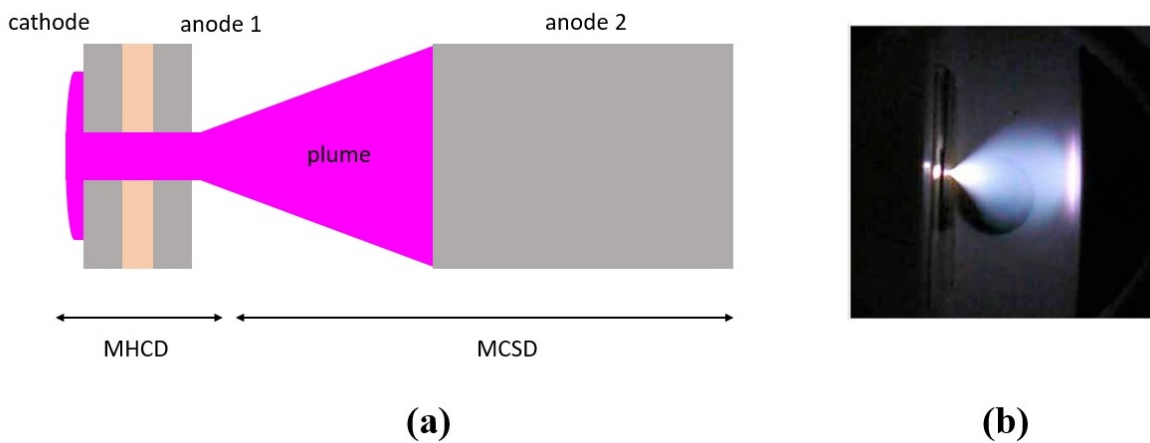


FIGURE 1.3 – (a) Illustration d'une MCSD. (b) Photographie du côté anodique en face de la troisième électrode d'une MCSD [20].

Une MCSD est composée d'une MHCD et d'une troisième électrode (anode 2, cf. figure 1.3(a)) placée en face de la première anode permettant l'étirement du plasma depuis le sandwich jusqu'à cette électrode. Dans une configuration MCSD, le plasma est allumé dans la MHCD et lorsqu'une tension positive est appliquée sur l'anode 2, une décharge lumineuse est établie entre les deux anodes, cet allumage se produit de manière brusque et les tensions nécessaires pour que les champs électriques externes forcent le courant à circuler de manière homogène sur la troisième électrode sont de l'ordre de quelques centaines de volts et sont fonction du mélange gazeux, de la pression, de la distance inter-anodes et de la tension appliquée entre l'anode 1 et la cathode.

En ce qui concerne la deuxième configuration qui permet d'élargir la zone de dépôt, i.e. les matrices de micro-décharges, différents types de matrices existent : les MCSDs [21], les CBLs [22] ou encore les MHCDs [17] (figure 1.4). Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé cette dernière catégorie (i.e. les MHCDs). Une difficulté liée à cet assemblage et qui limite l'étude et l'utilisation de ces matrices de microdécharges, est l'allumage simultané, stable et homogène de ces dernières. Lorsque l'on souhaite allumer plusieurs microdécharges, des instabilités thermiques apparaissent ainsi que le passage au régime d'arc. Pour s'affranchir de ces instabilités nous pouvons : (1) limiter le courant par un ballast résistif [23], (2) limiter la surface cathodique [24] ou encore (3) utiliser une alimentation impulsionnelle [17]. Cette troisième solution, est celle qui a été choisie dans le cadre de cette thèse. L'intérêt de ce type d'alimentation sera discuté plus loin dans le manuscrit. Le dimensionnement de l'alimentation impulsionnelle utilisée sera discuté en détails dans le chapitre 4.

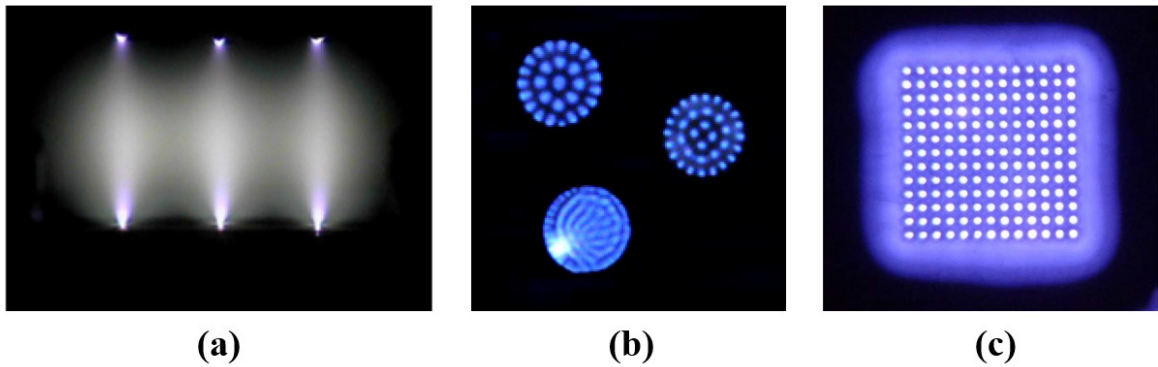


FIGURE 1.4 – Exemples de micro-décharges assemblées parallèlement : (a) type MCSD [21], (b) type CBL [22], et (c) type MHCD [17].

Dans les sections suivantes, nous allons maintenant discuter du régime de fonctionnement des microdécharges type MHCD en régime continu (DC) et en régime impulsionnel

forcé.

1.2.3.1 MHCD en régime DC

Les MHCDs sont générées principalement par des tensions continues de l'ordre d'une centaine de volts (les courants correspondant obtenus sont alors de quelques mA). La figure 1.5 présente la caractéristique typique courant-tension d'une MHCD en régime DC. Le sandwich est constitué d'électrodes en molybdène de $100\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, d'une couche de mica de $250\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, et il percé d'un trou de $200\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre. Les expériences ont été réalisées dans l'argon, la pression du gaz étant égale à 56 Torr [13].

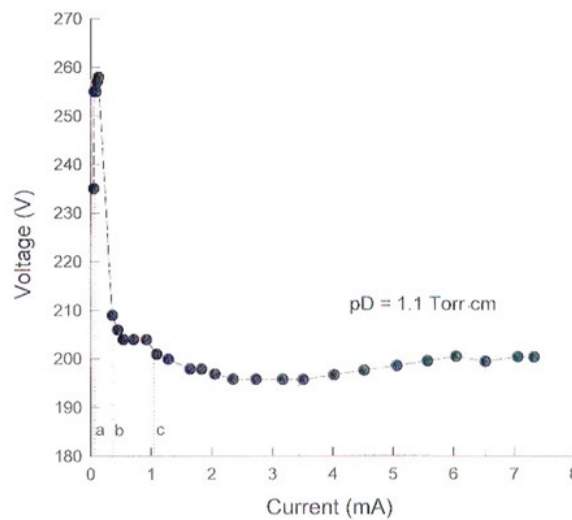


FIGURE 1.5 – Caractéristique d'une MHCD dans l'argon pur pour un diamètre de trou de $200\text{ }\mu\text{m}$ et une pression de 56 Torr [13].

Lorsque le courant varie, le comportement du plasma présente différentes étapes, notamment les phases a, b et c identifiées sur la caractéristique de la figure 1.5. Lorsque le courant est faible, la caractéristique est tout d'abord une droite de pente positive (étape a) correspondant au fonctionnement en régime dit « anormal » de la microdécharge, durant lequel, le plasma reste confiné dans le trou, suivi par une droite de pente négative (étape b). Lorsque nous augmentons le courant, nous passons dans l'étape c durant laquelle la tension atteint un plateau. Cette étape correspond au fonctionnement de la MHCD en régime luminescent (dit régime « normal »). En effet, pendant cette phase le courant augmente tandis que la tension reste quasiment constante. Cette tendance est liée à l'augmentation de l'émission secondaire due à l'expansion du plasma sur la surface cathodique à l'extérieur du trou (dite « expansion cathodique »).

La variation du courant et de la tension durant l'étape b a été initialement attribuée au mouvement pendulaire des électrons entre les deux électrodes. Mais en 2005, l'équipe

de Jean-Pierre Boeuf du LAPLACE à Toulouse ont repris et discuté cette interprétation [25]. En effet, étant donné le faible libre parcours moyen des électrons dans les gammes de pression de travail des microdécharges, l'effet pendulaire ne peut être induit. La pente négative serait alors une conséquence de la transition entre un régime anormal durant lequel la décharge est confinée à l'intérieur du trou et un régime normal durant lequel la décharge s'étend à l'extérieur du trou.

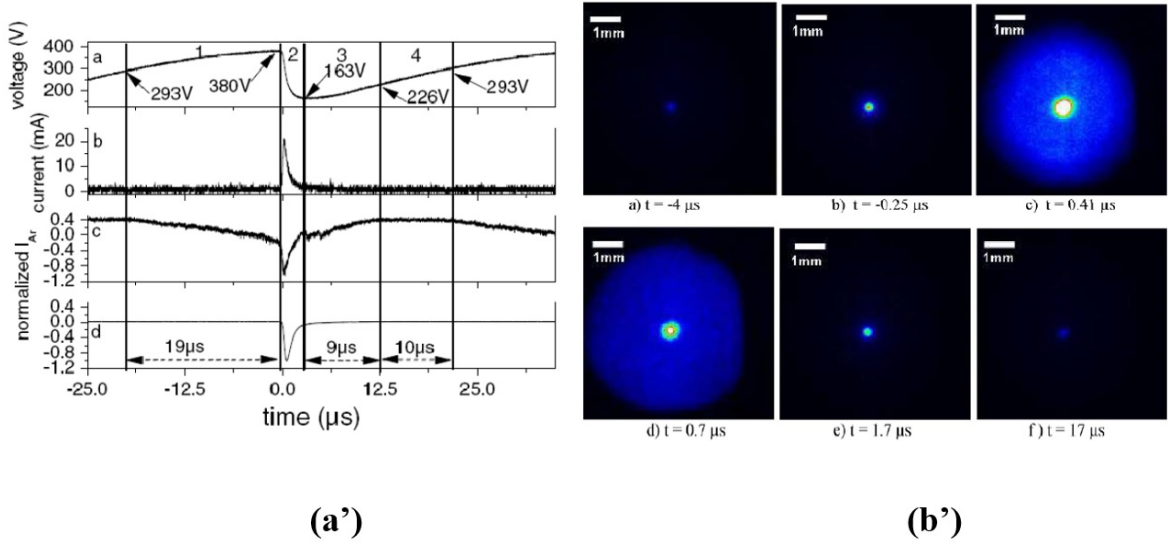


FIGURE 1.6 – (a') Évolution temporelle de la tension (a), du courant (b) et de l'émission de la raie d'argon à 800.6 nm côté anodique (c) et côté cathodique (d). (b') Images CCD obtenues côté cathodique à différents instants de l'impulsion de courant dans l'argon pour une pression de 40 Torr [16].

Cette transition entre régime anormal et régime normal a été confirmée expérimentalement par Aubert *et al.* [16] (cf. figure 1.6). Les mesures ont été réalisées dans l'argon pur pour une pression de 50 Torr et un diamètre de la MHCD de 400 μm. Sur la figure 1.6, les images obtenues à l'aide d'une caméra rapide du côté de la cathode sont présentées (cf. figure 1.6(b')) ainsi que l'évolution temporelle sur une période des signaux électriques et de la lumière collectée (cf. figure 1.6(a')). Pendant la phase 1, la tension de décharge augmente et le plasma est entièrement localisé à l'intérieur du trou. Pendant la phase 2, la tension de décharge chute, un pic de courant de décharge apparaît et le plasma s'étend sur la surface cathodique. Durant la phase 3, le courant de décharge diminue, et cette diminution coïncide avec la diminution de l'expansion cathodique, la décharge revenant progressivement à l'intérieur du trou. Enfin, durant la phase 4, la tension de décharge augmente progressivement jusqu'au pic de courant suivant. Ces observations confirment bien que la région de pente négative de la caractéristique courant-tension (étape b sur la figure 1.5) correspond à la transition entre un plasma confiné dans le trou et un plasma

s'étendant sur la surface cathodique. Le régime correspondant est dit « auto-impulsionnel » : la décharge oscille entre les deux régimes stables avec une fréquence de quelques kHz et ce, donc, malgré une alimentation continue.

Des études numériques et expérimentales [1, 2] ont démontré l'augmentation de la densité électronique de 10^{13} cm^{-3} en régime normal à 10^{16} cm^{-3} en régime auto-impulsionnel. Nous reviendrons largement sur le fonctionnement d'une MHCD DC en régime continu et en régime auto-impulsionnel dans le chapitre 3.

1.2.3.2 MHCD en régime impulsionnel forcé

Un régime impulsionnel forcé correspond à l'application d'une tension pulsée entre les électrodes contrairement au régime auto-impulsionnel qui lui est obtenu en appliquant une tension continue. Il consiste à imposer pendant un temps très court (de l'ordre de la centaine de ns) une impulsion de tension élevée (de l'ordre de la centaine de V) entre les électrodes. Ce type de régime présente un avantage en termes de production de densité électronique et de champ électrique comme illustré sur la figure 1.7 [26].

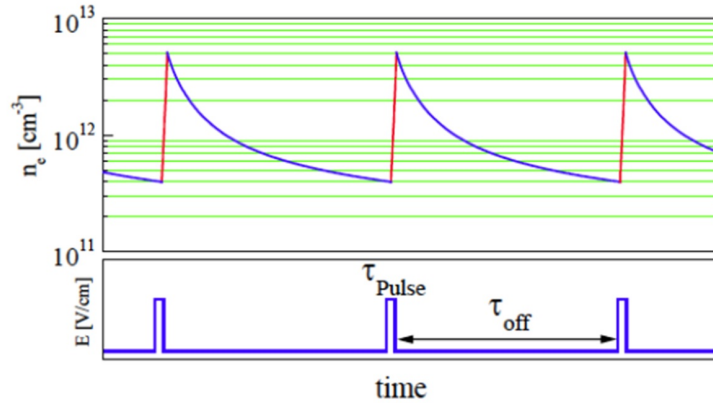


FIGURE 1.7 – Plasma à pression atmosphérique en régime impulsionnel. Densité électronique et champ électrique en fonction du temps pour plusieurs impulsions [26].

En effet, dans un plasma pulsé, la contribution des processus chimiques lors du temps off du pulse (c'est-à-dire lorsque la tension appliquée est nulle) s'avère essentielle. Durant la période où le plasma est amorcé (τ_{Pulse} : décharge ; la tension appliquée est non nulle), les phénomènes sont semblables à ce qui se passe durant un plasma en mode continu, en terme de production d'électrons, d'ions, d'espèces actives et de métastables dans la phase gazeuse. Pendant la phase d'extinction (τ_{off} : post-décharge), le potentiel plasma chute rapidement ce qui permet ainsi de ne conserver que les espèces à longues durée de vie [27].

Dans ce contexte, les plasmas pulsés forcés présentent deux avantages majeurs. D'une

part, pour le contrôle de la croissance des films car ils permettent d'introduire de nouvelles variables d'ajustement au procédé, tel que la fréquence ou encore le rapport cyclique. Nous pouvons ainsi espérer, en agissant sur ces paramètres, jouer sur la production et la concentration des espèces excitées. D'autre part, ce mode de fonctionnement est indispensable pour la génération des matrices de MHCDs de façon stable, homogène et reproductible [17]. En effet, le mode pulsé forcé permet de s'affranchir d'effets thermiques qui interviennent de manière permanente dans les décharges électriques continues lors de l'allumage des matrices.

1.3 Le nitrure de bore hexagonal

1.3.1 Généralités sur le nitrure de bore

Le nitrure de bore (BN) est un composé binaire formé par le même nombre d'atomes des premiers éléments de la colonne 3 (le bore : B) et de la colonne 5 (l'azote : N) du tableau périodique des éléments. Cette position, lui confère la propriété d'être isoélectronique au carbone (C). Il se trouve soit sous forme amorphe soit sous différentes formes cristallines. Nous pouvons citer par exemple sa forme hexagonale analogue au graphite ou encore sa forme cubique similaire au diamant. Le BN a été synthétisé sous forme de poudre amorphe instable pour la première fois en 1842 [28]. Il a été considéré comme matériau issu de la synthèse jusqu'à l'année 2009, quand des géologues de l'Université de Californie ont détecté des minuscules inclusions de BN cubique, dans des échantillons de roche chromatique prélevés dans les montagnes tibétaines du sud de la Chine [29]. En 2013, ce nouveau matériau a été reconnu comme un minéral par l'International Mineralogical Association [30]. On lui a donné le nom de Qingsongite, en l'honneur du géologue chinois Qingsong Fang (1939-2010).

La figure 1.8 présente les quatre principales structures cristallines du BN [31, 32], que nous pouvons séparer en deux catégories d'après leurs types de liaisons : une première catégorie contenant les structures hexagonales (h-BN) et rhomboédriques (r-BN), caractérisée par des liaisons d'hybridation faibles de type sp^2 , et une seconde catégorie contenant les structures cubiques (c-BN) et wurtzites (w-BN), caractérisée quant à elle par des liaisons d'hybridation de type sp^3 , liaisons connues pour être plus denses et plus dures. Il faut noter que cette liste n'est pas exhaustive. Il existe notamment d'autres structures moins étudiées tels que la structure turbostratique dont l'empilement est encore mal défini.

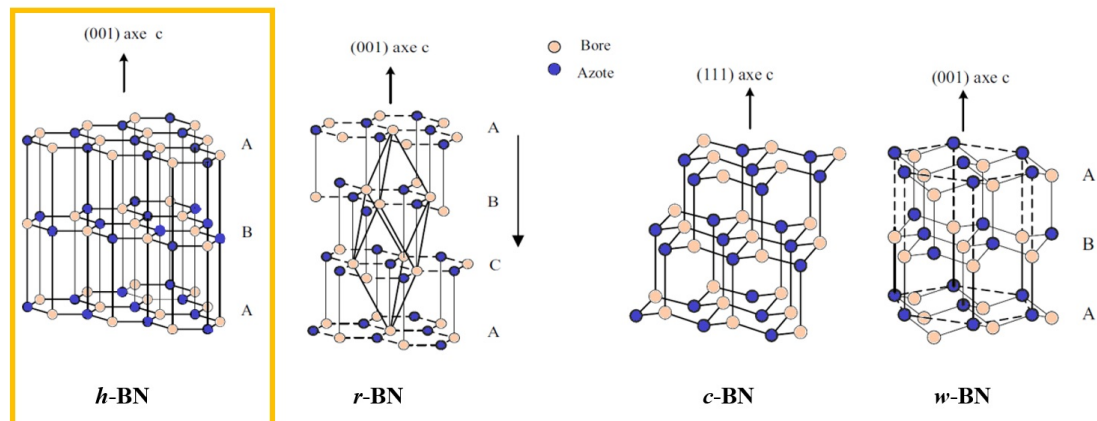


FIGURE 1.8 – Principales structures allotropiques du BN [31]. La structure encadrée (h-BN) est la structure qui nous intéresse plus particulièrement dans le cadre de cette thèse.

(a)

	<i>h-BN</i>	<i>Graphite</i>
<i>Couleur</i>	Blanche	Noir
<i>Paramètre de maille [nm]</i>	0.144	0.142
<i>Gap [eV]</i>	5.9	0
<i>Tension de claquage [MV/cm]</i>	7	Conducteur
<i>Résistance à l'oxydation dans l'air [°C]</i>	950	450

(b)

	<i>c-BN</i>	<i>Diamant</i>
<i>Dureté Vickers [GPa]</i>	70	100
<i>Conductivité thermique [$W.cm^{-1}.K^{-1}$]</i>	13	25
<i>Gap [eV]</i>	6.4	5.5
<i>Résistance à l'oxydation dans l'air [°C]</i>	1200	600

TABLE 1.1 – Comparaison des propriétés (a) de h-BN et du graphite [33], (b) de c-BN et du diamant [34].

Les structures rhomboédriques et wurtzites sont peu étudiées et donc peu citées dans la littérature, contrairement aux structures hexagonales et cubiques qui soulèvent un intérêt particulièrement croissant concernant leurs synthèses et leurs études [33] du fait des propriétés (électroniques, vibrationnelles, optiques et mécaniques) remarquables qu'elles présentent. En effet, le c-BN et le h-BN sont des semi-conducteurs à large bande interdite avec un gap indirect de 6.4 eV pour le c-BN [31] et un gap direct de 5.9 eV pour le h-BN [32], qui peuvent être par ailleurs dopés n par le silicium ou p par le béryllium. Ils possèdent tous les deux une très

forte conductivité thermique, une forte stabilité thermique et chimique, ils sont transparents aux rayons X, dans l'UV et dans le visible. En outre, la structure zinc-blende du c-BN, fait de ce matériau le plus dur derrière le diamant [34], et la structure en feuillets de h-BN permet d'avoir de bonnes couches piézoélectriques avec des propriétés tribologiques intéressantes. D'autres propriétés du c-BN et h-BN sont citées et comparées avec leurs homologues respectifs, le diamant et le graphite, dans la table 1.1.

Les propriétés du nitrure de bore citées ci-dessus augmenteraient l'efficacité des dispositifs électroniques par rapport aux nitrures classiques (GaN et AlN) souvent utilisés. Ces propriétés permettent d'envisager de nombreuses applications pour ce matériau notamment en électronique de puissance [35, 36], en optoélectronique, comme détecteurs ou émetteurs UV [37].

Par ailleurs, il existe différentes nanostructures de h-BN [38], en analogie avec le graphite : 0D pour les fullerènes [39], 1D pour les nanotubes [40], 2D en forme de nano-feuillets et enfin 3D pour la forme massive. Ces différentes formes sont illustrées sur la figure 1.9.

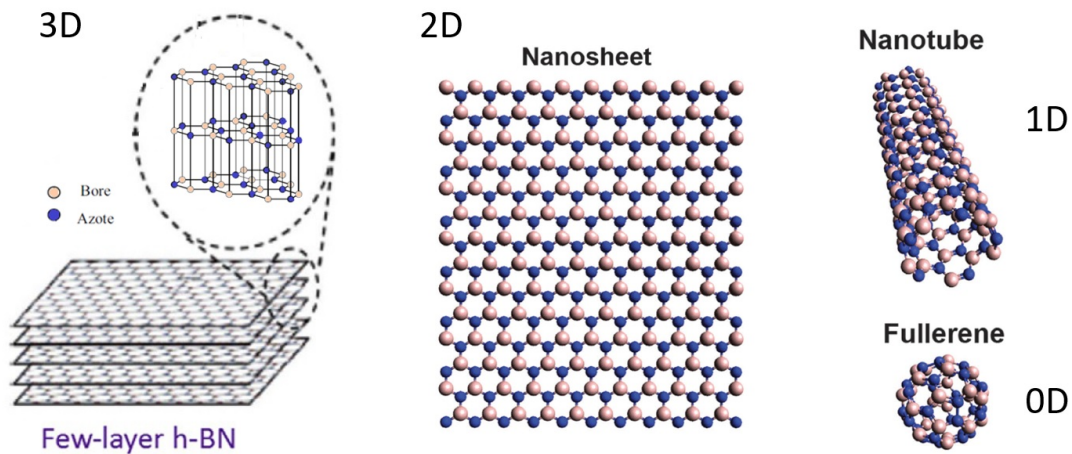


FIGURE 1.9 – Principales structures de h-BN [41] et [32].

Un regain d'intérêt a ainsi eu lieu vis-à-vis de ce matériau suite à son intégration dans des hétérostructures [42]. Les hétérostructures réalisées avec le h-BN sont un assemblage de couches 2D de natures différentes (cf. figure 1.10(a)), les liaisons étant de type Van der Waals entre les différentes couches. Les matériaux utilisés ont des énergies de gap variables allant de 0 pour le graphène à près de 6 eV pour le h-BN [43] (cf. figure 1.10(b)). Parmi ces matériaux, nous pouvons citer les dichalcogénures de métaux de transition (MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2 , etc), les oxydes de métaux de transition et le phosphorène. L'assemblage résultant représente un matériau artificiel présentant des propriétés remarquables et en rupture par rapport aux matériaux traditionnels pour l'optique ou l'optoélectronique [43].

Pour initier de telles applications et profiter du potentiel extraordinaire de h-BN, il reste néanmoins nécessaire de pouvoir synthétiser des films minces 2D de bonne qualité sur de grandes

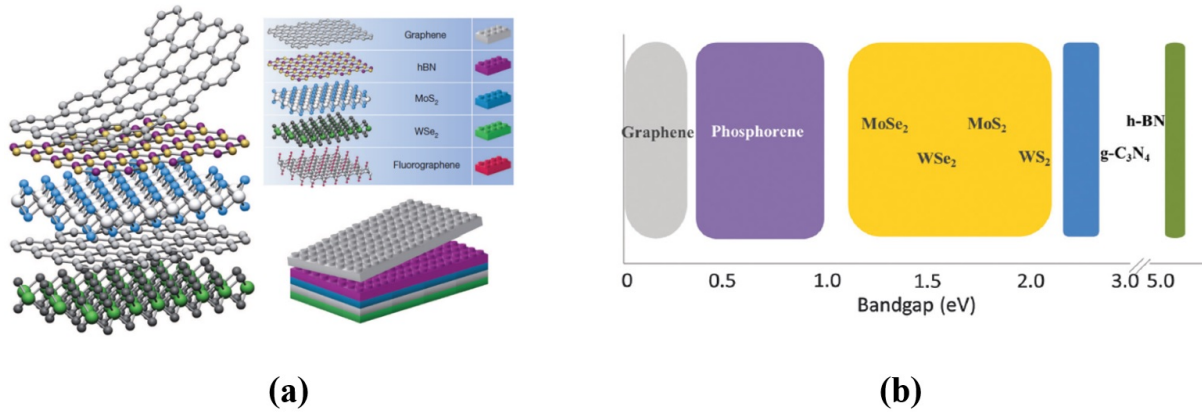


FIGURE 1.10 – (a) Représentation microscopique et macroscopique (illustrée par des Lego TM, à droite) d'hétérostructures de matériaux 2D [42]. (b) Représentation de l'énergie de bande interdite pour différents matériaux 2D [43].

surfaces. La qualité et la surface de dépôt dépendent des méthodes de synthèse. Il en existe déjà plusieurs que nous pouvons séparer en deux grandes catégories. La première catégorie est basée sur les dépôts physiques en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition), qui ont pour principe la condensation d'une phase vapeur de précurseurs sur un substrat, cette condensation se faisant soit par pulvérisation cathodique soit par évaporation (sous faisceau d'ions ou d'électrons, ou encore sous laser (PLD : Pulsed Laser Deposition)). Les procédés PVDs se caractérisent par une énergie de bombardement ionique élevée (de l'ordre de la centaine d'eV) et sont généralement utilisés pour la synthèse de c-BN [31].

La deuxième grande catégorie de méthode de synthèse est basée sur des dépôts chimiques en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition). Il existe deux variantes de cette méthode : une première variante est la CVD thermique classique, basée sur l'activation thermique des précurseurs mis en contact avec le substrat [44, 45]. La deuxième variante est la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) basée sur une activation des précurseurs par plasma [46]. Les méthodes CVD classiques et PECVD sont principalement utilisées pour la synthèse de h-BN [47, 48]. Il faut noter que le plasma peut contenir des particules chargées de grandes énergies et émettre des UVs qui peuvent être néfastes pour le substrat. Afin d'éviter ces problèmes, une variante de cette méthode, appelée « remote PECVD », a été développée [49, 50]. Dans cette configuration, le substrat est déporté par rapport au plasma, dans une zone d'ionisation secondaire appelée zone de post-décharge où n'existent que des espèces neutres à longue durée de vie. La figure 1.11 illustre le schéma de principe des trois méthodes citées ci-dessus (PLD, CVD thermique et remote PECVD).

L'essentiel de ce travail de thèse consistant à développer un procédé de synthèse de nitrure de bore hexagonal par microplasmas, nous nous focalisons dans la suite de ce chapitre plus spécifiquement sur la synthèse de h-BN par PECVD.

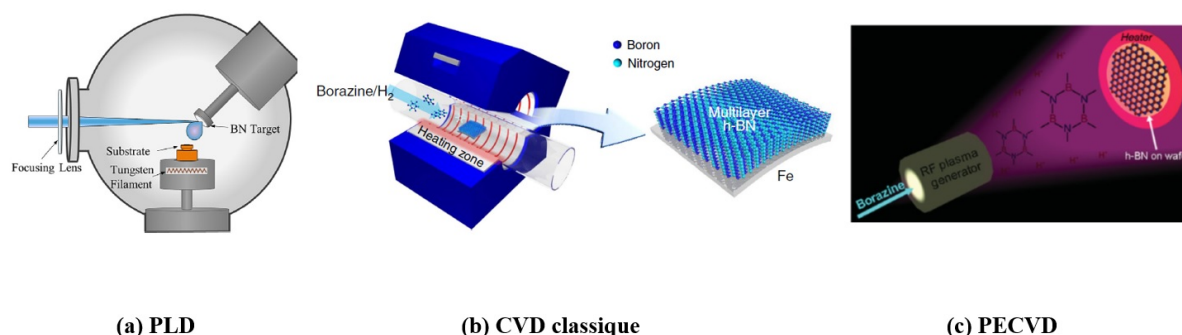


FIGURE 1.11 – Schéma de principe de quelques méthodes de synthèse de h-BN. (a) Méthode PLD [51], (b) méthode CVD classique [52] et enfin (c) méthode remote PECVD [50].

1.3.2 Synthèse du nitrure de bore hexagonal par technologies plasmas

L'activation des réactions chimiques (ionisation et dissociation) des précurseurs dans les procédés de synthèse est bien souvent plus efficacement réalisée lorsqu'elle est assistée par plasma (par rapport à l'activation thermique) car ce dernier permet un apport d'énergie conduisant à une plus grande variété d'espèces chimiques (ions positifs et négatifs, radicaux libres, électrons, atomes énergétiques et métastables) qui peut améliorer le procédé de synthèse d'un matériau donné [49, 50]. Cet environnement chimique réactif permet en outre d'abaisser la température du procédé (par rapport aux procédés CVDs classiques), ce qui permet d'envisager un plus large choix de substrats. Un autre avantage par rapport aux procédés CVDs est la capacité de contrôle des dépôts (qualité cristalline, épaisseur des couches, vitesse de croissance) à partir des paramètres plasmas (densité électronique (n_e), température du gaz (T_g), fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE)) qui peuvent être modifiés en jouant sur la pression ou le mode d'activation et d'entretien du plasma. Les tensions de génération et d'entretien du plasma peuvent être continues, variables (radio-fréquence (RF, 13,56 MHz) ou bien micro-onde (2,45 GHz)) ou encore impulsionnelles (de l'ordre du kHz).

Grâce aux méthodes PECVDs, des couches de h-BN ont déjà été obtenues sur des substrats métalliques (Pt, Cu) [53, 54] et des substrats diélectriques (SiO_2/Si) [55]. Deux exemples de résultats de synthèse de h-BN par PECVDs sont donnés dans la suite.

Exemple 1 :

La figure 1.12 présente le spectre infrarouge d'un film de h-BN déposé sur Si et obtenu lors de l'interaction de diborane (B_2H_6) avec un plasma d'azote dans sa zone d'ionisation secondaire (zone de post-décharge) [49]. Le plasma d'azote est entretenu par micro-ondes. Le spectre (A) a été enregistré pour une durée de vieillissement à l'air ambiant, notée δ , égale à 10 min. Les

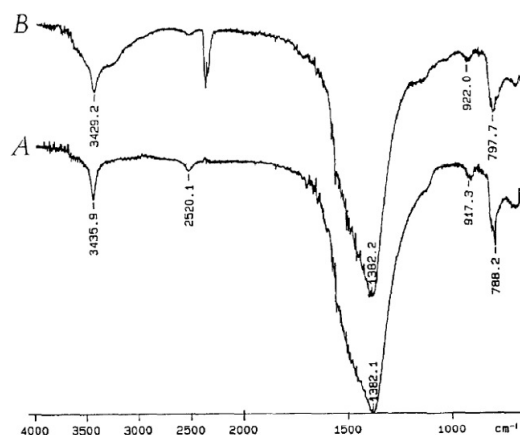


FIGURE 1.12 – Spectre infrarouge du film déposé sur Si. A $\delta = 10$ min ; B $\delta = 3$ jours [49].

bandes d'absorption intenses à 1382 cm^{-1} et 788 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons B-N et vibrations de déformation de B-N-B [56]. Les bandes peu intenses, observées à 2520 , 1117 et 917 cm^{-1} [57] révèlent quant à elles la présence de liaisons B-H. La bande à 3436 cm^{-1} [58] est attribuée à N-H. La présence de B-H et N-H est due notamment à la formation d'hydrogène atomique provenant de la dissociation du diborane. Le spectre (B) enregistré après 3 jours ne montre pas de modifications importantes prouvant ainsi une bonne stabilité chimique des dépôts de h-BN sur Si.

Exemple 2 :

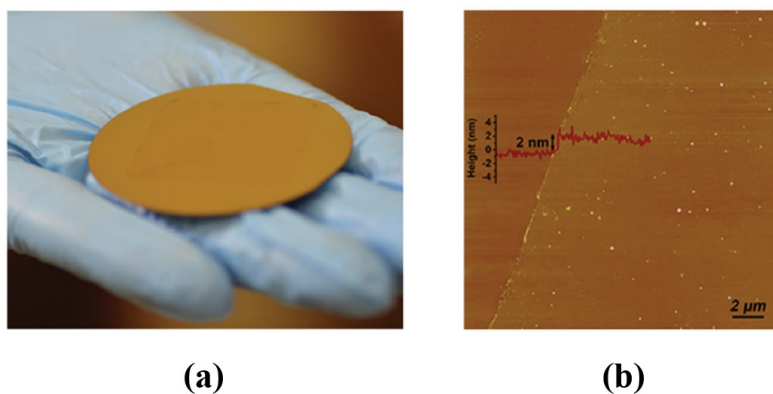


FIGURE 1.13 – (a) Photographie d'un film 2D de h-BN et (b) image AFM du film de h-BN indiquant une épaisseur d'environ 2 nm [50].

Le résultat de synthèse de couches de h-BN sur des wafers de Cu/SiO₂/Si de 2 pouces est présenté sur la figure 1.13. Les dépôts sont obtenus grâce à un plasma RF en post-décharge, en utilisant de la borazine (B₃H₆N₃) comme précurseur [50]. Ces résultats montrent que grâce à cette méthode, 3 minutes de temps de dépôt seulement sont nécessaires pour obtenir la croissance

d'un film entier de h-BN d'une épaisseur de 2 nm. Le substrat est maintenu à une température inférieure à 800 °C. La figure 1.13(a) montre une image d'une couche de h-BN à grande échelle. La figure 1.13(b) présente une image AFM (Microscopie à Force Atomique) du film indiquant une épaisseur de 2 nm et confirmant qu'il s'agit d'une monocouche.

Les résultats des travaux de synthèse de h-BN demeurent néanmoins très insatisfaisants en termes de qualité des couches déposées sur de grandes surfaces et les avancées attendues dans ce domaine constituent un véritable challenge scientifique et technologique. Cette thèse a pour but de développer une nouvelle méthode PECVD de synthèse de h-BN basée sur les microplasmas.

1.3.3 Problématique de la dissociation de l'azote moléculaire

La borazine ($B_3H_6N_3$) est le précurseur le plus utilisé de manière générale pour le dépôt de nitrure de bore. Néanmoins, quel que soit le choix du précurseur utilisé dans les procédés PECVDs, à ce jour, il n'y a aucun résultat qui pourrait permettre d'en privilégier un par rapport à un autre. En revanche, ce qui ressort de la littérature, c'est la nécessité de s'affranchir des espèces chimiques annexes qui peuvent être présentes lors du dépôt telles que l'hydrogène lorsque nous utilisons des précurseurs multi-composants comme l'ammoniac (NH_3), le diborane (cf. figure 1.12) ou encore la borazine. Pour des dépôts mieux contrôlés, il est donc recommandé d'utiliser un précurseur d'azote pur : l'azote moléculaire (N_2). En revanche, ce dernier a une énergie de dissociation élevée (et donc présente une difficulté de production de N liée à la forte stabilité de la liaison de N_2 (9.8 eV [3, 4])). Celle-ci limite donc la synthèse des nitrures d'une manière générale en particulier lorsque nous cherchons à réaliser des dépôts à plus basse température. Or, la production efficace d'azote atomique à partir de N_2 constitue un véritable challenge et son optimisation permettrait d'ouvrir des perspectives dans un grand nombre d'autres applications telles que la nitruration de l'acier, le nettoyage de surfaces métalliques ou la décontamination bactériologique.

En effet, les plasmas d'azote sont considérés comme de véritables réservoirs énergétiques. En fonction de la tension d'entretien, ils sont potentiellement riches en espèces à longue durée de vie tels que le diazote dans les états vibrationnels dont la durée de vie est de 50 ms, les molécules métastables ($N_2(A^3\Sigma_u^+)$) qui ont une durée de vie de 2 s ou encore les atomes d'azote ($N(^4S)$) qui ont une cinétique de recombinaison très lente, soit une durée de vie apparente de 10 s [59]. Les espèces à longue durée de vie permettent à ces plasmas de transmettre leurs énergies sur des distances importantes (jusqu'à la zone de post-décharge) et sur des temps de l'ordre de la milliseconde [27].

La figure 1.14(a) présente un exemple type d'un plasma de N_2 dans une post-décharge, et pour pouvoir la commenter, il est judicieux de rappeler les principaux systèmes radiatifs de N_2 (cf. figure 1.14(b)). Dans le cas d'un plasma froid, nous en distinguons principalement trois : les premier (1^+) et second (2^+) systèmes positifs de N_2 , respectivement les états $B^3\Pi_g$ et $C^3\Pi_u$ situés à 7.3 et 11.1 eV de l'état fondamental, et le premier (1^-) système négatif de N_2^+ , $B^2\Sigma_u^+$,

situé à 18.8 eV de l'état fondamental [60, 61].

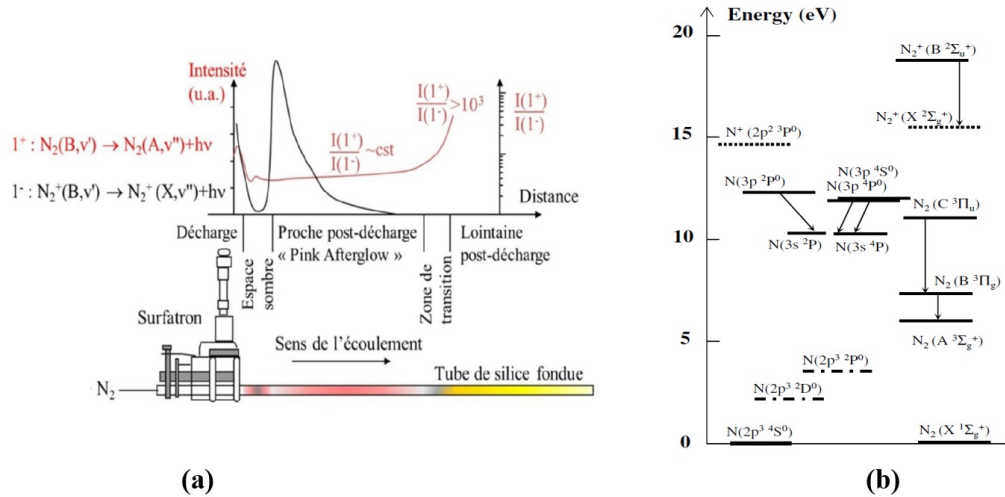


FIGURE 1.14 – (a) Post-décharge d'un plasma d'azote moléculaire micro-onde à basse pression [27]. (b) Diagramme d'énergie partielle de N_2 [60].

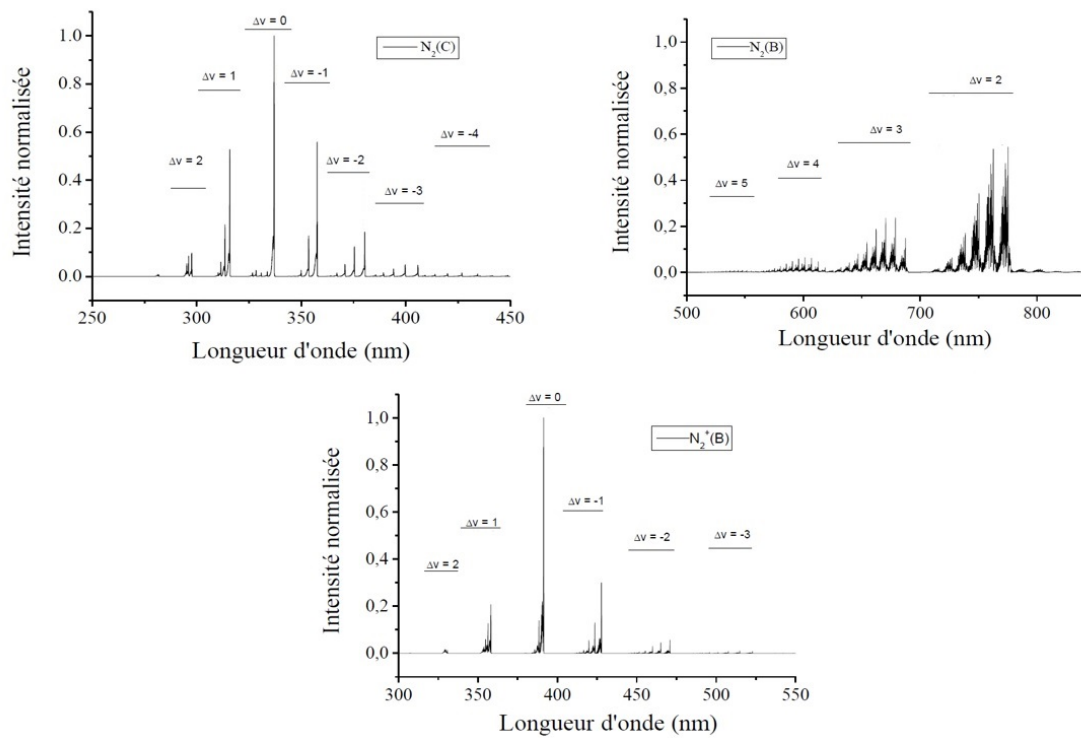
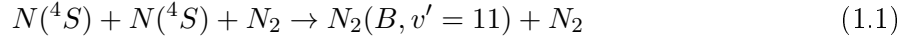
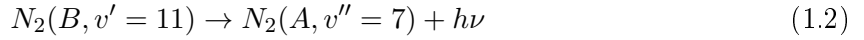


FIGURE 1.15 – Spectres d'émission du second système positif $N_2(C)$, du premier système positif $N_2(B)$ et du premier système négatif $N_2^+(B)$, observés dans la post-décharge d'un plasma micro-onde d'azote [27].

La figure 1.15 présente les spectres d'émission (2^+ , 1^+ et 1^-) enregistrés le long d'un tube en écoulement d'une décharge d'azote micro-onde (2,45 GHz) à basse pression (20 mbar) [27]. Comme illustré sur la figure 1.14(a), nous observons dans ce type de décharge principalement deux régions : une première région extrêmement lumineuse nommée « pink after glow » et correspondant à la zone de proche post-décharge, très lumineuse en raison de l'auto-ionisation du gaz. Cette zone se caractérise par l'émission dominante du premier système négatif de N_2^+ et la présence du premier et second systèmes positifs de N_2 [27]. La deuxième région jaune orangée se nomme « Lewis Rayleigh afterglow » ou lointaine post-décharge. Au sein de cette zone, les concentrations d'états métastables ne sont plus suffisamment importantes pour permettre la ré-ionisation du gaz, les seules espèces présentes sont les atomes d'azote $N(^4S)$ et les molécules $N_2(X, \nu)$. Nous observons dans cette région l'émission du premier système positif, liée à la recombinaison des états fondamentaux $N(^4S)$ de l'azote atomique d'après la réaction suivante [27] :



La désexcitation de $N_2(B, v' = 11)$ est à l'origine de la couleur jaune de cette zone d'après la réaction suivante [27] :



avec une longueur d'onde correspondante de 580 nm.

Malgré l'importance des post-décharges d'azote et de l'intérêt de l'azote atomique pour de nombreuses applications, notamment celle visée dans le cadre de cette thèse, la dissociation de N_2 est difficile et les rendements de dissociation ne sont que de quelques % [62]. Pour améliorer ce rendement, notamment la qualité de synthèse de h-BN, nous proposons un nouveau procédé plasma basé sur les microplasmas. Nous rappelons que les microplasmas sont confinés sur une échelle inférieure au millimètre dans au moins une des dimensions. En raison de l'augmentation du rapport surface/volume, les microplasmas présentent une forte densité électronique ce qui permet d'envisager une augmentation de la dissociation de N_2 . Les mécanismes supposés pour la synthèse de h-BN comprennent des collisions entre les radicaux en phase gazeuse, qui peuvent être considérablement renforcées à haute pression. Par ailleurs, les procédés PECVDs utilisant des plasmas froids à basse pression nécessitent des équipements de vide coûteux et ne favorisent pas l'industrialisation. L'échelle spatiale du volume de réaction impliqué dans ces réacteurs est toujours très importante, ce qui rend difficile le contrôle d'un environnement uniforme en distribution de température, de concentration et de temps de résidence lors du dépôt. Ces problèmes peuvent être potentiellement réduits grâce aux microplasmas. Afin d'optimiser la dissociation de N_2 et le contrôle du procédé de dépôt, nous proposons d'ajouter de l'argon dans le plasma d'azote. L'effet de l'ajout d'argon dans le plasma d'azote sera discuté au chapitre 3 et au chapitre 5.

1.4 Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons décrit le contexte général de cette thèse qui s'inscrit dans le développement et la caractérisation d'un nouveau procédé de dépôt de h-BN. En effet, les méthodes utilisées jusqu'à présent, qu'elles soient basées sur des réactions activées thermiquement ou par plasma, ne permettent pas encore de réaliser des films minces de qualité sur de grandes surfaces. Notre approche consiste en l'utilisation d'une nouvelle méthode basée non pas sur les plasmas froids à basse pression mais sur les plasmas froids homogènes à haute pression : les micro-décharges à cathode creuse en régime impulsionnelle forcé. Ce nouveau procédé, du fait des fortes densités électroniques attendues, devrait permettre de favoriser la dissociation de l'azote moléculaire, paramètre clé dans la synthèse de h-BN, et envisager ainsi un contrôle de la synthèse de ce matériau et une optimisation de la qualité des films déposés.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

Sommaire

2.1 Réacteurs : sources plasma et alimentations	26
2.1.1 Réacteur mono-décharge	26
2.1.2 Réacteur matriciel	27
2.1.3 Réacteur de dépôt	30
2.2 Outils expérimentaux	32
2.2.1 Caractérisation du plasma	33
2.2.2 Caractérisation du matériau déposé	41
2.3 Conclusion	42

Les différents réacteurs MHCDs étudiés dans le cadre de cette thèse, ainsi que les différents diagnostics de caractérisation utilisés, aussi bien du point de vue plasma que du point de vue matériau, sont présentés dans ce chapitre. Trois réacteurs ont été développés durant cette thèse : (i) un premier réacteur « mono-décharge » pour l'étude fondamentale d'une MHCD en régime DC, (ii) un deuxième réacteur, dit « matriciel », pour l'étude d'une matrice de MHCDs et sa caractérisation en régime impulsif et (iii) un réacteur de « dépôt » pour l'étude de la faisabilité de dépôt de h-BN. La première section de ce chapitre est consacrée à la présentation de ces trois réacteurs. Les outils expérimentaux utilisés pour la caractérisation expérimentale (plasma et matériau) de ces trois réacteurs seront quant à eux décrits dans la deuxième section du chapitre.

2.1 Réacteurs : sources plasma et alimentations

2.1.1 Réacteur mono-décharge

Le réacteur mono-décharge présenté sur la figure 2.1 a été développé pour l'étude spectroscopique et l'optimisation du fonctionnement d'une seule MHCD en régime continu (DC). Ce réacteur est constitué d'une enceinte métallique étanche vis-à-vis de l'extérieur avec un vide limite de 10^{-6} mbar sous pompage turbomoléculaire. A l'intérieur de ce réacteur, une pièce porte MHCD en plastique, dans laquelle le « sandwich » constituant la MHCD est inséré (cf. figure 2.1(a)), a été réalisée pour permettre la séparation du réacteur en deux compartiments ((1) cathodique et (2) anodique). Les deux compartiments sont étanches l'un par rapport à l'autre et ne communiquent qu'au travers du trou de la MHCD. Pour des raisons de simplicité et de temps, l'intégralité des études menées sur ce réacteur dans le cadre de cette thèse a été réalisée avec des pressions égales dans les 2 compartiments ($P_1 = P_2$). Plusieurs ports sont prévus pour le pompage, la lecture de la pression (jauge de pression), l'injection du gaz et les connexions électriques (cf. figure 2.1).

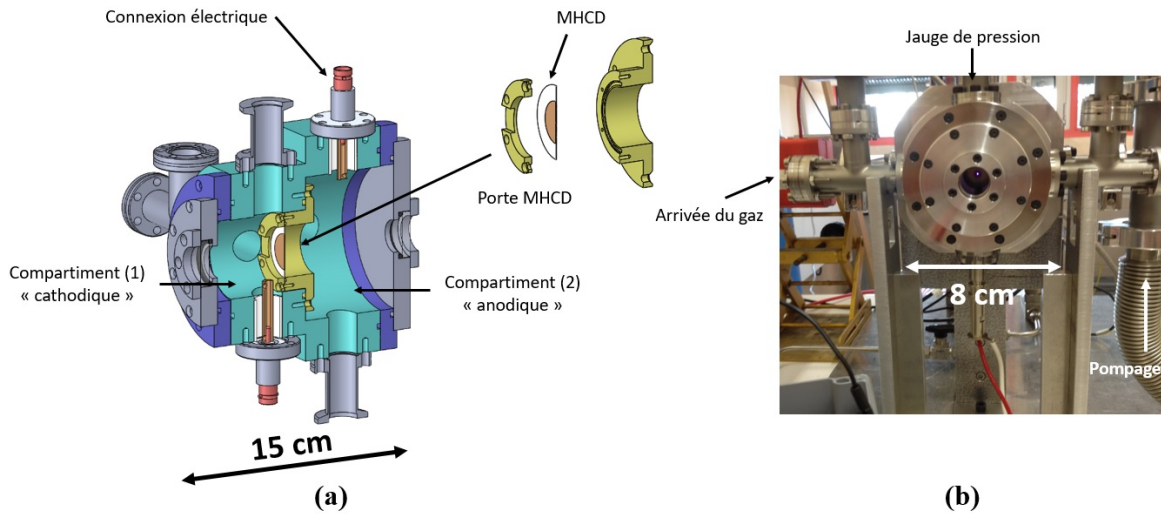


FIGURE 2.1 – (a) Plan et (b) photographie du réacteur mono-décharge.

La source plasma MHCD utilisée dans ce réacteur est illustrée sur la figure 2.2. La MHCD est composée de 2 électrodes en molybdène de $100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, séparées par un diélectrique en alumine de $750\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. L'assemblage de ce sandwich est réalisé à l'aide d'une colle époxy (de référence Cyanoacrylate CT203), ultra fluide, résistante sur une plage de température allant de -50 à $80\ ^\circ\text{C}$. Le perçage a été réalisé par laser au LPGP (Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas - Université Paris Sud) grâce à un laser compact de marquage (LEM2) vendu par l'entreprise Laser Cheval. Ce procédé entraîne un diamètre non homogène sur toute la longueur : le trou a une forme conique de $400\ \mu\text{m}$ côté cathodique et $200\ \mu\text{m}$ côté anodique.

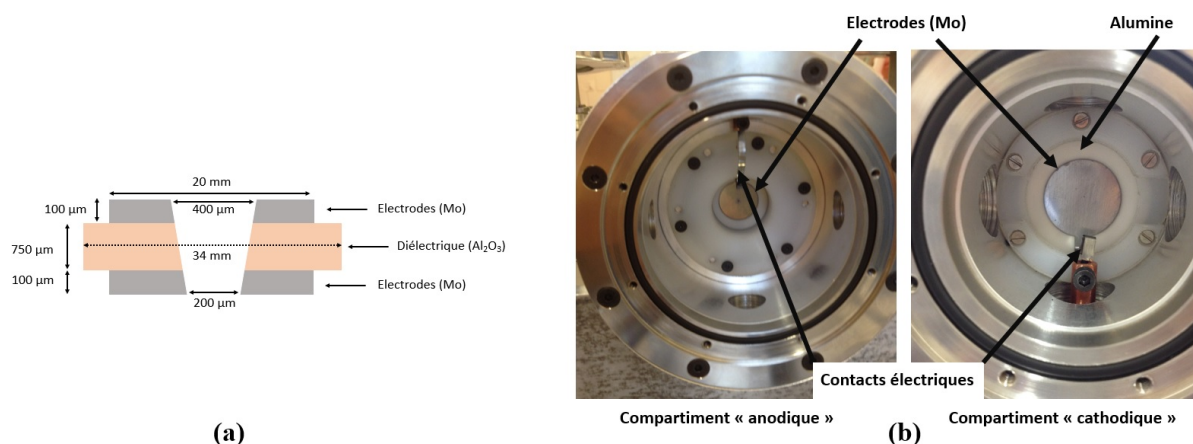


FIGURE 2.2 – (a) Schéma de la géométrie MHCD (le schéma n'est pas à l'échelle). (b) Photographies des deux compartiments (anodique et cathodique) du réacteur.

Comme nous pouvons le constater sur la figure 2.2(b), le sandwich a une forme circulaire avec des électrodes symétriques possédant des lamelles latérales pour la réalisation du contact électrique. Pour éviter les arcs à l'intérieur du réacteur, nous avons protégé les connexions électriques par des pièces en téflon.

La différence de potentiel entre les deux électrodes est générée par une alimentation DC (Pacific Instruments, modèle 204-03, - 1 kV, 5 mA). Une tension négative peut être ainsi appliquée au niveau de la cathode, l'anode étant reliée à la masse. La tension négative n'est pas appliquée directement à la cathode mais à travers une résistance de ballast pour limiter le courant et ainsi éviter le passage à l'arc.

2.1.2 Réacteur matriciel

Le réacteur matriciel présenté sur la figure 2.3 est le réacteur prototype du réacteur de dépôt. Il a été développé pour l'étude de la source matricielle (matrice de MHCDs) en vue du dépôt de h-BN, mais cette étude est réalisée sans injection de précurseur de bore. Pour la réalisation de cette étude, une alimentation impulsionnelle (nécessaire pour un allumage homogène et stable de la matrice de MHCDs) a été développée, en collaboration avec les équipes SEI (Services Electronique et Informatique) et DIREBIO (Décharges Impulsionnelles, REactivités à haute pression, et interfaces plasma-BIOlogie) du LPGP (les détails concernant l'alimentation impulsionnelle seront présentés dans le chapitre 4).

Le réacteur matriciel est une enceinte métallique étanche par rapport à l'extérieur avec un vide limite de 10^{-6} mbar sous pompage turbomoléculaire. A l'intérieur de ce réacteur, une pièce porte matrice en acier permet la séparation de ce dernier en deux chambres étanches l'une par rapport à l'autre et maintenues à des pressions différentes (cf. figure 2.3(a)). Pour mieux maîtriser le différentiel de pression entre les deux chambres, deux pompes primaires sont connectées au réacteur, une pour chacune des deux chambres. La chambre à haute pression

(chambre 1, cathodique) doit permettre de favoriser la dissociation de l'azote moléculaire alors que la chambre à basse pression (chambre 2, anodique) doit permettre de limiter la recombinaison de l'azote atomique produit par dissociation de l'azote injecté. Plusieurs ports (cf. figure 2.3(b)) sont prévus, notamment pour le pompage, les jauges de pression, l'arrivée du gaz et les connexions électriques.

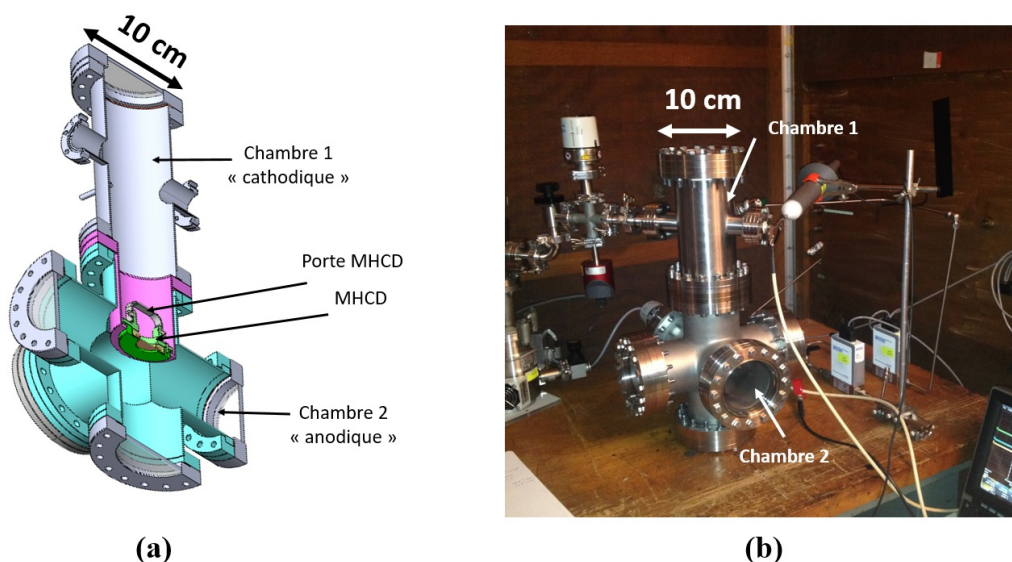


FIGURE 2.3 – (a) Schéma et (b) photographie du réacteur matriciel.

Les matériaux constituant la matrice MHCDs, le collage, ainsi que la technique de perçage utilisés sont les mêmes que pour le réacteur mono-décharge (cf. figure 2.4(a)). Les seules différences résident dans : (1) les dimensions (nombre de trous et diamètre des électrodes et du diélectrique) et (2) le contact électrique.

Étant donné que notre objectif est de réaliser des dépôts de h-BN sur de grandes surfaces (substrats de 5 cm de diamètre), nous allons travailler avec plusieurs MHCDs assemblées en parallèle (sous forme de matrice). Le diamètre des sandwiches est donc plus important dans ce réacteur que dans le réacteur mono-décharge présenté précédemment : 50 mm dans le réacteur matriciel (cf. figure 2.4(a)) contre 34 mm dans le réacteur mono-décharge (cf. figure 2.2(a)). Les électrodes dans ce réacteur ne possèdent pas de lamelles latérales pour la réalisation du contact électrique : la MHCD est posée directement sur la pièce porte matrice (cf. figure 2.4(b)). L'anode est ainsi en contact avec la partie inférieure du réacteur, donc à la masse (chambre 2). Un cercle en cuivre, relié à l'arrivée de tension par un câble, est placé sur la cathode dans la partie supérieure du réacteur (chambre 1).

L'étanchéité entre les 2 chambres est assurée par deux joints toriques : un premier localisé entre le réacteur et le porte matrice et un second localisé entre le porte matrice et la matrice (cf. figure 2.4(c)). Cette configuration a entraîné des problèmes de fonctionnement liés au fait que l'écrasement de la matrice sur le joint torique pour faire l'étanchéité, entraîne des inhomogénéités de surface sur les électrodes et conduit ainsi, dans la plupart des cas, à la dégradation rapide du

sandwich. Un exemple de ce type de dégradation de la matrice est illustré sur la figure 2.5.

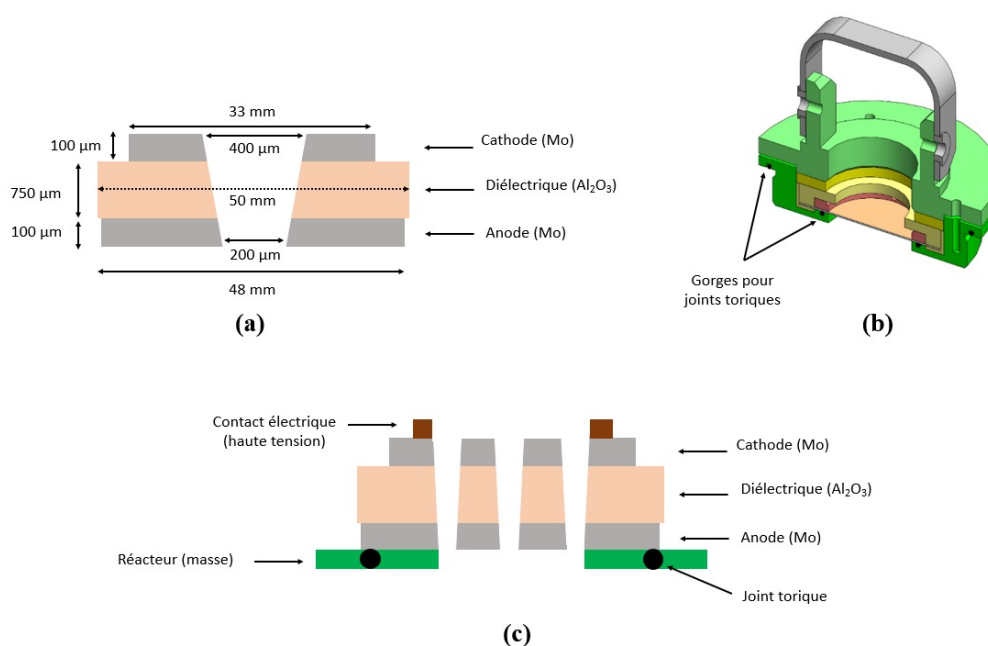


FIGURE 2.4 – (a) Schéma de la géométrie MHCD (exemple d'un seul trou ; le schéma n'est pas à l'échelle). (b) Schéma du système de montage de la matrice MHCD. (c) Schéma de l'ensemble matrice et porte matrice (exemple de 3 trous).

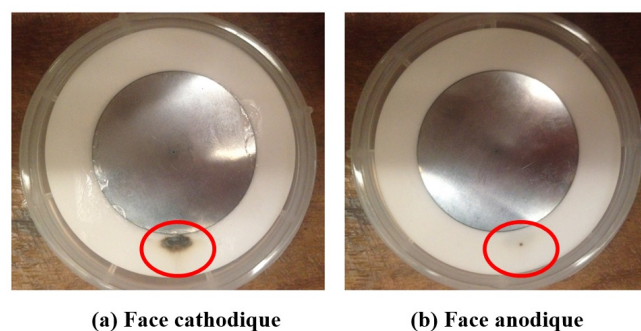


FIGURE 2.5 – Exemple de la dégradation d'une MHCD de diamètre de 400 μm , avec des électrodes symétriques. (a) Côté cathodique et (b) côté anodique.

Pour résoudre ce problème, nous avons opté pour des sandwichs avec des électrodes de diamètres différents ce qui permet d'éviter les points chauds. Les dimensions finalement retenues sont les suivantes : un diamètre de 48 mm pour l'anode et de 33 mm pour la cathode (cf. figure 2.4(a)). Un exemple d'une matrice utilisée dans ce réacteur est illustré sur la figure 2.6. Cette matrice est percée de 91 trous d'un diamètre de 400 μm espacés d'une distance de 1,6 mm centre à centre. Dans ce cas, il est possible d'utiliser ce type d'empilement sans endommagement visible lié à des arcs électriques. C'est donc cette configuration qui a été sélectionnée.

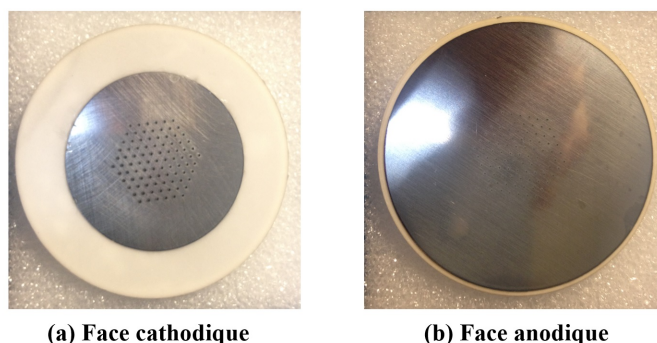


FIGURE 2.6 – Photographie d’une matrice MHCDs de 91 trous avec des électrodes dissymétriques : (a) côté cathodique (33 mm) et (b) côté anodique (48 mm).

2.1.3 Réacteur de dépôt

Le 3^{ème} et dernier type de réacteur qui a été développé dans le cadre de cette thèse est le réacteur destiné à réaliser les dépôts de h-BN. Il est présenté sur la figure 2.7.

La configuration est la même que celle du réacteur matriciel, à savoir une enceinte métallique étanche par rapport à l’extérieur avec un vide limite de 10^{-6} mbar sous pompage turbomoléculaire, deux chambres étanches l’une par rapport à l’autre et un porte matrice (et une matrice) séparant le réacteur en deux compartiments (deux chambres) étanches l’un par rapport à l’autre. L’étanchéité se fait ici à l’aide d’un joint cuivre entre le réacteur et le porte matrice, et un joint torique entre le porte matrice et le sandwich. Comme dans le réacteur matriciel, pour mieux maîtriser le différentiel de pression entre les deux chambres, deux pompes primaires sont connectées au réacteur, une pompe sur chacune des deux chambres. Pour la mesure de la pression, une jauge est installée sur chacune des deux chambres. A la différence du réacteur matriciel, les électrodes des matrices sont symétriques car le contact électrique se fait différemment. En effet, les électrodes possèdent ici à nouveau des lamelles pour les connexions électriques comme pour le réacteur monodécharge (cf. figure 2.7(a)). Contrairement aux deux autres réacteurs, le collage se fait dans ce réacteur à l’aide d’une colle céramique pour supporter les hautes températures impliquées par le porte substrat chauffant (de 300 jusqu’à 1000 °C). Ces températures élevées nous ont également conduit à refroidir les parois intérieures du réacteur de dépôt par une circulation d’eau de ville.

Dans ce réacteur, l’ensemble des composants nécessaires au procédé de dépôt tels que le porte-substrat (cf. figure 2.8) et le système d’injection de bore (cf. figure 2.9) ont été implémentés. L’ensemble est monté sur un châssis permettant de le surélever.

Les dépôts sont réalisés dans un premier temps sur des substrats en silicium (Si) d’orientation (100), d’un diamètre égal à 5 cm et d’une épaisseur de l’ordre de 200 μm . Ce substrat est posé sur un porte-substrat en molybdène (Mo) d’un diamètre de 5 cm également. Le porte-substrat est porté par un support cylindrique en molybdène. Il est chauffé par une résistance en graphite à une température qui peut atteindre 1000 °C. Cette température est suivie grâce

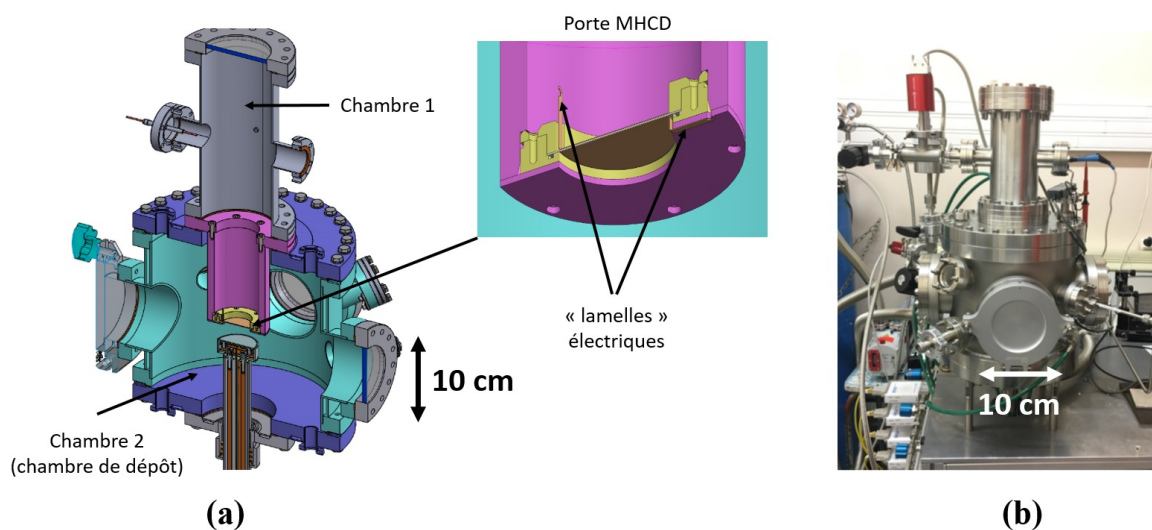


FIGURE 2.7 – (a) Schéma et (b) photographie du réacteur de dépôt.

un thermocouple de type K. Par ailleurs, ce porte-substrat est déplaçable verticalement ce qui permet d'étudier l'influence de la distance source plasma - substrat sur les films déposés. La mesure de la température en surface du substrat est effectuée par pyrométrie à travers le hublot positionné à 45° par rapport au plan du substrat. Enfin, le porte-substrat est connecté à un générateur DC dédié à la polarisation de ce dernier (positive dans le cadre de cette étude). Ceci permet d'étendre la décharge depuis les microdécharges jusqu'au porte-substrat (cf. MCSD, chapitre 1).

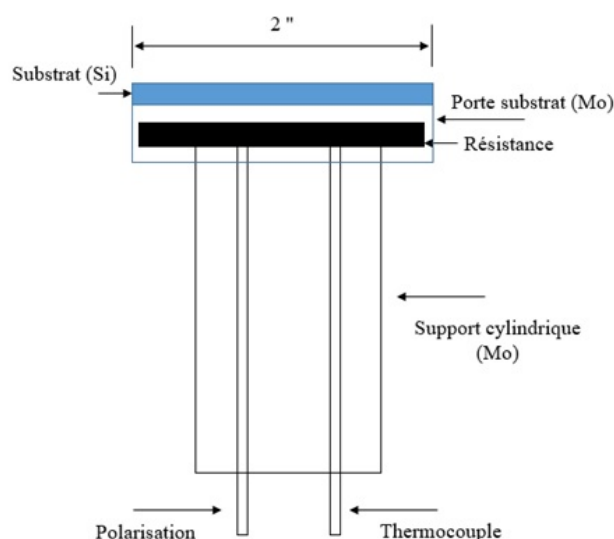


FIGURE 2.8 – Schéma de l'ensemble substrat/porte-substrat.

En ce qui concerne les précurseurs du dépôt, le gaz plasmagène N_2/Ar est utilisé comme

source d'azote atomique et le tribromure de bore (BBr_3) comme source de bore. Le BBr_3 est à l'état liquide dans les conditions standards (de température et de pression) et il est injecté dans le réacteur sous forme de vapeur grâce à un bulleur. Un schéma simplifié du circuit de gaz est illustré sur la figure 2.9. Le BBr_3 est un gaz hautement toxique, c'est pourquoi nous avons installé un piège à charbon actif entre le réacteur et la pompe. En outre, toutes les manipulations du précurseur de bore se font sous atmosphère contrôlée dans une boîte à gants.

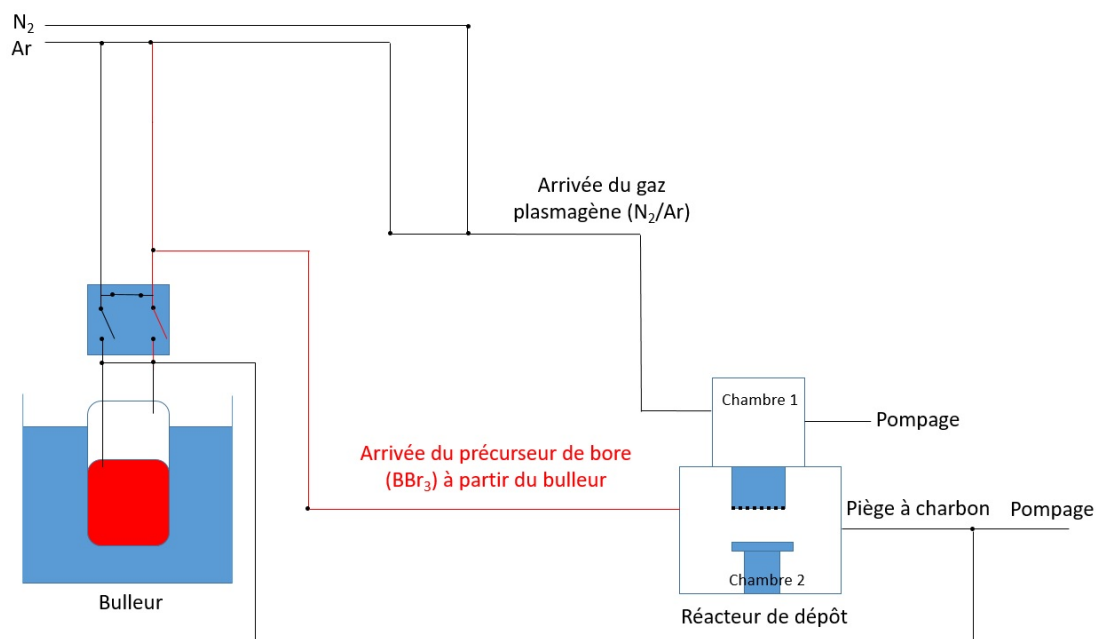


FIGURE 2.9 – Schéma simplifié du circuit gaz dans le réacteur de dépôt.

2.2 Outils expérimentaux

Deux types de techniques de caractérisation ont été utilisés en vue d'optimiser le procédé de synthèse développé dans le cadre de cette thèse : les diagnostics plasma et les diagnostics matériaux. En ce qui concerne la caractérisation de la décharge, nous avons utilisé : (i) des diagnostics électriques, pour comprendre le fonctionnement de la décharge et calculer en particulier la puissance et l'énergie déposée dans le plasma, et (ii) des diagnostics optiques tels que l'imagerie rapide et la spectroscopie d'émission pour l'identification des espèces, la détermination de la densité électronique ou encore la détermination des températures dans le plasma. La détermination de ces paramètres est nécessaire pour la compréhension des mécanismes réactionnels et l'optimisation du procédé de dépôt. En ce qui concerne la caractérisation des matériaux déposés, nous avons utilisé principalement les techniques de microscopie électronique en transmission (MET) ainsi que les techniques de spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS) et de spectroscopie Raman. Ces différentes techniques de caractérisation vont être détaillées dans les sections qui suivent.

2.2.1 Caractérisation du plasma

2.2.1.1 Diagnostics électriques

Dans le but d'étudier l'évolution de la tension et du courant de décharge dans les trois réacteurs présentés précédemment et ainsi remonter à la puissance et l'énergie déposées dans le plasma, des diagnostics électriques ont été réalisés.

En ce qui concerne le réacteur mono-décharge, le dispositif électrique est illustré sur la figure 2.10. Une différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes à l'aide d'une alimentation DC. Une tension négative est appliquée sur une des électrodes (la cathode) à travers une résistance de ballast (R_b) pour éviter le passage à l'arc. La borne positive, qui est reliée à la masse, est quant à elle mise en contact avec l'autre électrode (l'anode) à travers une résistance de mesure (R_m). Nous avons utilisé différentes résistances de ballast, R_b (520 k Ω et 760 k Ω) afin de pouvoir étudier les deux régimes de fonctionnement de la décharge (normal et auto-impulsionnel) pour les différentes conditions opératoires. La résistance de mesure est fixée quant à elle à 180 Ω . Une sonde de tension et un câble BNC sont utilisés pour la mesure de la tension et du courant de décharge respectivement. Pour la visualisation des signaux électriques les sondes ont été branchées sur un oscilloscope (Teledyne Lecroy, modèle HDO6104).

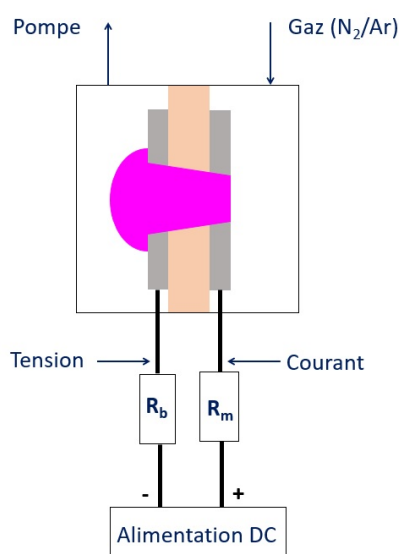


FIGURE 2.10 – Diagnostic électrique appliqué au réacteur mono-décharge.

En ce qui concerne les réacteurs matriciel et de dépôt, une différence de potentiel entre les électrodes est générée par une alimentation impulsionnelle développée en collaboration avec les équipes SEI et DIREBIO du LPGP (nous reviendrons plus en détails sur cette alimentation au cours du chapitre 4). Une tension négative est appliquée sur l'électrode de la chambre 1 (la cathode → chambre haute pression). La borne positive est mise en contact avec le réacteur qui représente la masse, l'anode se trouvant dans ce cas dans la chambre 2 (l'anode → chambre

basse pression) (cf. figure 2.11). Les points de mesures de tension et de courant sont indiqués sur la figure 2.11. Les deux sondes utilisées ont été branchées à un oscilloscope (Teledyne Lecroy modèle HDO6104 pour le réacteur matriciel et Teledyne LeCroy modèle Wavesurfer 10 pour le réacteur de dépôt) pour la visualisation des signaux électriques.

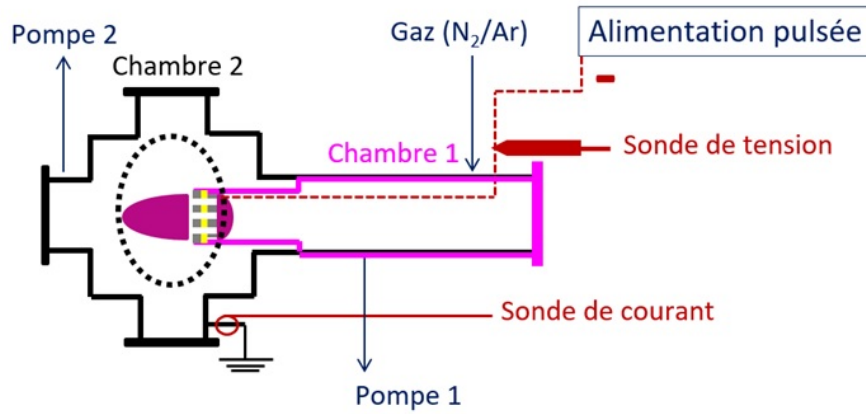


FIGURE 2.11 – Diagnostic électrique appliqué au réacteur matriciel.

Dans le cas d'une alimentation impulsionnelle, la puissance moyenne, P , et l'énergie délivrée par l'alimentation à chaque impulsion (énergie de décharge : E_d) sont calculées à partir des formules suivantes :

$$P = f \cdot E_d \quad (2.1)$$

$$E_d = \int_0^T V_d \cdot I_d \cdot dt \quad (2.2)$$

où f est la fréquence appliquée en régime impulsionnel, V_d et I_d , la tension et le courant de décharge, respectivement.

La mesure du courant de décharge (I_d) n'est pas directe car il est nécessaire de soustraire le courant capacitif (I_c) du courant total (I_t). Dans l'air, à pression atmosphérique, il n'y a pas d'amorçage de la décharge avec l'alimentation utilisée mais, néanmoins, nous mesurons un courant capacitif propre au système (sandwich + parasite), à partir duquel nous pouvons déduire la capacité du système ($C_{\text{système}}$). Cette capacité nous permet alors de calculer le courant capacitif. Les détails de cette méthode et les résultats associés seront présentés au chapitre 4.

Un récapitulatif des outils utilisés pour la caractérisation électrique des différents réacteurs étudiés est présenté dans la table 2.1.

	<i>Sonde de tension</i>	<i>Mesure de courant</i>	<i>Oscilloscope</i>
<i>Réacteur monodécharge</i>	Teledyne LeCroy HVP 120	Câble BNC	Teledyne LeCroy, modèle HDO6104
<i>Réacteur matriciel</i>	Teledyne LeCroy HVP 120	Magnetlab CT-C5.0	Teledyne LeCroy, modèle HDO6104
<i>Réacteur de dépôt</i>	Teledyne LeCroy PPE6kV	Teledyne LeCroy CP031	Teledyne LeCroy, modèle Wavesurfer 10

TABLE 2.1 – Instruments de caractérisation électriques utilisés sur les 3 réacteurs étudiés.

2.2.1.2 Diagnostics optiques : spectroscopie optique d'émission

La spectroscopie d'émission optique (OES) est une technique non intrusive basée sur l'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma. Elle est en particulier très utilisée dans le domaine des microplasmas car les dimensions microscopiques de ces derniers rendent les techniques de diagnostics très délicates. La technique OES permet d'identifier les différentes espèces excitées dans le plasma et, sous certaines conditions, d'estimer la valeur de la densité électronique et les températures dans le plasma. L'objectif de cette section est la présentation des dispositifs expérimentaux utilisés pour l'identification des espèces et la présentation du principe des méthodes de détermination des paramètres cités ci-dessus (densité électronique et températures dans le plasma) en précisant les raies spectrales utilisées et les hypothèses considérées. Nous précisons que l'étude de la détermination de la densité électronique est réalisée sur le réacteur mono-décharge en régime DC dans le cadre d'une étude fondamentale du schéma réactionnel dans les microplasmas en mélange N_2/Ar . La détermination des températures a été menée quant à elle sur le réacteur matriciel en régime impulsif dans le cadre de la caractérisation d'une matrice de microplasmas en mélange N_2/Ar .

a. Détermination de la densité électronique (n_e) dans le réacteur mono-décharge

La densité électronique a été déterminée à partir de l'élargissement Stark de la raie d'hydrogène H_β à 486.1 nm (qui est particulièrement sensible à cet élargissement). Pour observer la raie H_β , nous avons ajouté de l'hydrogène dans le mélange gazeux à hauteur de 1%. Nous avons utilisé le monochromateur de marque SOPRA ayant une distance focale de 2 mètres auquel est associée une dispersion spatiale de 0.001 nm/px pour la gamme de longueur d'onde observée ; cette résolution est nécessaire pour observer la raie H_β et donc déterminer la densité électronique.

Une lentille achromatique de 30 mm de focale a été utilisée pour l'observation du plasma dans le trou (cf. figure 2.12). La lentille permet de focaliser l'image de la MHCD sur la fente d'entrée du monochromateur. Le monochromateur est muni d'un réseau de diffraction de 1200 traits/mm. La raie H_β est observée au troisième ordre de diffraction. Un filtre bleu, laissant

passer uniquement les longueurs d'onde inférieures à 550 nm, est placé devant la fente d'entrée du monochromateur de manière à couper les émissions dans le deuxième ordre de diffraction du monochromateur qui se superposeraient éventuellement au troisième ordre observé (vers 730 nm). Un filtre passe haut laissant passer uniquement les longueurs d'onde supérieures à 400 nm, est également utilisé pour supprimer l'émission intense due à l'azote moléculaire. Pour s'affranchir des perturbations liées à l'expansion cathodique, nous avons placé le monochromateur en face du côté anodique (cf. figure 2.12).

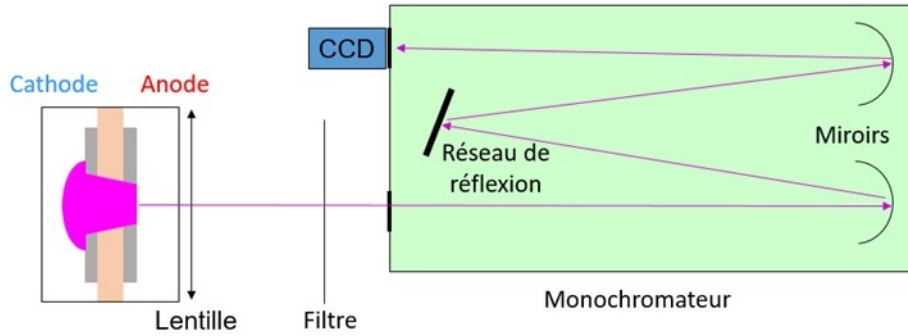


FIGURE 2.12 – Diagnostic optique appliqué au réacteur mono-décharge.

Bien que les raies d'émission d'un plasma soient fines, elles subissent néanmoins un élargissement résultant de différents phénomènes physiques :

1) L'élargissement dû à l'instrumentation, appelé généralement fonction d'appareil, qui dépend des largeurs de fentes d'entrée et de sortie du spectromètre, de la dispersion (diffraction du réseau et distance focale) et des aberrations. Un profil gaussien, obtenu à partir d'une raie ionique d'argon, en donne une bonne approximation (pour une ouverture de fente de 100 μm , $\Delta\lambda_{app} \approx 4\text{-}5 \text{ pm}$).

2) L'élargissement Doppler ($\Delta\lambda_D$) dû à l'agitation thermique des particules. Cet élargissement est décrit par l'équation suivante [63] :

$$\Delta\lambda_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda_{H\beta} (T_g/M)^{0.5} \quad (2.3)$$

Avec T_g la température du gaz et M la masse molaire de l'hydrogène. Le profil résultant est gaussien et sa largeur à mi-hauteur dépend donc de la température du gaz.

3) L'élargissement Van der Waals ($\Delta\lambda_{vdW}$) dû aux collisions entre les électrons et les atomes d'argon et d'azote. Cet élargissement est décrit par l'équation suivante [64] :

$$\Delta\lambda_{vdW} = 0.98 \times \frac{\lambda_{H\beta}^2}{2c} \left(\frac{9\pi\hbar R_\alpha^2}{16m_e^3} \right)^{2/5} \left(\frac{8kT_g}{\pi} \right)^{3/10} \times \frac{P}{kT_g} \times \left[\frac{X_{Ar}}{E_{Ar}^{4/5} \mu_{Ar}^{3/10}} + \frac{X_{N_2}}{E_{N_2}^{4/5} \mu_{N_2}^{3/10}} \right] \quad (2.4)$$

Avec $(R_\alpha^2)^{2/5} = 12.2$, P la pression de travail, X_i la fraction molaire de l'espèce i qui varie selon

les expériences, E_i l'énergie du premier état excité de l'espèce i connecté à l'état fondamental par une transition permise (11.3 eV pour Ar et 12.6 eV pour N_2) et μ_i la masse réduite de l'espèce i (0.976 g/mol pour Ar et 0.966 g/mol pour N_2). Cet élargissement dépend de la pression et conduit à un profil Lorentzien.

4) L'élargissement Stark ($\Delta\lambda_{\text{Stark}}$) dû à l'interaction des atomes rayonnants, des ions et des électrons libres du plasma, à travers les champs électriques créés par ces particules et dont la formule dépend de la densité électronique à travers l'équation suivante [65] :

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} = 4.7333 \times 200 \left(\frac{n_e}{10^{22}} \right)^{1/1.49} \quad (2.5)$$

La convolution de ces contributions conduit à un profil Lorentzien et la valeur de l'élargissement Stark à mi-hauteur est obtenue en utilisant l'équation suivante [65] :

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} = (\Delta\lambda_{\text{mes}}^{1.4} - \Delta\lambda_{\text{DI}}^{1.4})^{1/1.4} - \Delta\lambda_{\text{VDW}} \quad (2.6)$$

Avec

$$\Delta\lambda_{\text{DI}} = (\Delta\lambda_{\text{app}}^2 + \Delta\lambda_D^2)^{1/2} \quad (2.7)$$

Ainsi, nous pouvons remonter à la densité électronique en utilisant l'équation suivante :

$$n_e = 10^{22} \left(\frac{\Delta\lambda_{\text{Stark}}}{4.7333 \times 200} \right)^{1.49} \quad (2.8)$$

Nous précisons ici que cette méthode de détermination de n_e n'est possible que si cette dernière est supérieure à environ 10^{13} cm^{-3} , ce qui est le cas dans notre décharge sous nos conditions de pression et de température comme nous le verrons plus en détails au moment de la présentation des résultats dans le chapitre 3.

b. Détermination des températures du plasma dans le réacteur matriciel

Les températures dans le réacteur matriciel ont été déterminées expérimentalement à l'aide d'un spectromètre de marque Princeton Instruments Acton SP2750 ayant une distance focale de 750 mm et équipé d'un réseau gravé de 1200 traits/mm blazé vers 700 nm, ce qui nous donne une résolution en longueur d'onde de 0.02 nm. Le spectromètre est équipé d'une caméra ICCD (Princeton Instruments PI-MAX3, 1024 x 256 pixels, taille de pixel 26 μm , plage spectrale 140 - 900 nm). Ce système est piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel WinSpec. Les dispositifs optiques utilisés sont illustrés sur la figure 2.13.

Les températures vibrationnelles (T_{vib}) et rotationnelles (T_{rot}) ont été déterminées grâce aux intensités relatives des bandes rovibrationnelles de l'azote moléculaire. Notre microplasma étant hors-équilibre thermodynamique, les températures suivent l'inégalité suivante : $T_e > T_{\text{vib}} > T_{\text{rot}} = T_g$ [5]. Nous reviendrons sur la validité de l'égalité entre température rotationnelle et température du gaz au moment de la présentation des résultats au chapitre 5.

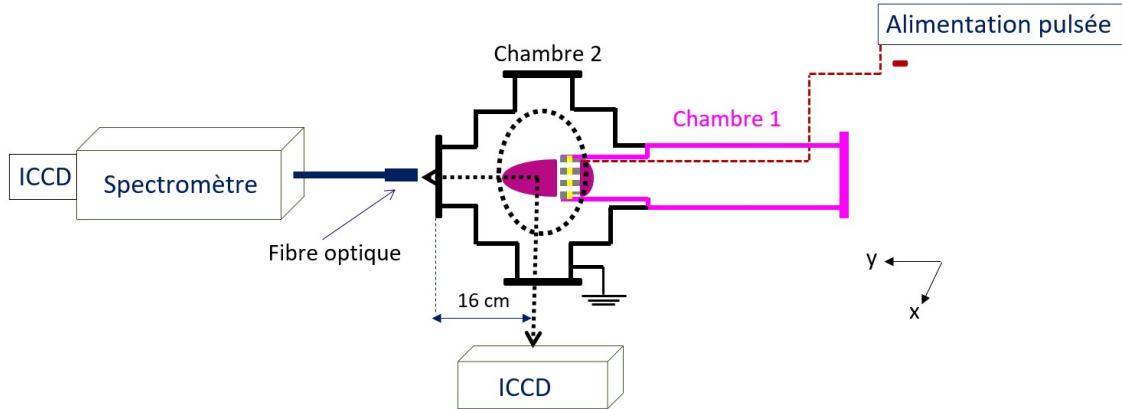
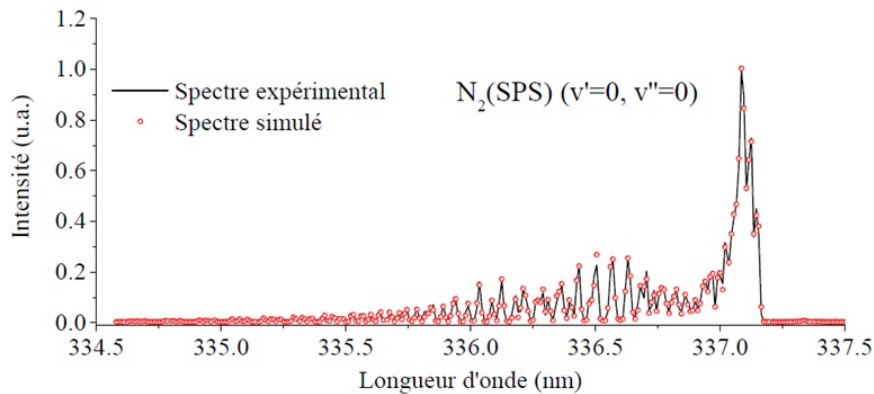


FIGURE 2.13 – Diagnostics optiques appliqués au réacteur matriciel.

Détermination de la température rotationnelle

Dans ce travail de thèse, la température rotationnelle est obtenue grâce au spectre d'émission de la transition : $v'=0 - v''=0$ du second système positif de l'azote $N_2(C)$ (SPS), dont la tête de bande se situe à 337.13 nm. Un exemple représentatif de l'émission de $N_2(C)$ est illustré sur la figure 2.14 [61]. Nous n'avons pas utilisé l'émission de $N_2(B)$ (premier système positif, FPS) dont l'intensité est plus faible sous nos conditions opératoires. La température rotationnelle est déduite en comparant la structure rotationnelle du spectre enregistré à celle des spectres simulés à l'aide du logiciel MatlabTM. La procédure de l'analyse des données et la discussion sur la validité de l'hypothèse $T_{\text{rot}} = T_g$, seront détaillées au moment de la présentation des résultats dans le chapitre 5.

FIGURE 2.14 – Exemple représentatif de méthode de calcul de la température rotationnelle (T_{rot})[61].

Détermination de la température vibrationnelle

La température vibrationnelle est obtenue grâce au tracé de Boltzmann à partir des bandes moléculaire de $N_2(C)$ avec les têtes de bandes respectives à 371.05, 375.54 et 380.49 nm. Un exemple représentatif est illustré sur la figure 2.15 [61].

L'utilisation du tracé de Boltzmann suppose que la population sur le niveau vibrationnel $N_2(C)$ obéisse à une distribution de Boltzmann. Dans cette hypothèse, on définit l'équation suivante [61] :

$$\ln(I_{v''}^{v'}/f_{v''}^{v'} \cdot A_{v''}^{v'}) = \text{const.} - 1,438487/T_{v'} \cdot G(v') \quad (2.9)$$

où I , f et A représentent respectivement l'intensité d'émission des transitions entre le niveau supérieur et le niveau inférieur, la fréquence de la transition et la probabilité de l'émission spontanée d'Einstein. $G(v')$ est le terme vibrationnel et $T_{v'}$ est la température vibrationnelle. En traçant $\ln(I_{v''}^{v'}/f_{v''}^{v'} \cdot A_{v''}^{v'})$ en fonction de $G(v')$, une droite est obtenue et à partir de la pente de cette droite nous en déduisons la température vibrationnelle.

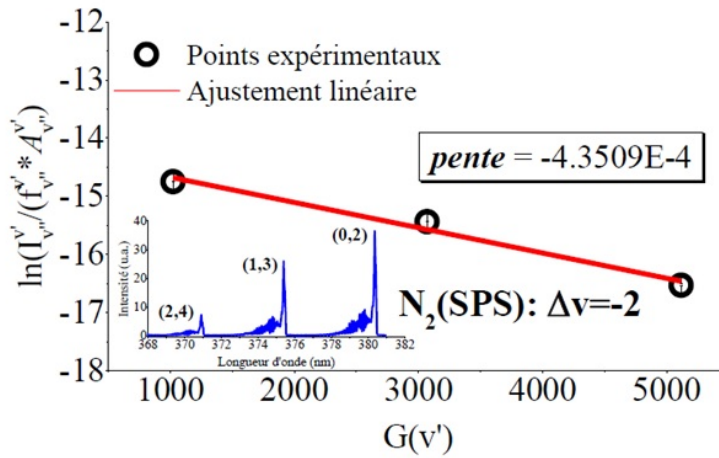


FIGURE 2.15 – Exemple représentatif de méthode de calcul de la température vibrationnelle (T_{vib}) [61].

c. Identification des espèces excitées

En ce qui concerne l'identification des espèces excitées dans le réacteur matriciel, nous avons utilisé le même montage optique (le même spectromètre et la même optique) que celui utilisé pour la détermination des températures (cf. figure 2.13).

En ce qui concerne le réacteur mono-décharge, nous avons utilisé un spectromètre de marque Princeton Instruments Acton SP2500, ayant une distance focale de 500 mm et équipé d'un réseau

gravé de 1200 traits/mm, ce qui nous donne une résolution en longueur d'onde de 0.03 nm. Le spectroscope est équipé d'une caméra CCD (Princeton Instruments PIXIS, 1024 x 256 pixels, taille de pixel 26 μm , plage spectrale 250 - 1100 nm). Ce système est piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel WinSpec.

La lumière de la décharge est focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre à l'aide d'une lentille de 50 mm de focale. Pour l'obtention d'images nettes, nous avons réalisé un montage dit « 4f ». La figure 2.16 illustre un schéma du montage 4f. La distance entre la décharge et la fente d'entrée du spectromètre est égale à 4 fois la focale de la lentille. Un filtre passe haut laissant passer uniquement les longueurs d'onde supérieures à 400 nm, est également utilisé pour supprimer l'émission intense due à l'azote moléculaire.

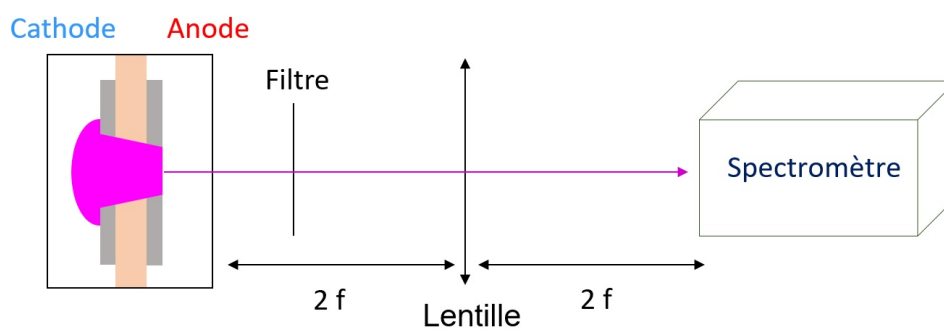


FIGURE 2.16 – Schéma du montage 4f pour le réacteur mono-décharge.

La calibration en longueur d'onde des spectromètres dans les deux situations a été réalisé à l'aide d'une lampe de calibration à Mercure.

2.2.1.3 Diagnostics optiques : imagerie rapide

L'étude résolue temporellement et spectralement des matrices de MHCDs en mélange N_2/Ar en régime impulsionnel a été réalisée grâce à une caméra ICCD (Intensified Charge Coupled Device) PI-MAX3 de Princeton Instruments. A l'aide d'un support mobile, nous avons pu placer la caméra perpendiculairement à la décharge (comme illustré sur la figure 2.13). La caméra est constituée d'un tube intensificateur d'images et d'un capteur CCD. L'ensemble est contrôlé par une carte d'acquisition et piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel WinSpec. Le contrôle de la caméra consiste à choisir le temps d'exposition, le temps de pause et le temps de déclenchement. Il est possible de travailler en régime continu (mode « shutter ») qui permet une prise d'images intégrée dans le temps, ou en mode impulsionnel (mode « gate ») pour une prise ponctuelle d'images résolues temporellement.

Pour les besoins de notre étude, nous avons utilisé deux types d'objectifs : (i) un objectif visible (300-800 nm) macro Nikon de focale 60 mm ayant une ouverture maximale de f/2.8 et une ouverture minimale f/32 et (ii) un objectif sensible dans le domaine UV (220-900 nm), (EADS Sodern 100F/2.8), de focale 100 mm et de diamètre 25 mm. Nous avons également utilisé

des filtres interférentiels (fournis par Andover Corporation) à 337 nm (Bandpass Filter FWHM 10nm 50 mm diam), 390 nm (Bandpass Filter FWHM 10nm 50 mm diam) et 580 nm (Bandpass Filter FWHM 10nm 50 mm diam).

2.2.2 Caractérisation du matériau déposé

Cette partie est dédiée aux techniques de caractérisation des matériaux qui ont été utilisées dans le cadre de cette thèse. L'objectif est de donner une description succincte de chaque appareillage.

2.2.2.1 Microscopie électronique en transmission (MET)

Pour étudier les couches de h-BN synthétisées par le procédé microplasma, nous avons utilisé un microscope électronique en transmission (MET) de marque Jeol JEM 2010. Cette technique est adaptée pour l'observation d'objets de dimension nanométrique. En effet, contrairement à la microscopie optique qui utilise des photons pour collecter l'image, la microscopie MET utilise des électrons pour exciter l'objet. Ces électrons possèdent une énergie de plusieurs keV (et la résolution correspondante est < 0.1 nm).

De manière générale, les images obtenues fournissent des informations concernant la distribution spatiale des phases, la régularité des couches, la rugosité des interfaces et la taille des cristallites [66, 67, 68].

2.2.2.2 Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS)

En plus de son application en imagerie, le microscope électronique en transmission a été utilisé pour identifier la nature des atomes présents dans nos échantillon en utilisant la spectroscopie de pertes d'énergie électroniques EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Son principe consiste en l'excitation de l'échantillon par faisceau d'électrons incidents de haute énergie et en mesurant par la suite les pertes d'énergie subies par les électrons.

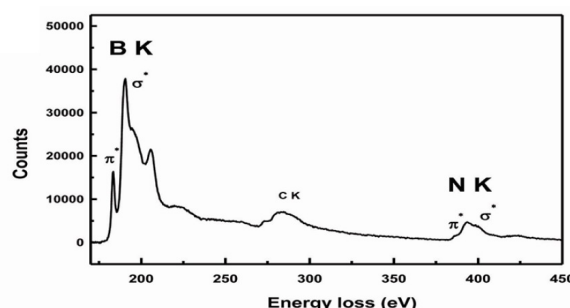


FIGURE 2.17 – Spectre EELS présentant les seuils de B et N [44].

Un spectre EELS est constitué d'une part d'une zone de pertes proches (jusqu'à quelques dizaines d'eV) dominée par un pic plus ou moins large correspondant à l'excitation collective de

l'ensemble des électrons de valence de l'échantillon et appelé pic de plasmon. D'autre part, d'une zone de haute énergie (zone de pertes lointaines) constituée d'une succession de discontinuités appelées seuils d'absorption qui correspondent aux transitions des électrons des couches internes (électrons de coeur) vers les états inoccupés de la bande de conduction [68]. Ces seuils sont caractéristiques des atomes présents dans le matériau. Un exemple de spectre haute énergie comportant les seuils de bore et de l'azote est présenté sur la figure 2.17.

2.2.2.3 Spectroscopie Raman

Nous avons également caractérisés les films déposés par microplasmas par spectroscopie Raman (spectromètre Jobin-Yvon HR800). Cette technique est utilisée pour étudier les modes de vibration d'assemblages atomiques ou moléculaires. Elle permet de mesurer l'état vibrationnel des matériaux sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique. Son principe repose sur la diffusion inélastique de photons entraînant un changement de longueur d'onde de la radiation émise par l'échantillon (et donc un changement d'énergie).

Dans le processus de diffusion Raman, les variations d'énergie sont mesurées en écart relatif par rapport à l'énergie incidente : c'est le déplacement Raman exprimé en cm^{-1} . De manière générale, cette technique fournit des informations concernant la nature physico-chimique, l'état de contraintes et de dopage, la structure et l'orientation cristalline [69, 66, 67, 68].

La figure 2.18, présente un exemple de spectre Raman typique d'un monocristal h-BN (cercle bleu et rouge) [70]. Le pic présent autour de 1369 cm^{-1} confirme la présence de h-BN.

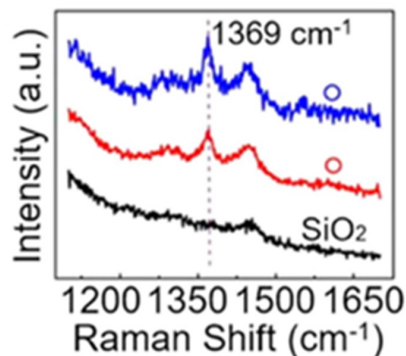


FIGURE 2.18 – Spectre Raman d'un monocristal de h-BN [70].

2.3 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de faire une présentation globale des réacteurs développés et étudiés dans le cadre de cette thèse, ainsi que d'exposer les techniques expérimentales utilisées pour les caractériser. Dans la première section du chapitre, nous avons présenté brièvement les trois réacteurs développés en précisant la géométrie des MHCDs et les alimentations utilisées

dans chacun des réacteurs. Puis, dans la deuxième section nous avons présenté les techniques expérimentales utilisées pour les diagnostics plasma et matériau.

Chapitre 3

Étude d'une MHCD en régime continu dans un mélange N_2/Ar

Sommaire

3.1	Caractérisation expérimentale	46
3.1.1	Diagnostics électriques	46
3.1.2	Diagnostics optiques	56
3.1.3	Conclusions de l'étude expérimentale	62
3.2	Caractérisation théorique : modèle global	63
3.2.1	Description du modèle	63
3.2.2	Résultats	68
3.3	Conclusion	72

Le procédé « MHCD » de synthèse de h-BN développé dans le cadre de cette thèse est basé sur une microdécharge en mélange N_2/Ar (pour la production des atomes d'azote) et sur l'introduction d'un précurseur de bore (BBr_3) dans la chambre basse pression du réacteur de dépôt (pour la production des atomes de bore) (cf. chapitre 2). La décharge est le siège de nombreuses réactions entre les différentes espèces en présence, en particulier les électrons, les ions et les états excités de l'argon et de l'azote. L'optimisation de ce nouveau procédé de dépôt passe par la compréhension de la physique fondamentale d'une MHCD en milieu réactif de manière à identifier les mécanismes gouvernant la production d'azote atomique dans le milieu, espèce clé pour la synthèse de h-BN.

Dans cette optique, ce chapitre est dédié à l'étude d'une MHCD en mélange N_2/Ar aussi bien expérimentalement que théoriquement. Cette étude a été menée en utilisant une excitation continue (DC), en maintenant des pressions égales dans les deux chambres du réacteur (anodique et cathodique), sans tenir compte du précurseur de bore. Le choix du cadre de cette étude a

été motivé par soucis de clarté et de simplicité en vue de la compréhension de la physique fondamentale de ce type de décharge.

Dans un premier temps, le système a été caractérisé expérimentalement, en utilisant des diagnostics électriques et optiques. La caractérisation électrique nous a permis de comprendre les différents régimes de fonctionnement et de déterminer la puissance injectée dans la décharge. La caractérisation par spectroscopie d'émission optique nous a quant à elle permis d'identifier les espèces présentes dans la décharge, et en particulier l'azote atomique, et de déterminer la densité électronique grâce à l'élargissement Stark de la raie H_β . Les résultats de cette étude expérimentale seront présentés dans la première section de ce chapitre. En parallèle, un modèle global, c'est-à-dire moyenné en volume (0D), a été développé pour compléter les résultats expérimentaux. L'un des paramètres d'entrée du modèle est la puissance injectée dans la décharge qui est déterminée à partir de l'étude expérimentale. Une étude paramétrique permet de déterminer l'évolution des paramètres de la décharge (densités des différentes espèces et température électronique) en fonction des conditions opératoires (pression, courant de décharge et composition gazeuse). Cette étude théorique sera présentée dans la deuxième section de ce chapitre.

3.1 Caractérisation expérimentale

L'étude expérimentale présentée dans ce chapitre a été réalisée dans le réacteur mono-décharge (une seule MHCD), en régime continu dans un mélange N_2/Ar à basse pression (30-80 mbar). Nous n'avons pas pu travailler à plus haute pression pour des raisons d'instabilité de la décharge. Dans l'ensemble des expériences menées, le diamètre du trou est égale à $400\ \mu m$ et la distance inter-électrode à $750\ \mu m$.

Le réacteur, la géométrie MHCD, ainsi que les diagnostics optiques et électriques utilisés ont été discutés en détails dans le chapitre 2. Les résultats de cette étude expérimentale ont été obtenus dans le cadre du stage de master 2 de Fatma Ben Baha, effectué au LSPM entre mars et août 2018.

3.1.1 Diagnostics électriques

La caractérisation électrique d'une MHCD DC en mélange N_2/Ar qui a été réalisée dans le cadre de cette thèse, a pour objectif la détermination des caractéristiques électriques de la décharge, à savoir le courant de décharge I_d , la tension de décharge V_d et la fréquence d'oscillation f , en fonction des conditions opératoires (tension appliquée V_0 , pression P et % d'Ar dans le mélange N_2/Ar). Cette étude paramétrique a été réalisée dans les deux régimes de fonctionnement de la microdécharge, à savoir le régime normal et le régime auto-impulsionnel (cf. chapitre 1).

3.1.1.1 Régime normal

Le régime normal d'une microdécharge DC a été bien décrit au chapitre 1. Nous rappelons simplement ici que, durant ce régime, le plasma s'étend à l'extérieur du trou sur la surface cathodique (« expansion cathodique » de la décharge) et le courant et la tension de décharge sont continus. La tension de décharge est quasiment indépendante du courant de décharge dans ce régime (cf. figure 1.5 du chapitre 1 et figure 3.3a ci-dessous). Le paramètre qui permet de fixer le courant de décharge (paramètre de contrôle) est la tension appliquée V_0 (tension en sortie de l'alimentation DC). La résistance de ballast (R_b) utilisée ici est fixée à 520 k Ω .

La figure 3.1 présente l'évolution de I_d en fonction de V_0 pour un mélange gazeux composé de 50% N_2 / 50% Ar et une pression de 40 mbar. V_0 varie entre 700 et 950 V. En dessous de 700 V la décharge bascule en régime auto-impulsionnel et au-delà de 950 V nous sommes limités par l'alimentation utilisée. Nous observons que I_d augmente de façon linéaire avec V_0 . Le courant passe de 0.7 mA pour $V_0 = 700$ V à 1.2 mA pour $V_0 = 950$ V.

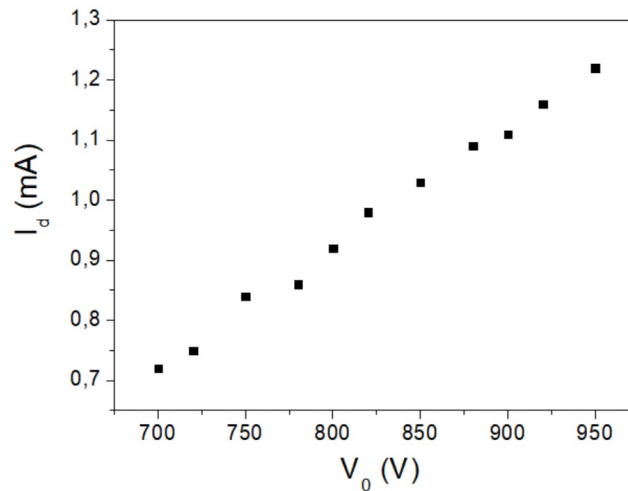


FIGURE 3.1 – Évolution du courant de décharge (I_d) en fonction de la tension appliquée (V_0) dans un mélange 50% N_2 / 50 %Ar pour une pression de 40 mbar.

Dans ce qui suit, nous allons étudier l'effet de la pression de travail et de la composition gazeuse sur les paramètres électriques : V_d , I_d et R_d , R_d étant la résistance de la décharge définie par le rapport V_d/I_d . Nous précisons que d'un point de vue électrique la micro-décharge peut être assimilée à une résistance en parallèle avec une capacité (cf. chapitre 4).

a. Effet de la pression

Les évolutions de V_d , I_d et R_d en fonction de la pression pour une composition gazeuse de 60% N_2 / 40% Ar sont présentées sur les figures 3.2(a), 3.2(b) et 3.2(c), respectivement. V_0 est constante et égale à 950 V pour toutes les conditions. L'influence de la pression a été étudiée

sur un intervalle allant de 40 à 80 mbar.

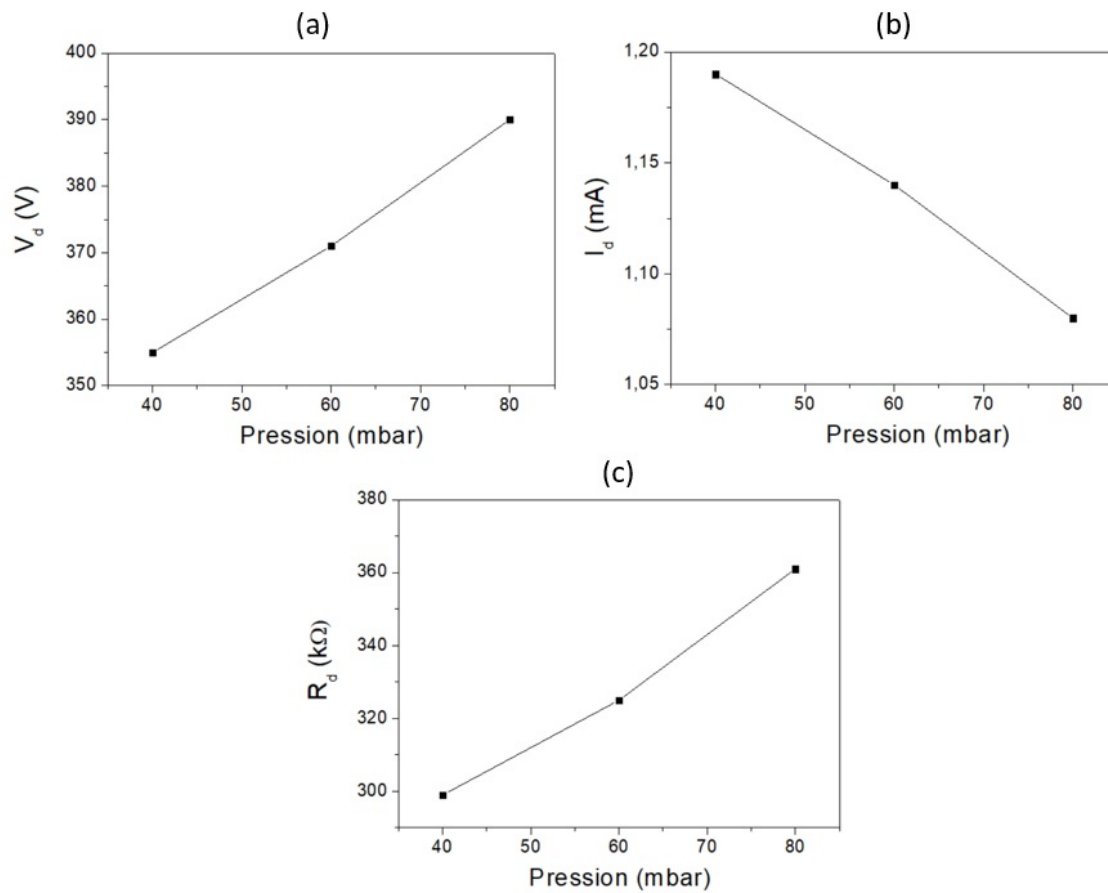


FIGURE 3.2 – Évolution de (a) la tension de décharge, (b) le courant de décharge et (c) la résistance de la décharge, en fonction de la pression pour une composition gazeuse de 60% N_2 / 40% Ar. V_0 est constante et égale à 950 V.

Nous observons que pour un V_0 donné, V_d augmente avec la pression alors que I_d diminue. Nous notons également que l'effet de la pression est plus important sur V_d que sur I_d . En effet, une augmentation de la pression de 40 à 80 mbar entraîne une augmentation de V_d de 11% et une diminution de I_d de 7%.

Les évolutions de V_d et I_d entraînent une augmentation de la résistance de la décharge avec la pression (cf. figure 3.2(c)). R_d vaut quelques centaines de kΩ. Nous précisons ici que ces observations restent les mêmes quel que soit le mélange gazeux considéré (% d'Ar dans le mélange N_2/Ar). Les tendances observées dans cette étude sont en accord avec la littérature [24, 71].

En ce qui concerne l'évolution de la tension de décharge, elle est en accord avec le modèle de gaine cathodique développé dans Lazzaroni *et al.* [72] et en particulier avec l'équation liant V_d à la pression P et à l'épaisseur de la gaine cathodique d , qui peut être résumée de la manière suivante : $V_d \propto P \times d$. Lorsque la pression augmente, la distance séparant deux collisions ionisantes est plus courte entraînant une ionisation plus efficace et ainsi une épaisseur de gaine d nécessaire

pour assurer la continuité du courant plus courte [1]. L'augmentation de la tension de décharge avec la pression observée sur la figure 3.2(a), indique donc que la taille de la gaine doit évoluer moins vite que la pression sur l'intervalle balayé.

En ce qui concerne l'évolution du courant de décharge, nous pouvons également l'expliquer à partir du modèle de gaine proposé dans [72], et en particulier à partir de l'équation qui lie I_d à V_d , d et à la surface de l'expansion cathodique S_C : $I_d \propto S_C \times V_d/d$. Nous avons vu précédemment que V_d augmente avec la pression alors que d diminue. Par ailleurs, les travaux de Dufour *et al.* [24], réalisés en utilisant une caméra rapide (ICCD), ont montré que S_C diminue avec la pression, en argon et en hélium, sur une gamme de pression allant de 100 à 800 Torr (133 à 1066 mbar).

Pour expliquer l'évolution de la résistance de la décharge, il est pertinent de calculer quelle serait la résistance d'une décharge occupant l'intégralité du microtrou. L'expression de cette dernière peut être écrite de la manière suivante [73, 74] :

$$R_d = \frac{m_e \nu_m}{n_e e^2} \frac{L_{\text{tot}}}{A} \quad (3.1)$$

avec $m_e = 9 \times 10^{-31}$ kg la masse de l'électron, ν_m la fréquence de collision élastique électrons-neutres, $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C la charge élémentaire, n_e la densité électronique, $L = 1$ mm la longueur totale du trou (diélectrique + 2 électrodes) et $A = \pi R^2$ la section du trou avec R le rayon du trou. Pour une pression de 50 mbar, $\nu_m = 1.1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ et d'après les résultats qui seront présentés dans la suite du chapitre (diagnostics optiques et modèle global) $n_e \sim 5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$, ce qui donne une valeur de R_d de l'ordre de 500 Ω qui est bien inférieure aux valeurs présentées sur la figure 3.2(c) comprises entre 300 et 400 k Ω . Cela démontre que la résistance de la décharge correspond non pas à la résistance de la colonne positive (plasma quasi-neutre dans le trou) mais à la résistance de la gaine cathodique où la chute de tension est localisée.

En première approximation, nous pouvons écrire que la résistance de la gaine cathodique varie comme le rapport P/n_e (pour obtenir une expression analytique de R_d , il faudrait développer un modèle de gaine complet). Comme nous le verrons plus loin dans le chapitre, n_e varie peu avec la pression sur la gamme de valeurs considérée dans cette étude (cf. figures 3.14 et 3.17) et, par conséquent, il est attendu que R_d augmente avec la pression, de manière quasi-linéaire, ce qui est bien observé sur la figure 3.2(c).

b. Effet de la composition gazeuse

Les caractéristiques tension de décharge - courant de décharge pour trois compositions gazeuses différentes (à savoir 0, 50 et 80 % d'Ar dans le mélange N₂/Ar) sont présentées sur la figure 3.3(a) pour une pression de 40 mbar. Nous précisons ici que le fait que la caractéristique obtenue en azote pur ne soit pas présentée pour des courants inférieurs à 1.05 mA est lié à la transition du régime normal au régime auto-impulsionnel. La figure 3.3(b) présente quant à elle l'évolution

de R_d en fonction de I_d , dans les mêmes conditions opératoires.

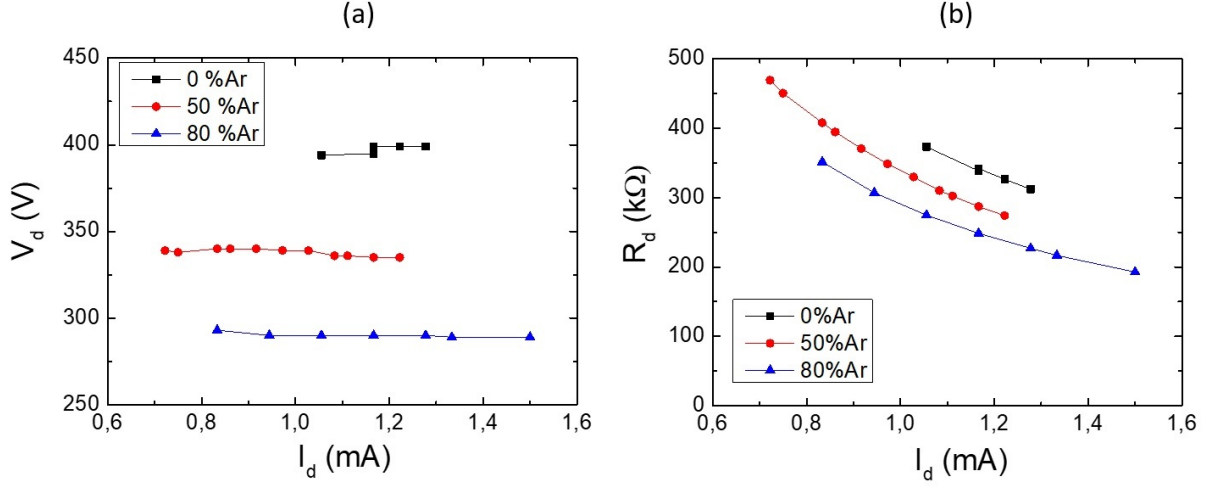


FIGURE 3.3 – Évolution de (a) la tension de décharge et (b) la résistance de décharge en fonction du courant de décharge, pour différentes compositions gazeuses (100% N_2 en noir, 50% $N_2/50\%$ Ar en rouge et 20% $N_2/80\%$ Ar en bleu) avec $P = 40$ mbar.

Nous observons que la tension de décharge est quasiment indépendante du courant de décharge, quelle que soit la composition gazeuse. Cette observation est typique d'une caractéristique en régime normal de fonctionnement (cf. chapitre 1). Nous observons également que, pour un courant de décharge donné, la tension de décharge diminue quand la fraction d'Ar dans le mélange gazeux augmente. Ceci est lié au fait que les mécanismes de pertes sont plus nombreux en présence d'azote et par conséquent, la tension de décharge nécessaire pour assurer l'équilibre entre production et perte doit être plus importante quand la fraction d'argon diminue.

La figure 3.4 présente l'évolution de la tension de décharge et du courant de décharge en fonction de la composition gazeuse pour une pression de 40 mbar et pour une tension appliquée constante égale à 950 V. Nous observons la diminution de V_d et l'augmentation de I_d avec l'ajout d'argon dans le mélange gazeux, à pression et tension appliquée constantes. Ces tendances peuvent à nouveau être expliquées par l'augmentation des mécanismes de perte quand la fraction d'azote dans le mélange gazeux augmente. Comme nous le verrons dans les chapitres 4 et 5, nous avons observé des tendances similaires dans le cas de notre étude en excitation impulsionnelle pour 7-MHCDs (cf. figure 4.19) et 1 MHCD (cf. figure 5.13).

La résistance de la décharge diminue quant à elle avec le courant de décharge, quelque soit la composition gazeuse. Et pour un courant de décharge donné, R_d diminue quand la fraction d'Ar dans le mélange gazeux augmente. Cette tendance peut être expliquée par le fait que la résistance de la décharge varie comme le rapport P/n_e (cf. section a). En effet, comme nous le verrons plus loin dans le chapitre, n_e diminue lorsque la fraction d'azote dans le mélange gazeux augmente du fait de l'augmentation du taux des réactions de collisions inélastiques (cf. figure 3.17). Par conséquent, pour une pression donnée, lorsque la fraction d'Ar dans le mélange gazeux

augmente, la densité électronique augmente et donc le rapport P/n_e diminue d'où la variation de R_d avec la composition gazeuse obtenue sur la figure 3.3(b).

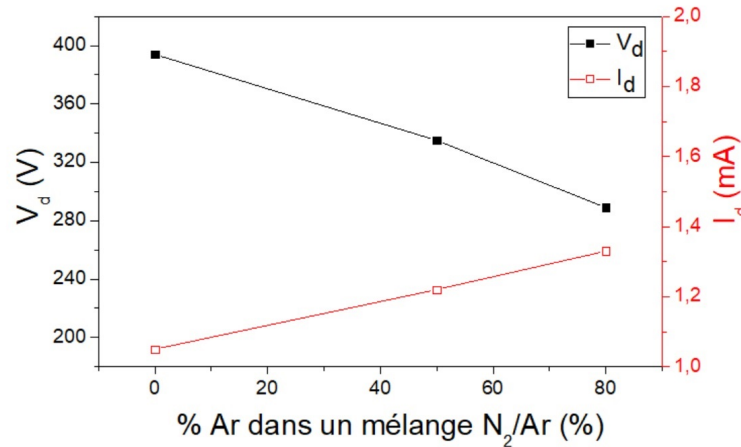


FIGURE 3.4 – Évolution de la tension (en noir) et du courant (en rouge) de décharge en fonction de la composition gazeuse avec $P = 40$ mbar et $V_0 = 950$ V.

3.1.1.2 Régime auto-impulsionnel

Le régime auto-impulsionnel (en anglais « self-pulsing ») en présence d'une excitation DC a été bien décrit au chapitre 1. Nous rappelons simplement ici que, durant ce régime, le plasma oscille entre l'intérieur et l'extérieur du trou avec une fréquence f de l'ordre de la dizaine de kHz [15, 16]. Le courant et la tension de décharge ne sont alors plus continus mais périodiques.

Pour mieux visualiser le comportement électrique de la micro-décharge en régime auto-impulsionnel, nous présentons sur la figure 3.5(a), un exemple de l'évolution temporelle de la tension et du courant de décharge, dans un mélange 50% N_2 / 50% Ar, pour une pression de 40 mbar et une tension appliquée de 700 V. Cette figure illustre les oscillations de la tension et du courant de décharge. La fréquence d'oscillation vaut 22 kHz. La tension varie entre 300 et 470 V et le maximum du pic de courant vaut 3.4 mA. Il a été montré dans des études antérieures que les oscillations ne dépendent ni de l'alimentation ni de la résistance de charge [16].

De façon à mieux comprendre la dynamique de la décharge, nous pouvons également tracer les signaux électriques dans l'espace des phases, c'est-à-dire l'évolution de V_d en fonction de I_d . La figure 3.5(b) correspond aux résultats obtenus dans un mélange de 50% N_2 / 50% Ar pour une pression de 40 mbar et une tension appliquée de 700 V. L'évolution des signaux électriques dans l'espace $V_d = f(I_d)$ permet de visualiser les 3 phases de la dynamique de la décharge durant le régime auto-impulsionnel.

$V_{\max}$ indique la valeur de la tension à partir de laquelle la décharge s'étend à l'extérieur du trou (sur la surface cathodique extérieure), $I_{\max}$ indique la valeur du courant pour laquelle l'expansion cathodique extérieure est maximale et $V_{\min}$ et $I_{\min}$ indique respectivement les valeurs minimales de la tension et du courant pour lesquelles la décharge peut être maintenue à l'extérieur

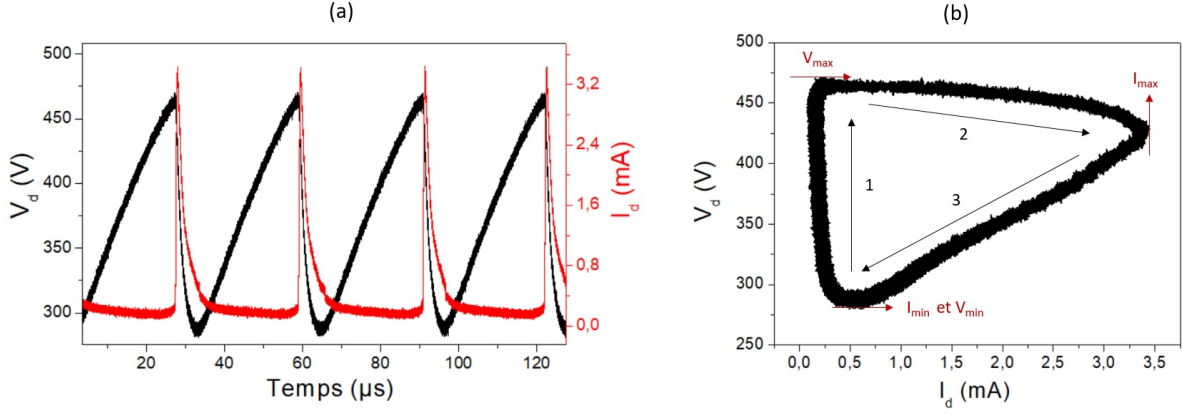


FIGURE 3.5 – (a) Variation temporelle de la tension (en noir) et du courant (en rouge) de décharge et (b) espace des phases dans le régime auto-impulsionnel. Cas d'un mélange 50% N₂ / 50% Ar avec $P = 40$ mbar et $V_0 = 700$ V.

du trou. La phase comprise entre $I_{\max}$ et $I_{\min}$ correspond à la diminution progressive de l'expansion cathodique de la décharge à l'extérieur du trou dont le temps de décroissance associé est lié à la résistance de la décharge. Cette dernière a été décrite en détails dans Lazzaroni *et al.* [15]. La résistance peut être décrite par la formule suivante : $R_d = -A_2 \cdot \tanh((I_d - I_{\lim})/p) + A_1 + A_2/I_d$, avec p le paramètre qui contrôle la pente de la transition entre régime anormal et régime normal, A_1 et A_2 les paramètres déterminant les valeurs minimales et maximales de R_d et A_3 la tension de translation verticale de la caractéristique dans l'espace des phases. Cette expression de la résistance de décharge simule la présence d'un interrupteur permettant la transition entre les deux régimes entre lesquels la décharge oscille : le régime anormal à bas courant durant lequel la décharge est confinée à l'intérieur du trou et le régime normal à plus fort courant durant lequel la décharge s'étend sur la surface cathodique extérieure au trou. Autrement dit, ce modèle suppose que le système oscille entre une décharge hautement résistive confinée à l'intérieur du trou et une décharge faiblement résistive qui s'étend à l'extérieur du trou.

Tout comme pour le régime normal, nous avons étudié les caractéristiques électriques de la décharge en fonction de la tension appliquée, de la pression et de la composition gazeuse.

a. Effet de la tension appliquée

La figure 3.6 illustre l'évolution de l'espace des phases en fonction de V_0 , dans l'azote pur pour 40 mbar. Nous observons que la valeur maximale de la tension $V_{\max}$ est quasiment indépendante de V_0 alors que la valeur minimale de la tension $V_{\min}$ diminue légèrement quand V_0 augmente. Cela indique que la tension nécessaire pour initier une décharge sur la surface cathodique extérieure est indépendante de V_0 alors que la tension pour laquelle il n'y a plus d'expansion du plasma en dehors du trou est plus faible pour les grandes valeurs de V_0 . Par ailleurs, nous observons que la valeur maximale du courant, $I_{\max}$, est plus importante pour les plus grandes valeurs de V_0 . La

pente de $V_d=f(I_d)$ durant la phase 1 du cycle, qui est liée à la résistance quand la décharge est confinée dans le trou, est quasiment infinie (ligne verticale dans l'espace des phases), quelque soit la valeur de V_0 . Nous observons également que la pente de $V_d=f(I_d)$ durant la phase 3 du cycle (liée à la résistance quand la décharge s'étend à l'extérieur du trou) ne présente qu'une faible dépendance à V_0 .

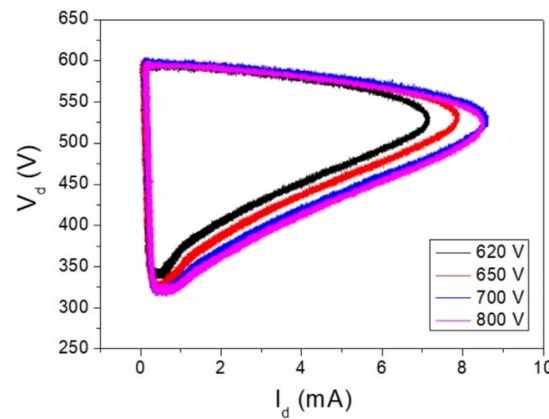


FIGURE 3.6 – Évolution dans l'espace des phases du cycle de la décharge en fonction de V_0 (620 V en noir, 650 V en rouge, 700 V en bleu et 800 V en rose) en azote pur avec $P = 40$ mbar.

La figure 3.7 présente quant à elle l'évolution de la fréquence auto-impulsionnelle en fonction de V_0 , pour une composition gazeuse de 50% N_2 /50% Ar et une pression de 40 mbar. Premièrement, nous pouvons noter que les ordres de grandeurs des fréquences obtenues dans le cadre de cette étude (quelques dizaines de kHz) correspondent aux valeurs que nous trouvons dans la littérature pour le même type de décharge [15, 16]. Le premier et le dernier points définissent la taille de la fenêtre instable, c'est-à-dire la plage de V_0 pour laquelle la décharge est en régime auro-impulsionnel. Deuxièmement, nous observons une augmentation quasi linéaire de la fréquence avec V_0 . Cette observation est en accord avec la littérature [71, 15].

b. Effet de la pression

Les figures 3.8 et 3.9 présentent l'évolution de l'espace des phases et de la fréquence d'oscillations en fonction de la pression de travail, respectivement.

Nous observons premièrement que l'aire du cycle dans l'espace des phases augmente de manière significative avec la pression. En effet, pour une pression de 40 mbar la chute de tension, $\Delta V_d = V_{\max} - V_{\min}$, vaut 190 V et la valeur maximale du courant $I_{\max}$ 3.5 mA, alors que pour une pression de 80 mbar, ces deux grandeurs sont égales respectivement à 290 V et 16 mA. Deuxièmement, nous observons que la tension nécessaire pour initier une décharge sur la surface cathodique extérieure, $V_{\max}$, augmente avec la pression alors que la tension pour laquelle il n'y a plus d'expansion du plasma en dehors du trou, $V_{\min}$, est quasiment indépendante de la pression.

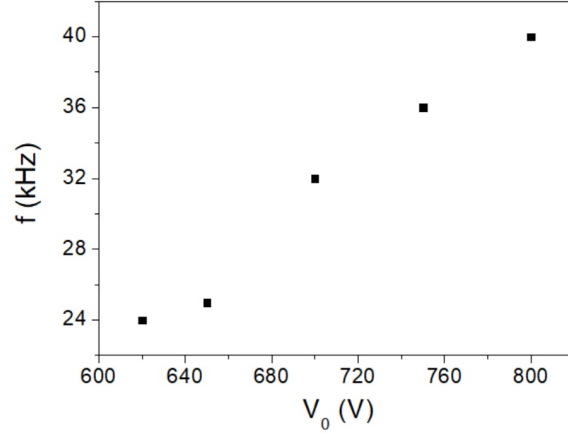


FIGURE 3.7 – Effet de la tension appliquée sur la fréquence d'oscillations pour une composition gazeuse de 50% N_2 /50% Ar avec $P = 40$ mbar.

La pente de $V_d=f(I_d)$ durant la phase 1 du cycle (liée à la résistance quand la décharge est confinée dans le trou), est quasiment infinie (ligne verticale dans l'espace des phases), quelque soit la valeur la pression. Nous observons en revanche que la pente de $V_d=f(I_d)$ durant la phase 3 du cycle de la décharge (liée à la résistance quand la décharge s'étend à l'extérieur du trou) varie de manière significative avec la pression. Cette pente diminue lorsque la pression augmente ce qui correspond à une diminution de la résistance de la décharge.

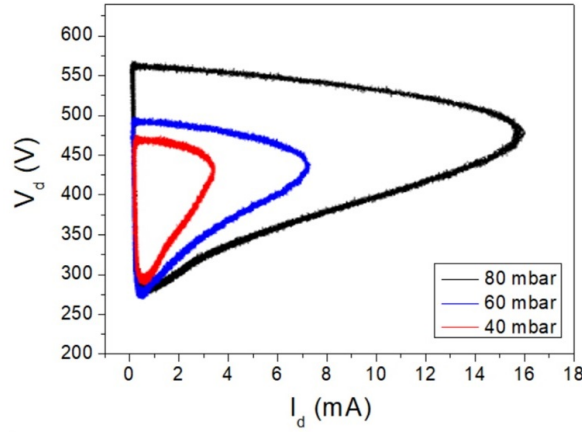


FIGURE 3.8 – Évolution de l'espace des phases dans un mélange 50 % N_2 / 50% Ar en fonction de la pression (80 mbar en noir, 60 mbar en bleu et 40 mbar en rouge) pour $V_0 = 700$ V.

En ce qui concerne la fréquence des oscillations, nous notons une diminution de cette dernière avec la pression, et ce, d'autant plus que le pourcentage d'argon dans le mélange est élevé. Cette tendance a également été observée dans la littérature [16, 71, 15].

c. Effet de la composition gazeuse

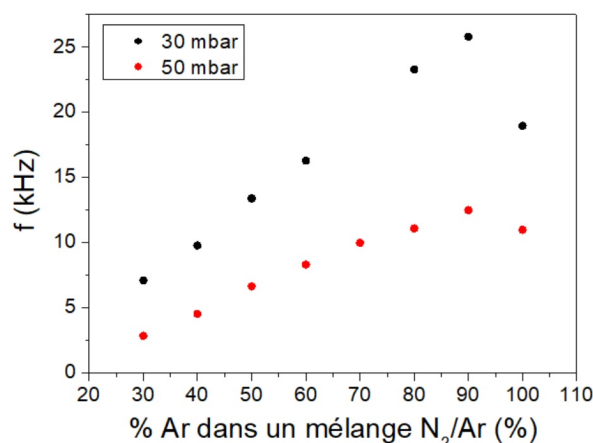


FIGURE 3.9 – Évolution de la fréquence d'oscillations en fonction de la composition gazeuse pour deux pressions différentes : 30 mbar (en noir) et 50 mbar (en rouge). $V_0 = 570$ V.

L'effet de la composition gazeuse sur la fréquence est présentée sur la figure 3.9, pour deux pressions différentes. Nous observons que la fréquence augmente de façon linéaire avec le pourcentage d'argon dans le mélange gazeux jusqu'à une fraction de 90% d'Ar pour laquelle la fréquence atteint un maximum avant de diminuer quand la fraction d'azote tombe à zéro. Cette tendance a également été observée dans les travaux de Qin *et al.* [71].

La figure 3.10 présente quant à elle l'espace des phases pour quatre compositions gazeuses différentes.

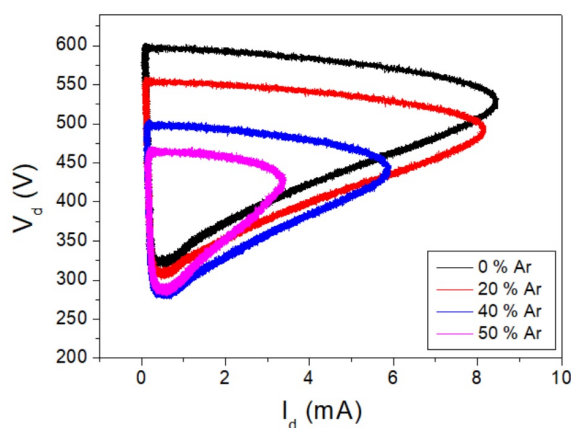


FIGURE 3.10 – Évolution de l'espace des phases de la décharge en fonction de la composition gazeuse (0% d'Ar en noir, 20% d'Ar en rouge, 40% d'Ar en bleu et 50% d'Ar en rose). $V_0 = 700$ V et $P = 40$ mbar.

Nous constatons que lorsque le pourcentage d'argon dans le mélange gazeux augmente, l'aire du cycle dans l'espace des phases diminue de manière significative. En effet, quand la fraction d'Ar augmente, la tension nécessaire pour initier une décharge sur la surface cathodique exté-

rieure, V_{max} , diminue fortement (600 V quand $\%Ar = 0$ et 470 V quand $\%Ar = 50$) alors que la tension pour laquelle il n'y a plus d'expansion du plasma en dehors du trou, V_{min} , diminue légèrement. Par ailleurs, la valeur maximale du courant diminue de manière significative quand la fraction d'Ar augmente : $I_{max}=8.5$ mA quand $\%Ar = 0$ et $I_{max}=3.5$ mA quand $\%Ar = 50$. La pente de $V_d=f(I_d)$ durant la phase 1 du cycle (liée à la résistance quand la décharge est confinée dans le trou), est quasiment infinie (ligne verticale dans l'espace des phases), quelle que soit la composition gazeuse. Nous observons que la pente de $V_d=f(I_d)$ durant la phase 3 du cycle (liée à la résistance quand la décharge s'étend à l'extérieur du trou) augmente légèrement avec la fraction d'Ar, ce qui correspond à une augmentation de la résistance de la décharge.

3.1.2 Diagnostics optiques

Dans cette deuxième partie de section, nous allons présenter les résultats obtenus par spectroscopie d'émission optique dans les deux régimes de fonctionnement de la décharge (normal et auto-impulsionnel). Cette étude a pour but : (i) d'identifier les espèces émissives, en particulier l'azote atomique, et de suivre l'évolution des intensités d'émission en fonction des conditions opératoires (composition gazeuse, pression et tension appliquée) et (ii) de déterminer la densité électronique dans la MHCD à partir de l'élargissement Stark de la raie H_β à 486.1 nm, puis d'étudier son évolution en fonction des mêmes conditions opératoires. Les mesures de densité électronique ont été réalisées en collaboration avec Nader Sadeghi du laboratoire LipHY (Laboratoire Interdisciplinaires de Physique) de Grenoble.

Avant de passer à la présentation des résultats obtenus, nous rappelons ici que l'ensemble de cette étude a été effectuée en collectant la lumière dans l'axe du trou du côté anodique de la décharge pour s'affranchir de l'expansion cathodique du plasma. Les montages expérimentaux correspondant aux deux études (identification des espèces et détermination de la densité électronique) ont été présentés en détails au chapitre 2.

3.1.2.1 Espèces émissives

Nous nous sommes limités dans cette étude à la région spectrale comprise entre 740 et 750 nm dans laquelle l'émission des raies de l'azote atomique est attendue.

La figure 3.11 présente un spectre obtenu en azote pur pour une pression de 40 mbar et une tension appliquée de 1000 V. Les trois raies d'émission de l'azote atomique, à 742.36, 744.23 et 746.83 nm, apparaissent clairement sur le spectre ce qui prouve la production de cette espèce dans la microdécharge. Ce résultat a une importance particulière en vue de l'application visée pour le procédé développé dans le cadre de cette thèse étant donné que la production d'azote atomique est un paramètre clé pour le dépôt de nitrure.

Ce premier résultat est encourageant mais néanmoins, il ne permet pas de quantifier la densité d'azote atomique ni l'efficacité de la dissociation de N_2 dans la MHCD. Cette quantification n'a malheureusement pas pu être réalisée dans le cadre de cette thèse mais elle le sera prochainement en menant des mesures de la densité absolue d'azote atomique par fluorescence induite par laser

à deux photons (TALIF) et par spectroscopie à transformée de Fourier dans le domaine VUV (VUV FTS).

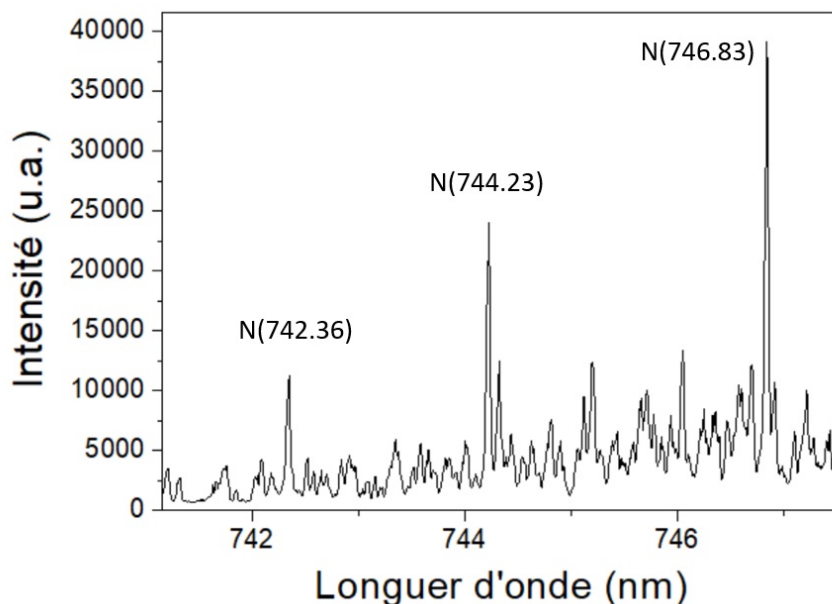


FIGURE 3.11 – Spectre d’émission typique montrant les raies d’émission de l’azote atomique (742.36, 744.23 et 746.83 nm) obtenu dans une décharge en azote pur avec $P = 40$ mbar et $V_0 = 1000$ V.

L’effet des différents paramètres opératoires (pression, tension appliquée et composition gazeuse) sur les intensités d’émission de ces trois raies a été étudié. Même si l’intensité des raies ne peut directement être reliée à la densité de l’espèce, l’étude de son évolution va nous permettre d’identifier les conditions expérimentales qui favorisent potentiellement la dissociation de N_2 .

Nous précisons ici que notre alimentation électrique étant limitée à 1000 V, il n’existe pas de conditions opératoires permettant d’obtenir le même régime pour toutes les compositions gazeuses considérées dans cette étude.

a. Effet de la pression et de la tension appliquée

La figure 3.12 présente l’évolution de l’intensité d’émission de la raie à 746.83 nm de l’azote atomique dans un mélange 50 % Ar/50 % N_2 en fonction de la pression pour trois valeurs de V_0 différentes. Par soucis de clarté et de simplicité, nous avons fait le choix de ne présenter que l’évolution de l’intensité d’émission de la raie la plus intense mais nous précisons que l’évolution observée est la même pour les deux autres raies de l’azote atomique (à 742.36 et 744.23 nm).

Nous observons que l’intensité d’émission de la raie diminue de façon quasi-linéaire avec la pression, et ce, quel que soit la tension appliquée. Ceci pourrait être expliqué par le fait que même si la dissociation de N_2 augmente probablement avec la pression, la recombinaison des atomes

d'azote est favorisée à plus haute pression. Par ailleurs, nous observons que l'intensité d'émission augmente avec V_0 et cette évolution est probablement liée à l'augmentation du courant décharge associée (cf. figure 3.1).

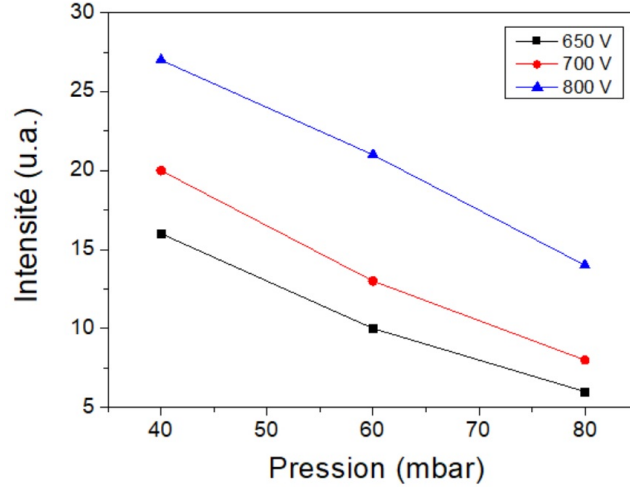


FIGURE 3.12 – Évolution de l'intensité d'émission de la raie de l'azote atomique à 746.83 nm en fonction de la pression dans un mélange 50%Ar/50%N₂ pour trois tensions appliquées différentes (650 V en noir, 700 V en rouge et 800 V en bleu).

b. Effet de la composition gazeuse

L'évolution de l'intensité d'émission des trois raies de l'azote atomique en fonction de la composition gazeuse pour une pression de 40 mbar dans le régime normal de fonctionnement de la décharge est illustrée sur la figure 3.13.

Nous observons que l'intensité des trois raies d'émission diminue avec la fraction d'Ar dans le mélange gazeux. Ceci est probablement lié au fait que la densité d'azote atomique (n_N) dépend de la densité électronique (n_e) et de la densité de N₂ (n_{N_2}) qui varient de manière opposée avec la fraction d'Ar. En effet, n_e augmente avec cette dernière alors que n_{N_2} diminue et cela doit entraîner une densité maximale d'azote atomique pour une certaine fraction d'Ar. Au vu des résultats de la figure 3.13, la fraction d'Ar qui permettrait de maximiser n_N est inférieure ou égale à 60%. Nous reviendrons sur ce point un peu plus loin dans le chapitre au moment de la présentation des résultats de modélisation.

3.1.2.2 Densité électronique

La détermination de la densité électronique n_e a été réalisée par mesure de l'élargissement Stark de la raie H _{β} (486.1 nm). Cette étude a été principalement menée en régime normal étant

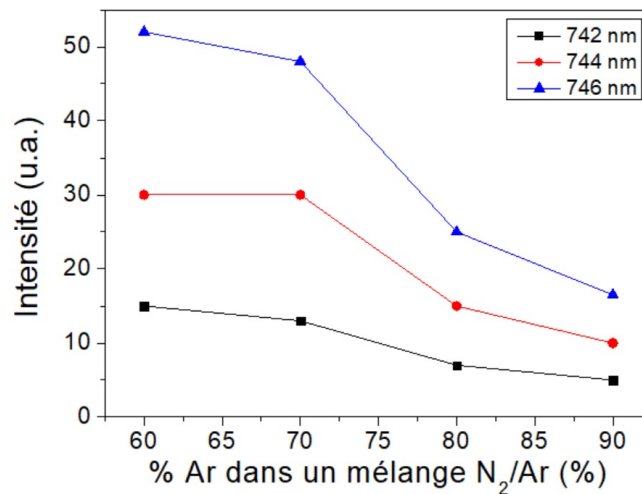


FIGURE 3.13 – Évolution de l'intensité d'émission des trois raies de l'azote atomique (742.36 nm en noir, 744.23 nm en rouge et 746.83 nm en bleu) en fonction de la composition gazeuse avec $P = 40$ mbar dans le régime normal ($V_0 = 800$ V).

donné que nous n'avons pas eu le temps de réaliser des mesures résolues temporellement dans le cadre de cette thèse (le diagnostic étant relativement complexe à mettre en oeuvre dans le cas du régime auto-impulsionnel). Les mesures présentées obtenues durant le régime auto-impulsionnel sont donc moyennées temporellement.

a. Effet de la tension appliquée et de la pression : régime normal et régime auto-impulsionnel

Pour réaliser cette étude dans les deux régimes de fonctionnement de la décharge nous avons travaillé en argon pur, l'intensité d'émission de la raie H_β étant trop faible en régime auto-impulsionnel en présence d'azote, même en très faible quantité.

La figure 3.14 illustre l'évolution de la densité électronique en fonction de V_0 pour deux pressions différentes (30 et 50 mbar) dans les deux régimes de fonctionnement. Nous avons gardé une résistance de ballast constante ($R_b = 760$ k Ω).

Tout d'abord, nous observons que n_e est plus importante en régime auto-impulsionnel qu'en régime normal pour les deux pressions considérées. D'autres études ont conduit à des observations similaires [15, 16]. Ceci est lié au fait que les signaux électriques (tension et courant de décharge) sont périodiques durant le régime auto-impulsionnel et que les valeurs maximales atteintes par le courant de décharge sont alors beaucoup plus importantes que les valeurs en régime normal ce qui conduit à des densités électroniques plus grandes au moment du pic de courant.

Par ailleurs, nous observons que la densité électronique augmente avec la pression. Ce comportement a également été observé dans Lazzaroni *et al.* [15]. Nous notons que l'effet de la pression sur n_e est plus grand en régime auto-impulsionnel qu'en régime normal. L'augmentation de n_e avec la pression est liée à la diminution de l'expansion de la décharge sur la surface cathodique extérieure quand la pression augmente. Ceci entraîne une diminution de la surface

sur laquelle est collecté le courant de décharge et ainsi une augmentation de la densité de courant. Cette augmentation contribue fortement à l'augmentation de la densité électronique.

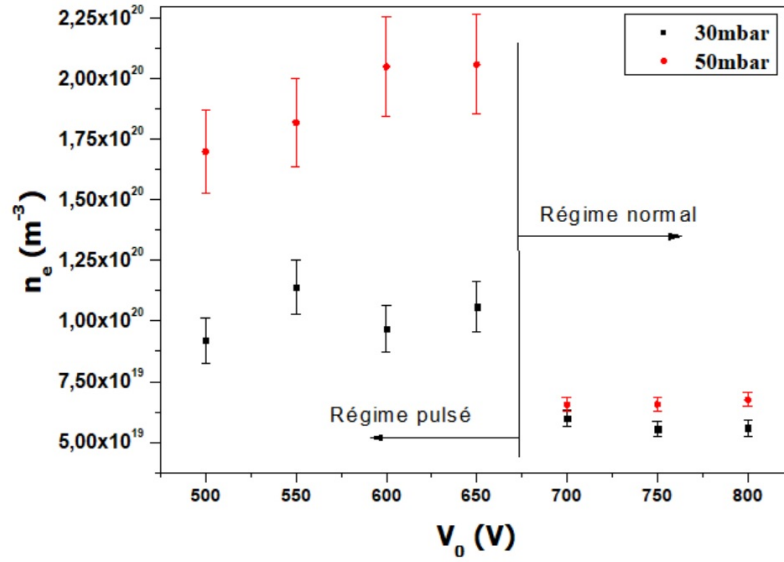


FIGURE 3.14 – Évolution de la densité électronique en fonction de la tension appliquée dans les deux régimes de fonctionnement de la décharge pour deux pressions différentes (30 mbar en noir et 50 mbar en rouge) en argon pur.

b. Homogénéité de la décharge dans le régime normal

Afin de vérifier l'homogénéité de la décharge, nous avons tracé l'évolution radiale de la densité électronique le long du diamètre du micro trou (perpendiculairement à l'axe du trou), dans un plasma d'argon pur, en régime normal, pour une pression de 30 mbar et un courant de décharge de 1mA. Les résultats sont présentés sur la figure 3.15.

En prenant en compte les barres d'erreur, nous pouvons observer que la densité électronique est relativement constante radialement au centre du trou ($-100 < r < 100 \mu m$). Cela confirme l'homogénéité de la décharge.

c. Effet du courant de décharge en régime normal

La figure 3.16 présente la variation de la densité électronique en fonction de la composition gazeuse pour deux courants de décharge différents.

Nous observons que le courant de décharge a une faible influence sur la densité électronique. Pour les mélanges gazeux avec une fraction d'Ar supérieure à 85 %, la densité électronique reste quasiment constante, à une valeur d'environ $9.10^{19} m^{-3}$ pour les deux courants étudiés. Pour des mélanges gazeux avec une fraction d'argon plus faible, nous notons une très légère augmentation de la densité électronique avec I_d .

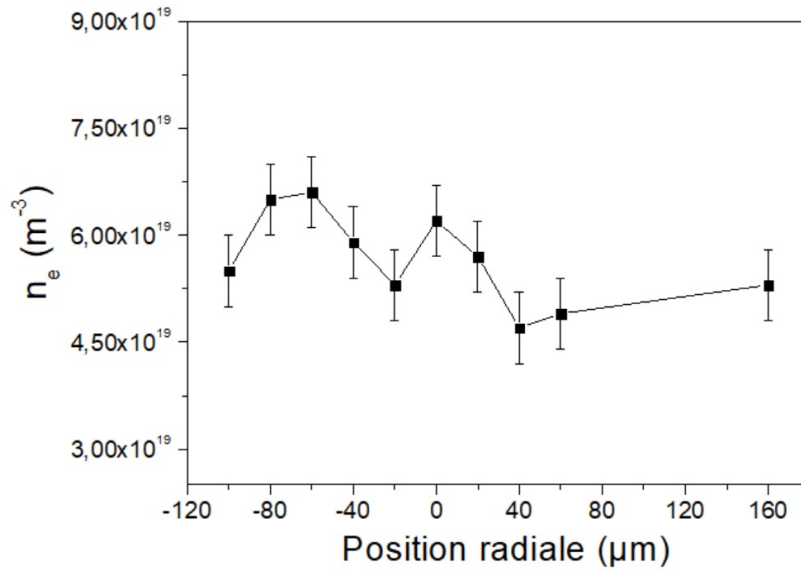


FIGURE 3.15 – Évolution radiale de la densité électronique dans le trou de 400 μm de diamètre, dans un plasma d'argon pur. P est égale à 30 mbar et I_d est égal à 1 mA.

La très faible dépendance de la densité électronique avec I_d peut être expliquée par le fait que, pendant le régime normal, l'augmentation de I_d s'accompagne d'une augmentation de l'expansion cathodique de la décharge à l'extérieur du trou [15, 24]. Ainsi, le rapport entre I_d et la surface de l'expansion cathodique, qui correspond à la densité de courant, varie peu et n'entraîne donc pas de variation significative de la densité électronique. Nous pouvons ajouter également que ce faible effet du courant est certainement lié au fait que nous avons travaillé à deux courants de décharge assez proches.

d. Effet de la composition gazeuse en régime normal

L'évolution de la densité électronique en fonction de la composition gazeuse est illustrée sur la figure 3.17 pour trois pressions différentes (30, 50 et 80 mbar). Le courant de décharge est maintenu constant et égal à 1 mA.

Nous observons que la densité électronique diminue avec la fraction de N_2 et que la tendance de cette évolution est la même quelle que soit la pression considérée. Pour une pression de 80 mbar la densité électronique passe de $10^{20} m^{-3}$ en argon pur à $10^{19} m^{-3}$ dans un mélange 50% Ar / 50% N_2 . Cette diminution de n_e peut s'expliquer par l'augmentation des mécanismes de perte électronique quand la fraction d'azote augmente.

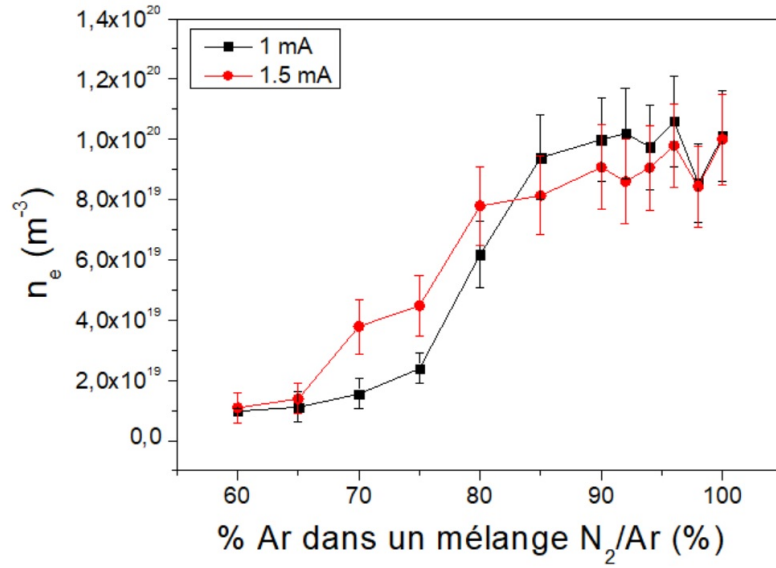


FIGURE 3.16 – Évolution de la densité électronique en fonction de la composition gazeuse pour deux courants de décharge différents (1 mA en noir et 1.5 mA en rouge). La pression est égale à 80 mbar.

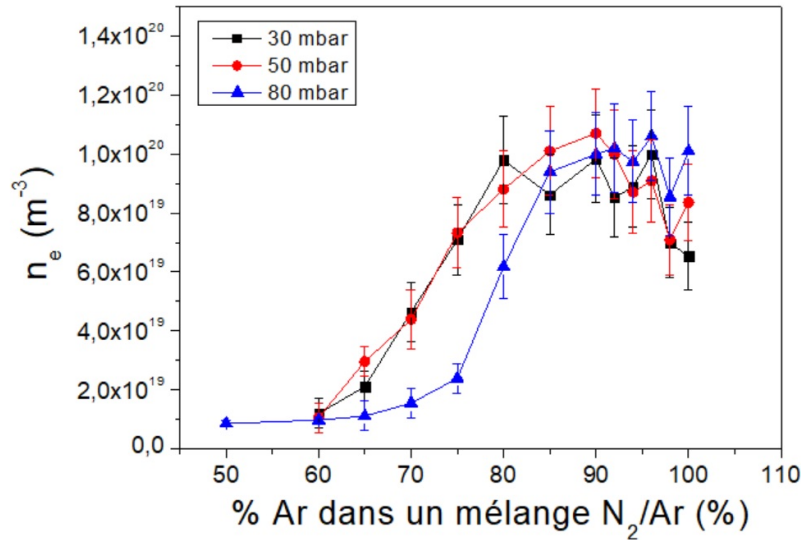


FIGURE 3.17 – Évolution de la densité électronique en fonction de la composition gazeuse pour trois pressions différentes (30 mbar en noir, 50 mbar en rouge et 80 mbar en bleu) et un courant de décharge de 1 mA.

3.1.3 Conclusions de l'étude expérimentale

Dans cette première section de chapitre, nous avons utilisé des diagnostics électriques et optiques pour étudier une MHCD DC en milieu réactif en régime normal et en régime auto-impulsionnel.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de la tension appliquée, de la pression et de la composition gazeuse sur les caractéristiques électriques de la décharge. Dans un deuxième

temps, les diagnostics optiques nous ont permis de mettre en évidence la production d'azote atomique (espèce clé pour le dépôt de nitrure) dans la microdécharge et de mesurer la densité électronique qui vaut quelques 10^{19} m^{-3} dans nos conditions expérimentales. n_e diminue lorsque que la fraction d'azote dans le mélange gazeux augmente et augmente légèrement avec la pression.

Les conclusions de cette étude expérimentale vont maintenant être comparées aux résultats d'un modèle global de la MHCD qui va être présenté dans la deuxième section de ce chapitre.

3.2 Caractérisation théorique : modèle global

3.2.1 Description du modèle

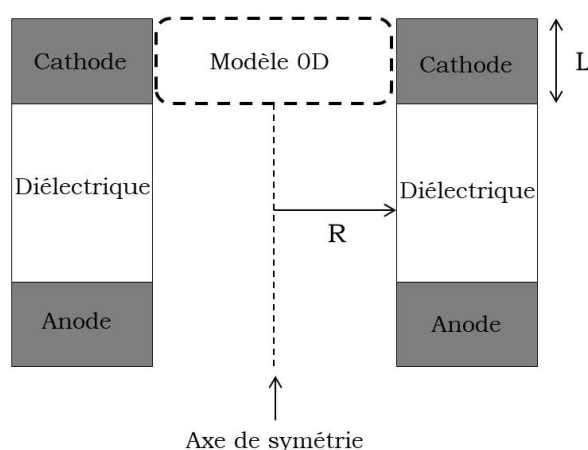


FIGURE 3.18 – Schéma de la structure MHCD. La zone délimitée par des pointillés indique la région cathodique qui correspond au volume de calcul du modèle 0D.

Les modèles globaux permettent de décrire l'évolution temporelle de quantités moyennées en volume, c'est pourquoi ils sont également appelés modèles 0D. Ce type de modèle permet l'exploration d'un large espace paramétrique et l'obtention de solutions en un temps court (quelques secondes ou moins) en comparaison aux modèles fluides ou particuliers plus sophistiqués. Ils reposent sur une équation de bilan de puissance et plusieurs équations de bilan de particules, une pour chaque espèce considérée dans le modèle.

Un schéma de la structure MHCD est présenté sur la figure 3.18. La région délimitée par des pointillés correspond à la région cathodique. Il a été démontré dans des travaux antérieurs [75] que la majorité de la puissance est dissipée dans cette région. C'est pourquoi le volume de calcul V utilisé dans le modèle décrit ci-dessous se limite à la région cathodique : $V = \pi R^2 L$.

3.2.1.1 Bilan de particules et chimie de la décharge

L'équation de bilan de particule pour une espèce donnée x , qui régit l'évolution temporelle de la valeur moyenne de la densité de cette espèce n_x , s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{dn_x}{dt} = G_x - P_x \quad (3.2)$$

où G_x et P_x sont les termes de production et de perte de l'espèce x , respectivement.

Le modèle de chimie du mélange N₂/Ar développé dans le cadre de cette thèse considère 11 espèces : les atomes d'argon Ar, les ions positifs d'argon Ar⁺, les ions moléculaires d'argon Ar₂⁺, les atomes d'argon métastables Ar^m, les atomes d'argon résonants Ar^r, les atomes d'argon dans l'état 4p Ar^{4p}, les molécules d'azote N₂, les atomes d'azote N, les ions positifs d'azote N₂⁺ et N₄⁺, et les électrons e⁻. Ar^m inclut les deux niveaux métastables ³P₂ et ³P₀, et Ar^r inclut les deux niveaux résonants ¹P₁ et ³P₁. Nous considérons 43 réactions entre ces différentes espèces dans le volume plasma. Ces réactions sont listées dans la table (3.1).

Les espèces neutres et les ions ne sont pas perdus qu'en volume mais également en surface, au niveau des parois.

Pour les espèces neutres, nous supposons un flux de perte par diffusion. Le coefficient de réaction pour la recombinaison aux parois pour le neutre x est donné par la formule suivante :

$$K_x = \left(\frac{\Lambda^2}{D_x} + \frac{2V(2 - \gamma_x)}{\gamma_x A v_x} \right)^{-1} \quad (3.3)$$

avec $\Lambda = [(\pi/L)^2 + (2.405/R)^2]^{-1/2}$ la longueur effective de diffusion, V/A le rapport volume/surface de la décharge, γ_x le coefficient de recombinaison ou de collage et $v_x = (8k_B T_g / \pi m_x)^{1/2}$ la vitesse moyenne de l'espèce neutre x , où k_B est la constante de Boltzmann, T_g la température du gaz et m_x la masse du neutre x . Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus pour une température de gaz fixée à 470 K, valeur tirée de travaux antérieurs [77]. Nous précisons ici que D_x est inversement proportionnel à la pression tel que $D_x(50 \text{ mbar}) = D_x(\text{pression atm.}) \times 1013/50$.

Les différents paramètres intervenant dans les coefficients de réaction en surface sont résumés dans la table (3.2) à la pression atmosphérique.

En ce qui concerne les pertes en surface des ions positifs, nous utilisons la formule suivante pour exprimer le flux de l'ion positif i :

$$\Gamma_i = h_{Ri} u_{Bi} n_i \quad (3.4)$$

où, pour les quatre ions considérés dans le modèle ($i \equiv \text{Ar}^+, \text{Ar}_2^+, \text{N}_2^+ \text{ and } \text{N}_4^+$), $u_{Bi} \equiv (eT_e/m_i)^{0.5}$ est la vitesse de Bohm, avec e la charge élémentaire et m_i la masse de l'ion i , et h_{Ri} est le rapport

n	Reaction	Coefficient de reactions	Reference
R1	$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + e + e$	$2.34 \times 10^{-14} \times T_e^{0.59} \exp(-17.44/T_e)$	[76]
R2	$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^m + e$	$5 \times 10^{-15} \exp(-12.64/T_e) + 1.4 \times 10^{-15} \exp(-12.42/T_e)$	[76]
R3	$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^r + e$	$1.9 \times 10^{-15} \exp(-12.6/T_e) + 2.7 \times 10^{-16} \exp(-12.14/T_e)$	[76]
R4	$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$	$2.1 \times 10^{-14} \exp(-13.13/T_e)$	[76]
R5	$e + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar} + e$	$4.3 \times 10^{-16} \times T_e^{0.74}$	[76]
R6	$e + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar}^+ + e + e$	$6.8 \times 10^{-15} \times T_e^{0.67} \exp(-4.2/T_e)$	[76]
R7	$e + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar}^r + e$	3.7×10^{-13}	[76]
R8	$e + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}^m$	$5.95 \times 10^{-17} \times T_e^{-0.5}$	[76]
R9	$e + e + \text{Ar}^+ \rightarrow e + \text{Ar}^m$	$5.6 \times 10^{-39} \times T_e^{-4.5}$	[77]
R10	$e + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$	$8.9 \times 10^{-13} \times T_e^{0.51} \exp(-1.59/T_e)$	[76]
R11	$e + \text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^+ + e + e$	$1.8 \times 10^{-13} \times T_e^{0.61} \exp(-2.61/T_e)$	[76]
R12	$e + \text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^r + e$	$3 \times 10^{-13} \times T_e^{0.51}$	[76]
R13	$e + \text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^m + e$	$3 \times 10^{-13} \times T_e^{0.51}$	[76]
R14	$e + \text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar} + e$	$3.9 \times 10^{-16} \times T_e^{0.71}$	[76]
R15	$e + \text{Ar}^r \rightarrow \text{Ar} + e$	$4.3 \times 10^{-16} \times T_e^{0.74}$	[76]
R16	$e + \text{Ar}^r \rightarrow \text{Ar}^m + e$	9.1×10^{-13}	[76]
R17	$e + \text{Ar}^r \rightarrow \text{Ar}^{4p} + e$	$8.9 \times 10^{-13} \times T_e^{0.51} \exp(-1.59/T_e)$	[76]
R18	$e + \text{Ar}_2^+ \rightarrow \text{Ar}^m + \text{Ar}$	$5.4 \times 10^{-14} \times T_e^{-2/3}$	[75]
R19	$\text{Ar}^m + \text{Ar}^r \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}^+ + e$	2.1×10^{-15}	[76]
R20	$\text{Ar}^{4p} + \text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}^+ + e$	5×10^{-16}	[76]
R21	$\text{Ar}^m + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}^+ + e$	6.4×10^{-16}	[76]
R22	$\text{Ar} + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}$	2.1×10^{-21}	[76]
R23	$\text{Ar}^+ + \text{Ar} + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$	2.7×10^{-43}	[77]
R24	$\text{Ar}^r \rightarrow \text{Ar}$	1.77×10^6	[78]
R25	$\text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^m$	3×10^7	[76]
R26	$\text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}^r$	3×10^7	[76]
R27	$\text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}$	3.2×10^7	[76]
R28	$e + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + e + e$	$1.34 \times 10^{-14} \times T_e^{0.7224} \exp(-22.38/T_e)$	[79]
R29	$e + e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}_2 + e$	$5.651 \times 10^{-39} \times (T_e(\text{K}))^{-0.8}$	[80]
R30	$e + \text{N}_2 \rightarrow e + \text{N} + \text{N}$	$1.959 \times 10^{-12} \times (T_e(\text{K}))^{-0.7} \exp(-1.132 \times 10^5/T_e(\text{K}))$	[80]
R31	$e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}_2$	$4.8 \times 10^{-13} \times (T_e(\text{K}))^{-0.5}$	[81]
R32	$\text{Ar}^m + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{Ar}$	3.6×10^{-17}	[82]
R33	$\text{Ar}^r + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{Ar}$	3.6×10^{-17}	[82]
R34	$e + e + \text{N}_4^+ \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2 + e$	$5.651 \times 10^{-39} \times (T_e(\text{K}))^{-0.8}$	[80]
R35	$e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N} + \text{N}$	$4.8 \times 10^{-13} \times (T_e(\text{K})/300)^{-0.5}$	[82]
R36	$e + \text{N}_4^+ \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$	$2 \times 10^{-12} \times (T_e(\text{K})/300)^{-0.5}$	[82]
R37	$\text{Ar}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{Ar}$	4.45×10^{-16}	[82]
R38	$\text{Ar} + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}_2 + \text{Ar}^+$	2.81×10^{-16}	[82]
R40	$\text{N}_2^+ + \text{N}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{N}_4^+ + \text{Ar}$	$8.9 \times 10^{-42} \times (T_g/300)^{-1.54}$	[79] He $\rightarrow$ Ar
R41	$\text{N}_4^+ + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{N}_2 + \text{N}_2$	$2.1 \times 10^{-22} \exp(T_g/121)$	[82]
R42	$\text{N}_2^+ + \text{N}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_4^+ + \text{N}_2$	$6.8 \times 10^{-41} \times (T_g/300)^{-1.64}$	[82]
R43	$\text{N}_4^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{N}_2 + \text{N}_2$	1×10^{-17}	[82]

TABLE 3.1 – Réactions élémentaires et coefficients de réactions correspondant pour un mélange N_2/Ar (T_e est exprimée en eV sauf quand l'unité est précisée et T_g en K).

n	Reaction	D (m ² .s ⁻¹)	μ (m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	S ou γ	Reference
R_s1	$\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}$		3×10^{-4}		[83]
R_s2	$\text{Ar}_2^+ \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}$		3.9×10^{-4}		[83]
R_s3	$\text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}_2$		$7.6 \times 10^{-6} T_g$		[83]
R_s4	$\text{N}_4^+ \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$		$7.37 \times 10^{-6} T_g$		[83]
R_s5	$\text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar}$	1.09×10^{-5}		1	[84]
R_s6	$\text{Ar}^r \rightarrow \text{Ar}$	1.09×10^{-5}		1	[84]
R_s7	$\text{Ar}^{4p} \rightarrow \text{Ar}$	1.09×10^{-5}		1	[84]
R_s8	$\text{N} \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2$	9.41×10^{-5}		0.07	[85]

TABLE 3.2 – Réactions de surface, coefficients de diffusion, mobilités et probabilités de réaction dans le mélange gazeux N₂/Ar.

de la densité à l'entrée de la gaine sur la densité au centre de la décharge dont l'expression utilisée est la suivante :

$$h_{Ri} = \frac{\chi_{01} J_1(\chi_{01})}{Ru_{Bi}} D_{ai} = \frac{\chi_{01} J_1(\chi_{01})}{Ru_{Bi}} \frac{k_B T_i}{m_i \nu_i} \left(1 + \frac{T_e}{T_i}\right) \quad (3.5)$$

avec $\chi_{01}=2.405$ (premier zéro de la fonction de Bessel J_0), $J_1(\chi_{01})=0.52$, D_{ai} le coefficient de diffusion ambipolaire, T_i la température des ions prise égale à la température du gaz T_g et ν_i la fréquence de collisions ions-neutres. Nous utilisons $\nu_i = n_g \sigma_i \bar{v}_i$ avec $\sigma_i=10^{-18}$ m² et $\bar{v}_i = (8k_B T_i / \pi m_i)^{0.5}$. Nous rappelons ici que nous considérons dans le modèle une température du gaz égale à 470K [77] pour toutes les conditions considérées. Ceci implique que $h_{R\text{Ar}^+} = h_{R\text{Ar}_2^+} = h_{R\text{N}_2^+} = h_{R\text{N}_4^+}$. Cette expression est tirée du cas où l'ionisation est constante, où il n'y a qu'un seul type d'ions et où il n'y a pas de recombinaison électrons-ions [73, 74]. Ces hypothèses ne sont pas vraiment vérifiées dans cette étude, néanmoins l'ionisation est plutôt uniforme dans la décharge pour les pressions considérées et comme nous le verrons dans la section 3.2.2, l'ion dominant est Ar⁺ sur la majorité de la plage de paramètres explorée (cf. figure 3.21a). Nous considérons qu'il y a quasi-neutralité dans le plasma, $n_e = n_{\text{Ar}^+} + n_{\text{Ar}_2^+} + n_{\text{N}_2^+} + n_{\text{N}_4^+}$ et équilibre entre les flux de particules chargées dans le plasma, $\Gamma_e = \Gamma_{\text{Ar}^+} + \Gamma_{\text{Ar}_2^+} + \Gamma_{\text{N}_2^+} + \Gamma_{\text{N}_4^+}$.

3.2.1.2 Bilan de puissance

L'équation de bilan de puissance des électrons s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{3}{2} n_e e T_e \right) = P_{\text{abs}} - P_{\text{dis}} \quad (3.6)$$

avec n_e la densité électronique, P_{abs} la puissance absorbée par les électrons et P_{dis} la puissance dissipée par les électrons.

L'expression de la puissance absorbée par les électrons, qui a été démontrée dans [78], est la suivante :

$$P_{\text{abs}} = \frac{A}{S_C} (1 - \kappa) V_d I_d \quad (3.7)$$

avec A la surface interne de la région cathodique, S_C la surface à travers laquelle passe effectivement le courant de décharge (S_C peut être supérieure à A du fait de l'expansion cathodique

de la décharge à l'extérieur du trou), κ la fraction de la puissance dissipée par les ions accélérés dans la gaine cathodique, égale à 0.75 dans nos conditions (pour un coefficient d'émission secondaire γ_e de 0.07) [75], V_d et I_d la tension et le courant de décharge, respectivement. Ces deux paramètres électriques sont tirés des résultats expérimentaux présentés dans la première section de ce chapitre.

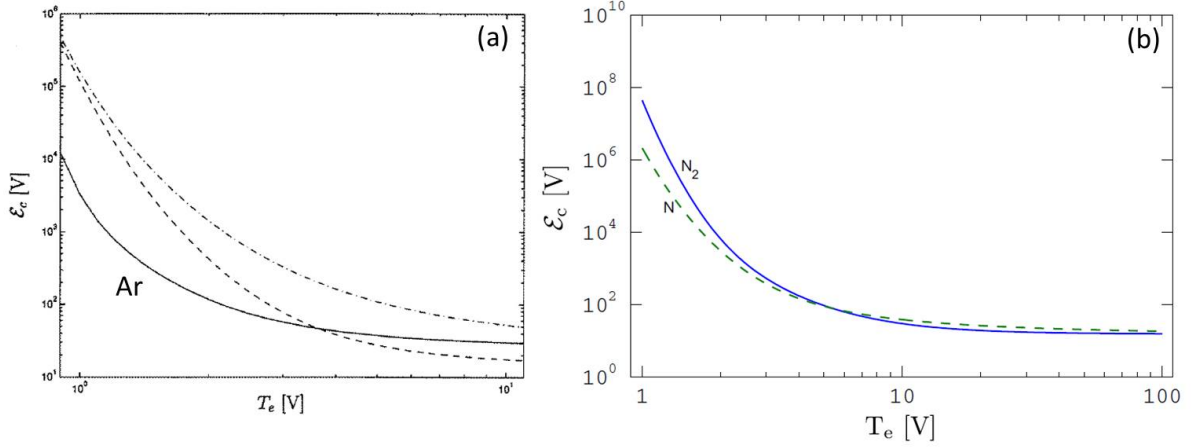


FIGURE 3.19 – Énergie perdue par collisions par paire électrons-ions créée en fonction de la température électronique, en supposant une distribution en énergie des électrons Maxwellienne pour (a) les atomes d'argon (en trait plein, les deux courbes en pointillés correspondant à O et O_2) [86] et (b) les atomes et les molécules d'azote [85].

Il existe plusieurs voies pour les électrons pour dissiper leur énergie : (i) par collisions élastiques et inélastiques dans le volume de la décharge et (ii) par transport d'énergie aux parois. Dans le modèle que nous avons développé, la puissance dissipée par les électrons est écrite de la manière suivante :

$$P_{\text{loss}} = K_{\text{izAr}} E_{\text{Ar}} n_{\text{Ar}} n_e + K_{\text{izN}_2} E_{\text{N}_2} n_{\text{N}_2} n_e + K_{\text{izN}} E_{\text{N}} n_{\text{N}} n_e + (e\phi + 2eT_e) \frac{A}{V} \Gamma_e \quad (3.8)$$

avec $K_{\text{iz}j}$ le coefficient de réaction pour l'ionisation du neutre j et E_j l'énergie perdue pour la création d'une paire électron-ion pour le neutre j ($j \equiv \text{Ar}, \text{N}, \text{N}_2$). Le dernier terme de cette expression correspond à la perte d'énergie due au flux de particules chargées aux parois, avec ϕ le potentiel aux bornes de la gaine. Pour obtenir les variations de E_{Ar} , E_{N_2} and E_{N} avec la température électronique nous avons utilisé les évolutions calculées en supposant une distribution en énergie des électrons Maxwellienne dans [86] et [85] et qui sont présentées sur la figure 3.19. Nous avons réalisé des courbes de tendance de ces évolutions dont les équations sont directement utilisées dans l'équation (3.8).

Le modèle a été utilisé uniquement en régime stationnaire (régime normal), les deux paramètres d'entrée étant la tension et le courant de décharge. Les équations de bilan de particules ainsi que l'équation de bilan de puissance sont résolues numériquement en parallèle pour obtenir

les paramètres de la décharge. Nous avons utilisé pour cela le logiciel commercial MatlabTM.

3.2.2 Résultats

La plage de paramètres balayée à l'aide du modèle global est basée sur la plage qui a été balayée expérimentalement. Nous précisons ici que tous les calculs ont été faits en prenant $S_C = A$, c'est-à-dire en négligeant l'expansion de la décharge sur la surface cathodique extérieure. Les conséquences de ce choix seront discutées en fin de section, au moment de la comparaison entre les résultats prédits par le modèle et les résultats expérimentaux.

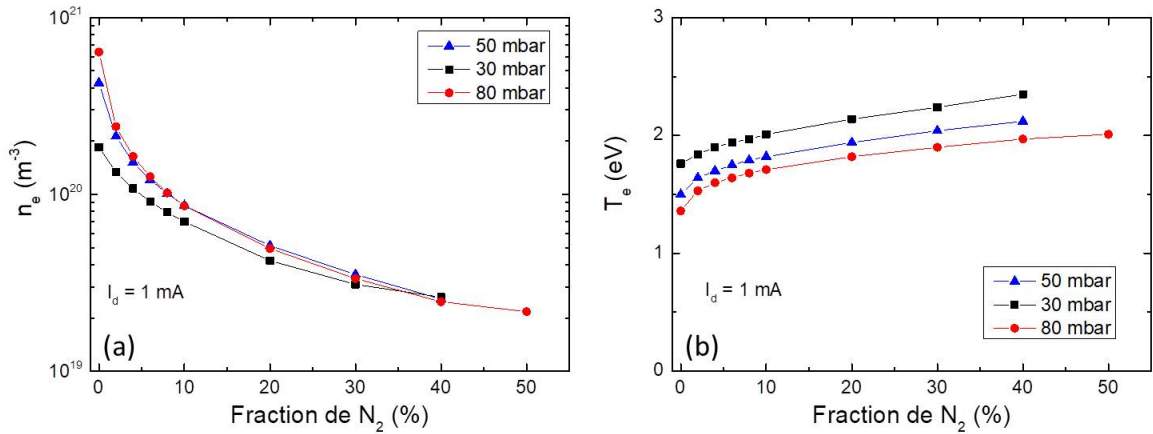


FIGURE 3.20 – Évolution de (a) la densité électronique et (b) la température électronique calculées en fonction du pourcentage de N_2 dans le mélange N_2/Ar pour trois pressions différentes (30 mbar en noir, 50 mbar en bleu et 80 mbar en rouge).

Sur la figure 3.20(a), la densité électronique est tracée en fonction de la fraction de N_2 dans le mélange N_2/Ar et de la pression pour un courant de décharge de 1 mA. Nous observons que l'effet de la composition gazeuse sur n_e est beaucoup plus important que l'effet de la pression. L'augmentation de la fraction de N_2 entraîne une diminution significative de la densité électronique (plus marquée que l'évolution observée expérimentalement). Ceci est dû au fait que les pertes inélastiques jouent un rôle important au sein de la MHCD ce qui entraîne une diminution significative de n_e quand les pertes augmentent, i.e. quand la fraction de N_2 augmente. La densité électronique est de l'ordre de $10^{20} m^{-3}$ à faible fraction de N_2 et vaut quelques $10^{19} m^{-3}$ aux plus hautes fractions de N_2 considérées.

L'évolution de la température électronique avec la fraction de N_2 dans le mélange N_2/Ar et la pression pour un courant de décharge de 1 mA est quant à elle présentée sur la figure 3.20(b). Nous observons une légère diminution de T_e avec la pression alors qu'elle augmente légèrement avec la fraction de N_2 , et ce, quelle que soit la pression considérée. Ceci est à nouveau lié à l'augmentation des mécanismes de pertes lorsque la fraction de N_2 augmente, qui implique

une augmentation de la température électronique pour maintenir l'équilibre entre production et perte. La température électronique calculée est comprise entre 1.3 et 2.3 eV sur la plage de compositions gazeuses et de pressions explorée.

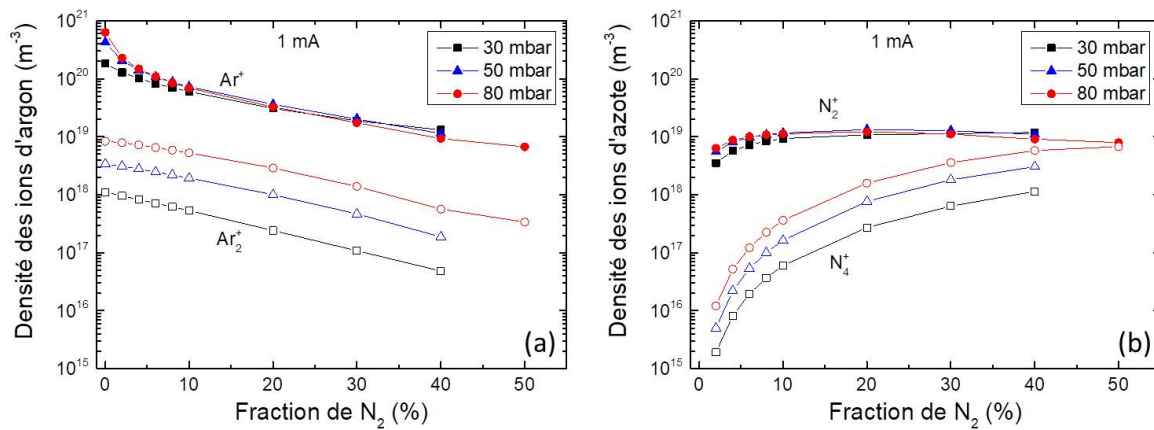


FIGURE 3.21 – Évolution des densités calculées des ions positifs de (a) l'argon (Ar^+ en symboles pleins et Ar_2^+ en symboles ouverts) et (b) l'azote (N_2^+ en symboles pleins et N_4^+ en symboles ouverts) en fonction du pourcentage de N_2 dans le mélange N_2/Ar pour trois pressions différentes (30 mbar en noir, 50 mbar en bleu et 80 mbar en rouge).

L'évolution de la densité des ions positifs pris en compte dans le modèle avec la fraction de N_2 dans le mélange N_2/Ar et la pression pour un courant de décharge de 1 mA est présentée sur la figure 3.21. Nous observons que l'ion majoritaire est Ar^+ jusqu'à une fraction de N_2 d'environ 40%, fraction pour laquelle sa densité devient comparable à celle des ions de l'azote. Comme attendu, la densité des ions de l'argon diminue quand la fraction d'azote dans le mélange gazeux augmente. Nous observons que l'influence de la pression est plus importante pour les ions Ar_2^+ et N_4^+ que pour les ions Ar^+ et N_2^+ . Les densités de Ar_2^+ et N_4^+ augmentent avec la pression car ces deux ions sont formés principalement par une réaction à trois corps ($\text{Ar}^+ + \text{Ar} + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$ (R23) pour Ar_2^+ et $\text{N}_2^+ + \text{N}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_4^+ + \text{N}_2$ (R42) pour N_4^+), qui est favorisée à plus haute pression. Le taux de production de l'ion N_4^+ dépend donc de la densité d'azote au carré d'où l'augmentation importante de sa densité avec la fraction de N_2 dans le mélange.

Les évolutions de la densité des atomes métastables, des atomes résonants et des atomes dans l'état 4p de l'argon sont présentées sur les figures 3.22(a), 3.22(b) et 3.22(c), respectivement. Nous observons que l'effet de la composition gazeuse est plus important que celui de la pression sur la densité de ces trois espèces. La densité des atomes métastables de l'argon est supérieure à celle des atomes résonants et des atomes dans l'état 4p, ces deux dernières étant très proches l'une de l'autre. La tendance de l'évolution de la densité de ces trois espèces avec la composition gazeuse est la même : augmentation à très faible fraction de N_2 , passage par un maximum puis

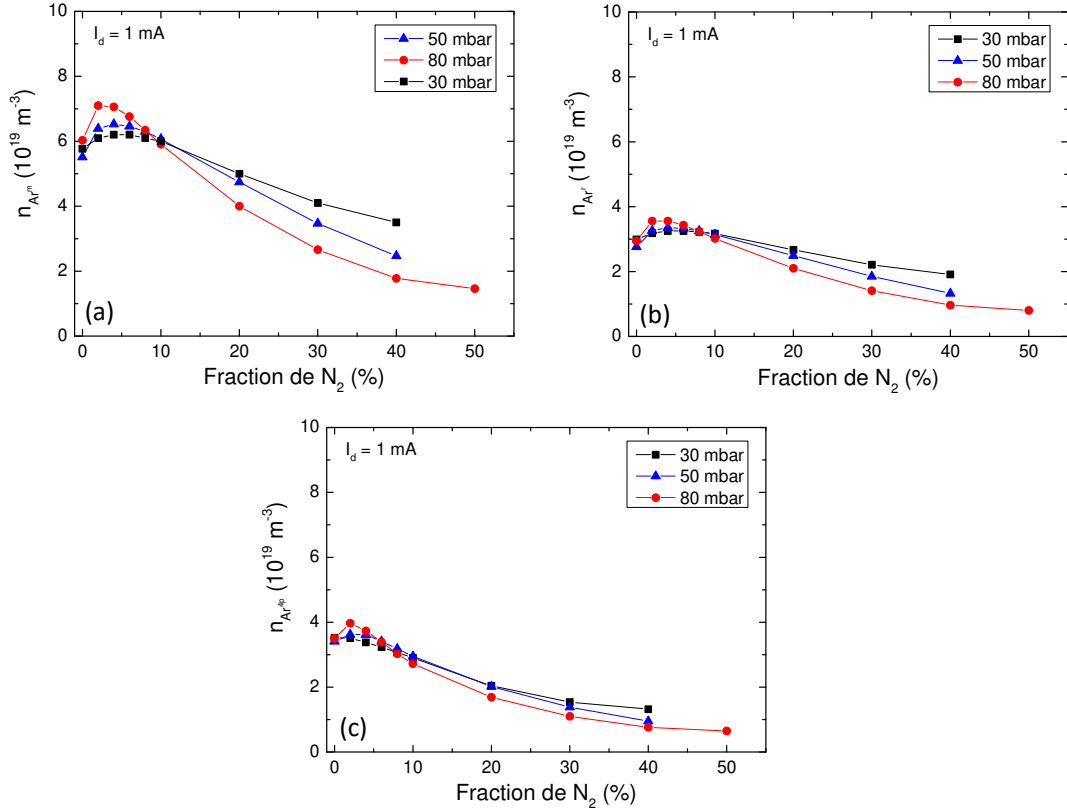


FIGURE 3.22 – Évolution des densités calculées (a) des atomes d'argon métastables, (b) des atomes d'argon résonants et (c) des atomes d'argon dans l'état 4p, en fonction du pourcentage de N₂ dans le mélange N₂/Ar pour trois pressions différentes (30 mbar en noir, 50 mbar en bleu et 80 mbar en rouge).

diminution progressive quand on ajoute de l'azote dans le mélange.

L'évolution de la densité d'azote atomique avec la fraction de N₂ dans le mélange N₂/Ar et la pression pour un courant de décharge de 1 mA est présentée sur la figure 3.23(a). Nous observons que n_N augmente avec la pression quand la fraction de N₂ est faible et que cet effet diminue au fur et à mesure que l'on ajoute de l'azote dans le mélange gazeux. Ce résultat peut être expliqué à partir de l'équation de bilan de particules de N. En effet, quand la fraction de N₂ est faible, cette espèce est majoritairement produite par impact électronique sur les ions N₂⁺, $e + N_2^+ \rightarrow N + N$ (R35), et majoritairement détruite par recombinaison à la paroi $N \rightarrow \frac{1}{2}N_2$ (R_s8) tel que $n_N \propto T_e^{-0.5} n_e n_{N_2^+}$. La densité électronique et la densité de N₂⁺ augmentent avec la pression alors que la température électronique diminue avec ce paramètre ce qui explique l'évolution de n_N aux faibles fractions de N₂. Lorsque la fraction de N₂ augmente, l'azote atomique n'est plus majoritairement produit par impact électronique sur les ions N₂⁺ mais par collisions entre les métastables d'argon Ar^m et les molécules d'azote : $Ar^m + N_2 \rightarrow N + N + Ar$ (R32). Ainsi,

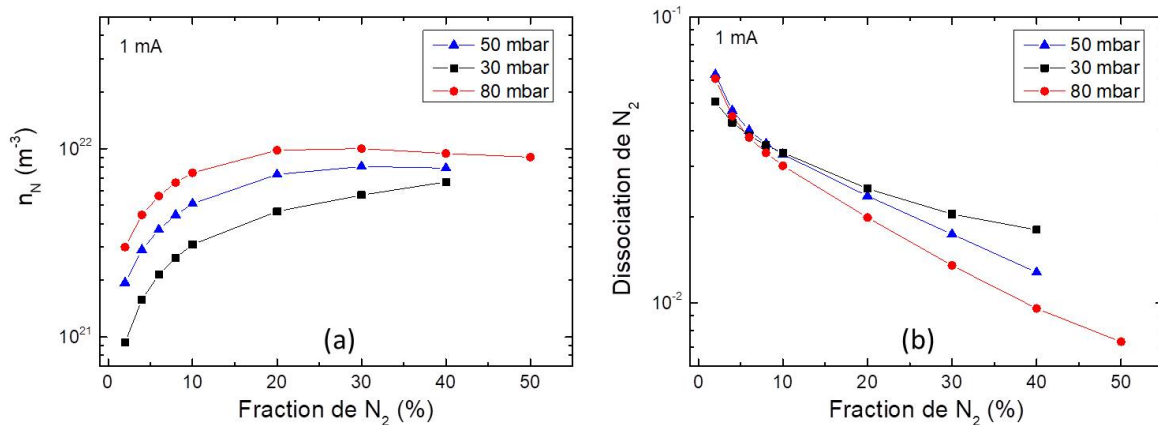


FIGURE 3.23 – Évolution de (a) la densité d'azote atomique et (b) la dissociation calculées en fonction du pourcentage de N_2 dans le mélange N_2/Ar pour trois pressions différentes (30 mbar en noir, 50 mbar en bleu et 80 mbar en rouge) pour un courant de décharge de 1 mA.

$n_N \propto n_{Ar} m_{N_2}$. Lorsque la pression augmente, $n_{Ar} m$ diminue (cf. figure 3.22) alors que n_{N_2} augmente, et ces tendances inverses expliquent la diminution de l'effet de la pression sur n_N quand la fraction de N_2 augmente. Par ailleurs, concernant la variation de n_N avec la composition gazeuse, nous notons d'abord une augmentation assez prononcée, quelle que soit la pression, avant d'atteindre un plateau pour une certaine fraction de N_2 qui dépend de la pression de travail, qui est suivi d'une légère diminution pour une pression de 80 mbar. Cette évolution est liée d'une part, à l'augmentation de $n_{N_2^+}$ et n_{N_2} , et d'autre part, à la diminution de n_e et $n_{Ar} m$ avec la fraction d'azote.

L'évolution de la dissociation de l'azote ($n_N/2n_{N_2}^0$) avec la fraction de N_2 dans le mélange N_2/Ar et la pression pour un courant de décharge de 1 mA est présentée sur la figure 3.23(b). Nous observons que l'effet de la pression sur la dissociation de N_2 est négligeable devant l'effet de la composition gazeuse. Cette évolution est liée à l'évolution de la densité d'azote atomique précédemment décrite et au fait que $n_{N_2}^0$ augmente linéairement avec la pression et la fraction de N_2 dans le mélange gazeux. Sur la plage de paramètres balayée dans cette étude, la dissociation de l'azote moléculaire calculée varie de 6 à 0.7 %.

3.2.2.1 Densité électronique : comparaison théorie-expérience

Nous allons maintenant terminer ce chapitre en comparant l'évolution de la densité électronique prédite par le modèle 0D à celle qui a été mesurée expérimentalement. Cette comparaison est présentée sur la figure 3.24. La tendance de l'évolution de n_e avec la composition gazeuse et la pression calculée est plus nette que celle mesurée. Néanmoins nous pouvons noter que l'accord concernant la valeur absolue est raisonnable, en particulier sur la plage de fraction de N_2

comprise entre 5 et 35 %.

Les différences entre les calculs et les expériences, aussi bien en termes de tendance d'évolution (avec la composition gazeuse et la pression) que de valeur absolue, sont certainement liées, en partie, à la non prise en compte de l'expansion cathodique de la décharge à l'extérieur du trou ($S_C \neq A$), à travers laquelle une partie du courant de décharge passe, cette partie pouvant être importante selon les conditions opératoires. Et toute la difficulté réside dans la détermination précise de S_C en fonction de la pression, du courant de décharge et de la composition gazeuse. Cette détermination n'a malheureusement pas pu être réalisée dans le cadre de cette thèse faute de temps, et fera l'objet d'une étude à venir. Par ailleurs, comme nous allons le montrer dans le chapitre 5, la composition gazeuse a une importance non négligeable sur la température du gaz, or ici, nous avons considéré la même température pour toutes les conditions étudiées. Cela contribue certainement aussi à la différence entre les tendances d'évolution de n_e théoriques et expérimentales.

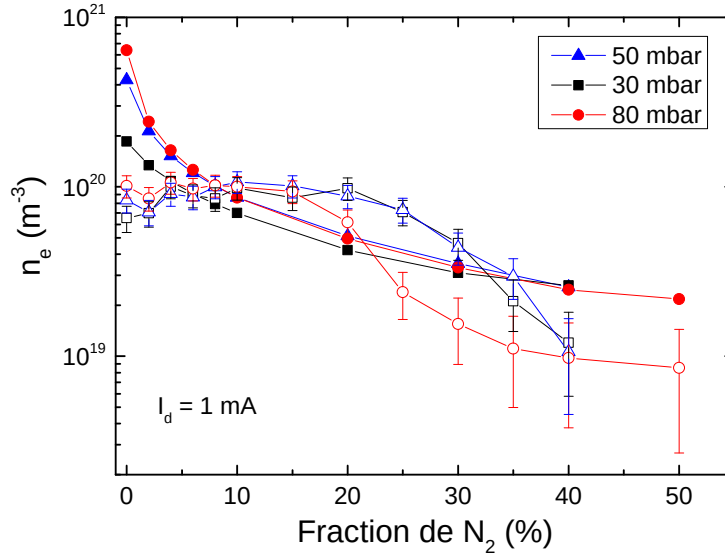


FIGURE 3.24 – Évolution de la densité électronique en fonction du pourcentage de N₂ dans le mélange N₂/Ar calculée par le modèle 0D (symboles pleins) et mesurée expérimentalement (symboles ouverts), pour un courant de décharge de 1 mA et trois pressions différentes (30 mbar en noir, 50 mbar en bleu et 80 mbar en rouge).

3.3 Conclusion

Dans cette deuxième section de chapitre, une étude numérique a été réalisée grâce à un modèle global 0D (moyenné en volume). Ce modèle nous a permis de déterminer la densité des différentes espèces présentes dans le milieu, et en particulier la densité électronique, ainsi

que d'étudier l'évolution de ces densités en fonction des conditions opératoires (principalement la pression et la composition du mélange gazeux). Une comparaison entre les densités électroniques calculées à l'aide du modèle global et les densités électroniques mesurées expérimentalement a été réalisée. La tendance de l'évolution de la densité électronique avec la composition du mélange gazeux et la pression calculée est plus nette que celle mesurée. Toutefois, les tendances d'évolution ainsi que les valeurs absolues de la densité électronique montrent un accord raisonnable entre théorie et expérience, en particulier sur la plage de fraction de N_2 comprise entre 5 et 35 %, et ce malgré le fait de la non prise en compte de l'expansion cathodique de la décharge à l'extérieur du trou ($S_C \neq A$) dans le modèle, à travers laquelle une partie du courant de décharge passe, cette partie pouvant être importante selon les conditions opératoires.

Enfin, la tendance de l'évolution de la dissociation obtenue théoriquement dans nos conditions opératoires, confirme l'hypothèse formulée dans la conclusion de la première section de ce chapitre à savoir que l'ajout d'argon dans le mélange gazeux favorise la dissociation de N_2 .

Chapitre 4

Développement et optimisation du réacteur matriciel : problématique de l'alimentation électrique

Sommaire

4.1	Les alimentations impulsionnelles	76
4.2	Développement de l'alimentation impulsionnelle pour le ré- acteur matriciel	79
4.2.1	Alimentation à transformateur	79
4.2.2	Générateur de Marx	81
4.2.3	Alimentation impulsionnelle retenue	82
4.3	Diagnostics électriques dans le cas d'une matrice de 7-MHCDs	86
4.3.1	Détermination de la tension, du courant et de l'énergie de décharge	87
4.3.2	Effet de la fréquence sur les signaux électriques	90
4.3.3	Effet de la composition gazeuse sur les signaux électriques . . .	91
4.4	Conclusion	92

L'intérêt d'utiliser une alimentation impulsionnelle dans le cadre de l'application visée (dépôt de h-BN) a été discuté au chapitre 1. En effet, le choix de l'alimentation électrique est une étape clé car elle a une forte influence sur la décharge et donc le procédé de dépôt. Ce type d'alimentation favorise l'augmentation du transfert de puissance tout en évitant le chauffage thermique du plasma et donc le passage à l'arc. Cela nous permet, d'une part, de générer de façon stable et reproductible plusieurs MHCDs assemblées en parallèle et d'autre part, de dissocier l'azote moléculaire de manière efficace grâce à l'amélioration de la production des espèces réactives. En collaboration avec les équipes DIREBIO et SEI du LPGP, nous avons développé et optimisé ce

type d'alimentation pour le réacteur matriciel. Cette alimentation est également utilisée pour le réacteur de dépôt.

Il existe plusieurs types d'alimentation impulsionnelle, notamment les alimentations dites à transformateur et les générateurs de Marx. Dans la première section de ce chapitre, nous rappellerons quelques généralités concernant les alimentations impulsionnelles. Dans la seconde section, nous expliquerons plus en détails le principe de fonctionnement des deux alimentations que nous avons développées (alimentation à transformateur et générateur de Marx). Nous aborderons en particulier leurs avantages et leurs inconvénients et nous expliquerons pourquoi nous avons finalement convergé vers une alimentation à transformateur. La dernière section du chapitre sera quant à elle consacrée à la présentation des résultats de diagnostics électriques dans le cas de 7-MHCDs, à savoir la détermination de la tension (V_d), du courant (I_d) et de l'énergie (E_d) de décharge et l'étude de l'effet de la fréquence de répétition de l'impulsion de tension (appelée simplement fréquence dans la suite du manuscrit) et de la composition gazeuse (pourcentage d'argon dans le mélange N_2/Ar) sur ces trois paramètres.

4.1 Les alimentations impulsionnelles

Une alimentation impulsionnelle a pour principe de stocker une énergie électrique, puis de restituer cette dernière très rapidement (sur des temps qui peuvent aller jusqu'à 1 ps) vers une charge de façon à obtenir une forte puissance électrique (pouvant aller jusqu'à plusieurs TW), comme cela est illustré sur la figure 4.1 [87]. Cette dernière montre comment il est possible d'obtenir de fortes puissances électriques en réduisant seulement le temps d'émission de l'énergie.

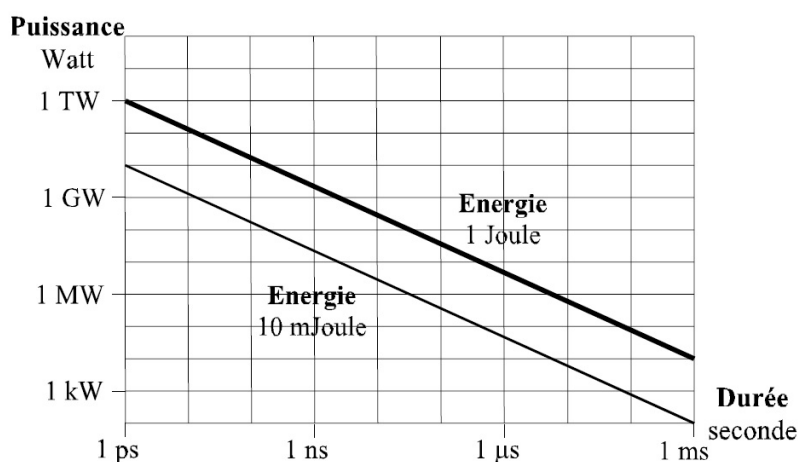


FIGURE 4.1 – Variation de la puissance en fonction de la durée d'émission à énergie constante [87].

D'un point de vue électrique, une alimentation impulsionnelle est une chaîne d'amplification de la tension. Elle est principalement constituée de trois « fonctions », comme illustré sur la figure 4.2 [88] : une fonction de stockage de l'énergie primaire à faible puissance, une fonction intermédiaire appelée « commutation » et enfin une fonction de décharge à forte puissance (notée « Utilisation » sur la figure 4.2).

Le stockage peut être inductif ou capacitif. Dans le cas d'un stockage capacitif, l'énergie est stockée dans un condensateur. En régime stationnaire, l'énergie accumulée, E , est donnée par la relation suivante : $E = \frac{1}{2} C.V^2$, avec C la capacité du condensateur et V la tension à ses bornes. Dans le cas d'un stockage inductif, l'énergie est stockée dans une inductance. En régime stationnaire, l'énergie accumulée est donnée par la relation suivante : $E = \frac{1}{2} L.I^2$, avec L l'inductance de la bobine et I le courant qui la traverse. La figure 4.2 illustre un exemple de stockage capacitif de l'énergie primaire qui circule à travers la résistance R . La commutation permet la conversion d'une faible tension (V_{primaire}) en une forte tension (V_{sortie}). Les convertisseurs sont généralement des commutateurs commandés réalisés à partir de transistors. Une tension amplifiée (V_{sortie}) est ainsi générée lors de la décharge ("Utilisation").

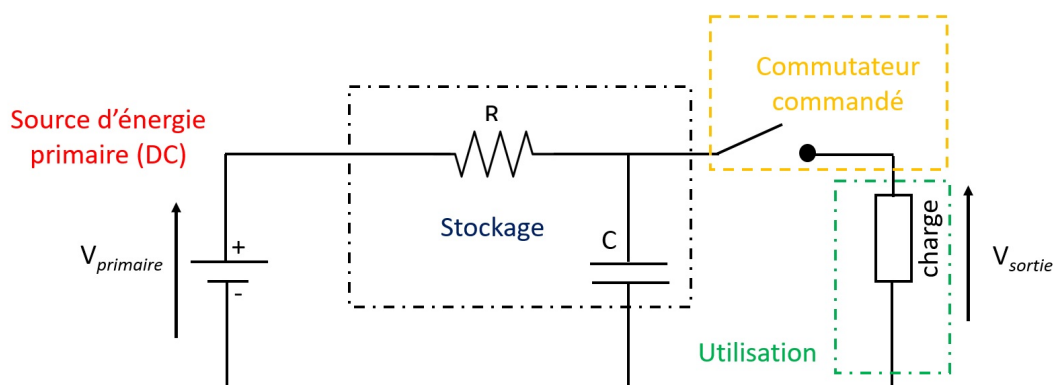


FIGURE 4.2 – Schéma électrique d'une alimentation impulsionnelle [88].

Le signal de tension de sortie (V_{sortie}) d'une alimentation impulsionnelle est régulé périodiquement. Sa forme idéale est illustrée sur la figure 4.3. Cette forme est un signal carré correspondant à des temps de montée (T_m) et de descente (T_d) nuls ainsi qu'à un plateau où V ne dépend pas du temps ($dV/dt = 0$) pendant la durée de l'impulsion (Δt).

Le challenge associé au développement d'une alimentation impulsionnelle est l'obtention de signaux carrés et donc de minimiser au maximum les temps de montée et de descente de la tension. En effet, ce type de signaux n'est pas simple à obtenir, et le choix des différents composants illustrés précédemment (sur la figure 4.2) dans la chaîne d'amplification de la tension est très important. Ce choix se fait en fonction de l'application visée, à savoir les besoins en termes d'amplitude de tension (puissance nécessaire), de fréquence et de rapport cyclique. Le paragraphe suivant a pour objectif de rappeler les besoins associés à l'application visée dans

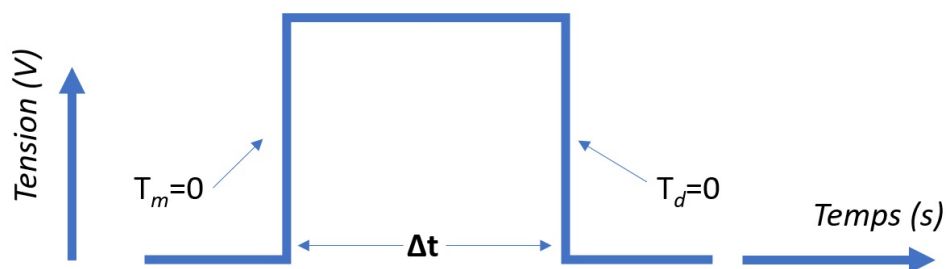


FIGURE 4.3 – Signal de tension idéal d'une alimentation impulsionnelle.

le cadre de cette thèse (dépôt de h-BN) afin de mieux comprendre le choix des alimentations développées.

Comme déjà mentionné dans les chapitres précédents, pour le dépôt de h-BN, nous proposons d'utiliser des matrices de microdécharges à cathode creuse (MHCDs associées en parallèle) comme source plasma pour la dissociation de l'azote moléculaire, paramètre clé pour le dépôt de nitrure. La capacité électrique typique d'une MHCD est estimée à environ 100 pF et la matrice comportera au plus 100-MHCDs. La charge de l'alimentation sera capacitive avant le claquage du gaz, puis résistive en fonctionnement. Compte tenu de la nature du gaz utilisé (mélange azote/argon) et de la pression (quelques dizaines de mbar), la tension de claquage de la matrice de MHCDs est estimée à 3 kV au plus, avec des courants générés attendus d'au plus de 1 A (régime normal homogène, sur lequel nous reviendrons dans les paragraphes suivants). Ce type de microdécharge ne nécessite pas beaucoup de puissance (de l'ordre de quelques mW). Les fréquences nécessaires sont donc de l'ordre du kHz avec des durées de l'impulsion de l'ordre d'une centaine de ns.

En résumé, les objectifs visés pour le développement d'une alimentation impulsionnelle sont de :

- ▷ Générer plusieurs MHCDs en parallèle (~ 100 -MHCDs) en mélange N_2/Ar à haute pression (~ 100 mbar) de façon **stable, homogène et reproductible** ;
- ▷ Fournir des tensions de l'ordre du **kV** et des puissances de l'ordre du **mW** ;
- ▷ Générer des impulsions ayant une forme la plus **carrée** possible (avec des temps de montée de l'ordre de la **dizaine de ns**), d'une fréquence de l'ordre d'une **dizaine de kHz**, et une durée de l'impulsion de l'ordre de la **centaine de ns**. Par définition, le temps de montée dans ce cas (non idéal) est l'intervalle de temps correspondant à la croissance de la tension de 10% à 90% de sa variation totale.

Pour répondre à ces objectifs, nous avons étudié chaque « fonction » des alimentations dé-

veloppées (les 3 fonctions décrites précédemment, cf. figure 4.2).

En ce qui concerne la fonction de stockage, compte tenu des faibles puissances nécessaires, notre choix s'est orienté vers un stockage capacitif de type alimentations à transformateur ou encore générateurs de Marx. En effet, le stockage inductif permet d'atteindre des densités de courant très élevées et est, par conséquent, plutôt réservé pour des applications nécessitant des énergies importantes (et donc de très fortes puissances pulsées) [89].

En ce qui concerne la fonction de commutation, le commutateur est la partie la plus importante de la chaîne d'amplification de la puissance. En effet, ses performances vont fixer les principales caractéristiques de l'alimentation impulsionnelle comme sa fréquence, son temps de montée (dV/dt) ou son rendement [90]. Il en existe plusieurs types qui sont principalement à semi-conducteur (MOS (Metal Oxyde Semiconductor), IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor), GTO (Gate Turn Off Thyristor)...) ou à gaz (éclateurs pressurisés, éclateurs sous vide, plasma opening switch, thyratrons à hydrogène, ignitrons à mercure). Les commutateurs à gaz sont plus anciens et sont réservés aux applications à fortes tensions (> 30 kV). Ils possèdent un front de montée raide ($\sim$ ns) mais ils ont une mauvaise reproductibilité liée à de fortes perturbations électromagnétiques, une faible durée de vie et une faible fréquence (< 1 kHz). Les commutateurs à semi-conducteur sont plus récents et sont caractérisés par de meilleures performances en termes de reproductibilité et de durée de vie par rapport aux commutateurs à gaz. Ils sont plutôt utilisés pour des faibles tensions (< 10 kV) et des fréquences élevées (~ 100 kHz) et même s'ils possèdent un front de montée moyen (~ 10 à 100 ns), c'est vers ce type de dispositifs que notre choix s'est porté pour les deux alimentations développées et testées dans le cadre de ce travail (alimentation à transformateur et générateur de Marx). Ces dernières vont être maintenant présentées plus en détails dans la section suivante.

4.2 Développement de l'alimentation impulsionnelle pour le réacteur matriciel

4.2.1 Alimentation à transformateur

Une alimentation à transformateur se décompose en deux étages : un étage basse tension (appelé « Primaire ») et un étage haute tension (appelé « Secondaire »), séparés par un transformateur électrique constitué principalement d'un circuit magnétique (B) autour duquel sont bobinés les enroulements primaire et secondaire. Un schéma de principe de ce type d'alimentation est illustré sur la figure 4.4 [91].

Dans le cadre de ce travail de thèse, l'étage basse tension est une alimentation primaire continue (de marque TDK-Lambda, qui peut délivrer des tensions entre 0 et 300 V et des

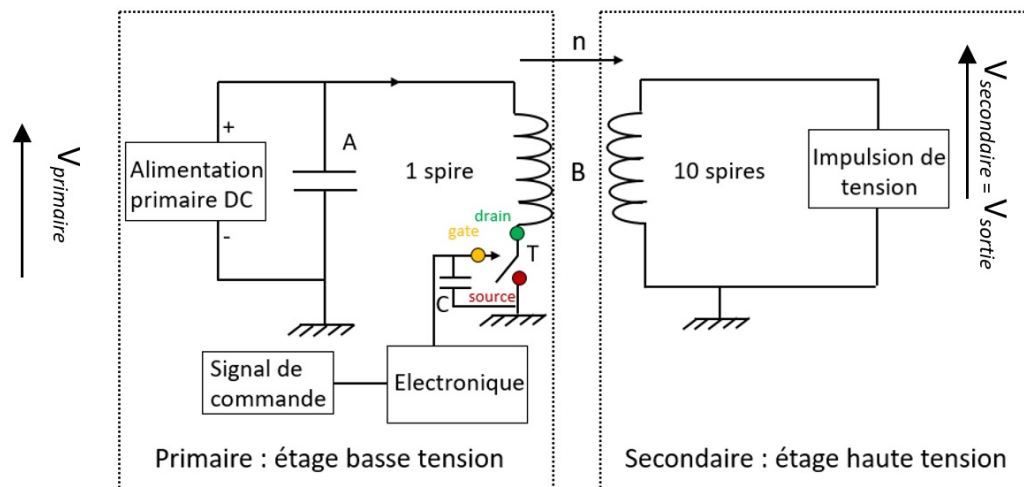


FIGURE 4.4 – Schéma électrique équivalent de l'alimentation à transformateur [91].

courants qui peuvent aller jusqu'à 10 A). La tension primaire ($V_{primaire}$) est découpée à l'aide de transistors de puissance. Le transistor fonctionne comme un interrupteur en mode « bloqué-saturé » [91], entre le drain et la source commandée par l'entrée « gate » (cf. figure 4.4). Quand la tension « gate » est appliquée le transistor se referme et l'impulsion de tension, provenant de la décharge de la capacité A, initialement chargée par l'alimentation primaire, est transmise au transformateur pour être amplifiée en sortie ($V_{secondaire} = V_{sortie}$). Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé deux MOS de type IXFN32N120.

Le choix du nombre de spires du transformateur n'est pas anodin. En effet, d'une part, l'amplification de la tension est proportionnelle au nombre de spires du transformateur et d'autre part, les perturbations électromagnétiques négatives (comme l'inductance magnétique, l'inductance de fuite et les capacités parasites) qui sont à l'origine de la distorsion des signaux de tension et de courant, sont fonction du nombre d'enroulements n . Afin de satisfaire ce compromis dans le cadre du développement de notre alimentation à transformateur, nous avons convergé vers un transformateur avec un nombre de spires n égal à 10.

La figure 4.5(a) présente une photographie de l'alimentation à transformateur développée dans le cadre de cette thèse ($n = 10$). Les impulsions de tension délivrées par cette dernière pour différentes tensions primaires en polarité négative sont présentées sur la figure 4.5(b).

Les impulsions de tension délivrées par l'alimentation à transformateur sont proches d'un signal carré. Elles présentent une surtension ("overshoot") lors de la descente et de la montée ainsi que quelques oscillations qui sont dues aux inductances et aux capacités parasites du circuit (principalement dues au transformateur). Cette alimentation permet d'atteindre des tensions crêtes de 2500 V (2000 V plateau pour une $V_{primaire}$ égale à 200 V). Les impulsions sont caractérisées par un temps de montée de 50 ns et par une largeur d'impulsion à mi-hauteur de 250 ns. Il est possible de modifier la fréquence et la durée de cette impulsion de tension en faisant

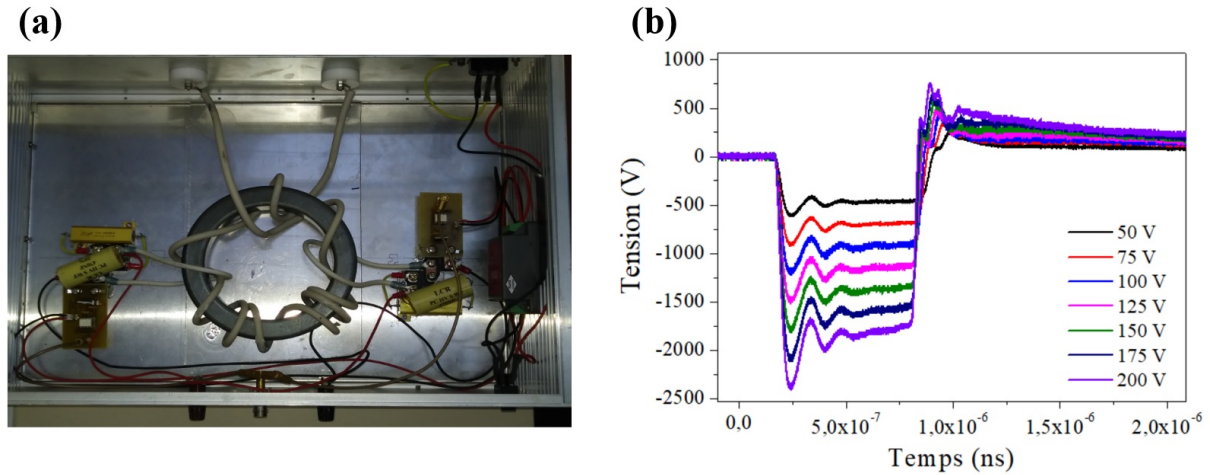


FIGURE 4.5 – (a) Photographie de l'alimentation à transformateur. (b) Impulsions de tension délivrées par l'alimentation à transformateur pour différentes valeurs de tension primaire.

varier la fréquence du signal de commande. La plage de fréquence accessible dans notre cas se situe entre 1 Hz et 50 kHz. Tous les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus pour une durée d'impulsion fixée par le générateur de fonction à 500 ns.

4.2.2 Générateur de Marx

Un générateur de Marx a pour principe de charger des condensateurs en parallèle (C) à travers des résistances (R), puis à les décharger en série [92] grâce à plusieurs commutateurs. Dans le cadre de cette étude, nous avons développé un générateur de Marx particulier qui consiste à charger des condensateurs en parallèle à travers des diodes (D), puis à les décharger en série grâce à des MOS (de type C2M0080120D). L'utilisation de diodes plutôt que des résistances a été décidée pour limiter le temps de charge qui peut être important en présence de résistances. En effet, les temps de charge associés aux résistances ne permettent pas un fonctionnement optimal du générateur car ils limitent de manière significative la fréquence maximale de fonctionnement. Le schéma électrique de notre générateur de Marx est illustré sur la figure 4.6.

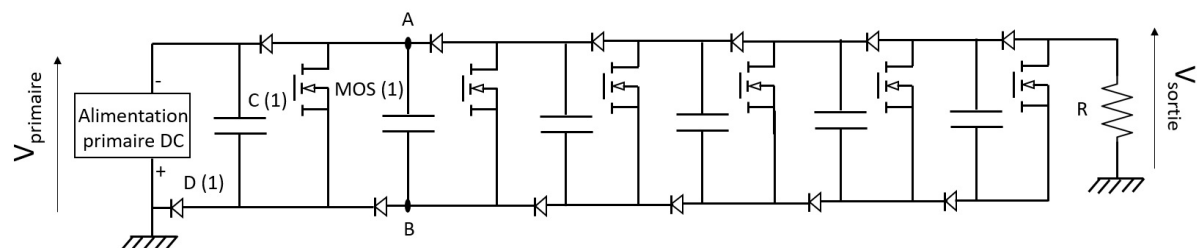


FIGURE 4.6 – Schéma électrique du générateur de Marx développé dans le cadre de cette étude.

Quand le premier transistor (MOS(1) sur la figure 4.6) se ferme, le potentiel au point A est porté à V_{primaire} (la tension de charge). Par conséquent, celui du point B passe de V_{primaire} à $2V_{\text{primaire}}$. A cet instant, le commutateur suivant est soumis à une tension $2V_{\text{primaire}}$ et doit alors se fermer afin de poursuivre le processus de multiplication de la tension d'étage en étage jusqu'à la sortie. L'amplitude de la tension en sortie (V_{sortie}) est égale au produit du nombre d'étages (n) par la tension de charge ($V_{\text{sortie}} = n \cdot V_{\text{primaire}}$). Le nombre d'étages réalisé dans le cadre de cette étude est de 6.

La figure 4.7(a) présente une photographie du générateur de Marx développé dans le cadre de cette thèse. Sur la figure 4.7(b) nous présentons des impulsions de tension obtenues sur une charge R de $1\text{ k}\Omega$ pour différentes largeurs d'impulsion de tension, en polarité négative.

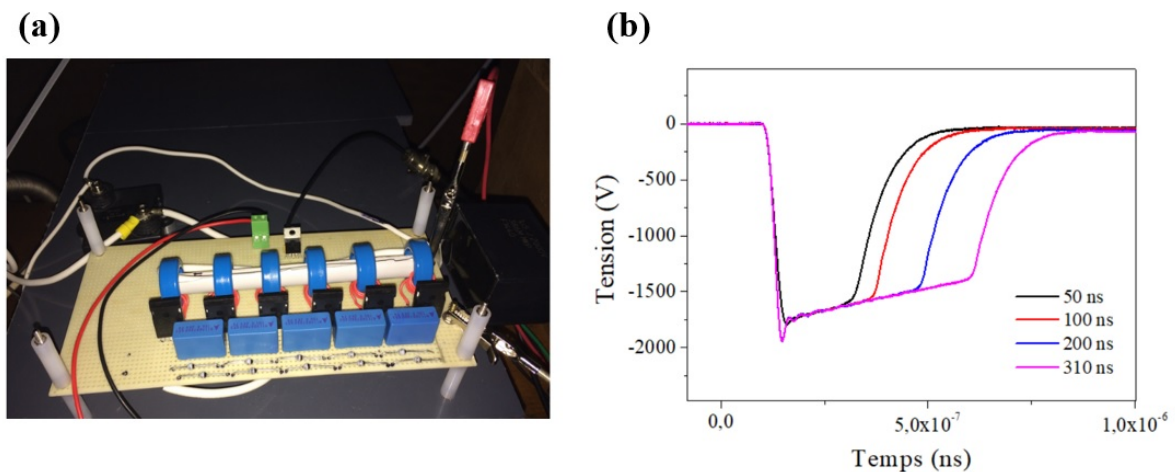


FIGURE 4.7 – (a) Photographie du générateur de Marx. (b) Caractéristiques à vide du générateur de Marx pour une tension fixe pour différentes largeurs d'impulsion.

L'impulsion de tension délivrée par le générateur de Marx se rapproche également d'un signal carré, et présente une surtension ("overshoot") lors de la descente. En revanche, nous observons moins d'oscillations par rapport au cas de l'alimentation à transformateur, car celui-ci est supprimé (et c'est tout l'intérêt d'utiliser un générateur de Marx). Les impulsions sont caractérisées par un temps de montée plus rapide (effet des transistors utilisés ici) et par une largeur d'impulsion similaire au cas précédent. Il est possible de modifier la fréquence et la durée de cette impulsion de tension en faisant varier la fréquence et la durée du signal de commande. La plage de fréquence accessible se situe entre 1 Hz et 50 kHz.

4.2.3 Alimentation impulsionnelle retenue

Dans l'objectif que nous nous sommes fixé dans le cadre de cette étude, à savoir l'allumage de plusieurs MHCDs en parallèle de façon stable, homogène et reproductible, nous avons testé les deux types d'alimentation impulsionnelle précédemment décrits. L'ensemble des tests a été réalisé

pour différentes matrices avec 1, 7, 49 et 91-MHCDs et différentes compositions de mélange azote/argon. Les tests réalisés nous ont révélé que le nombre de décharges allumées est toujours plus important avec l'alimentation à transformateur. Les décharges associées au générateur de Marx sont très instables dans le temps.

La figure 4.8 présente trois exemples de décharges allumées dans la chambre basse pression, pour 1, 7 et 49-MHCDs pour des mélanges de gaz différents avec l'alimentation à transformateur. Nous rappelons que les trous ont un diamètre de $400\ \mu\text{m}$ et sont espacés centre à centre de 1.6 mm. Ces photographies ont été obtenues perpendiculairement à l'axe des trous.

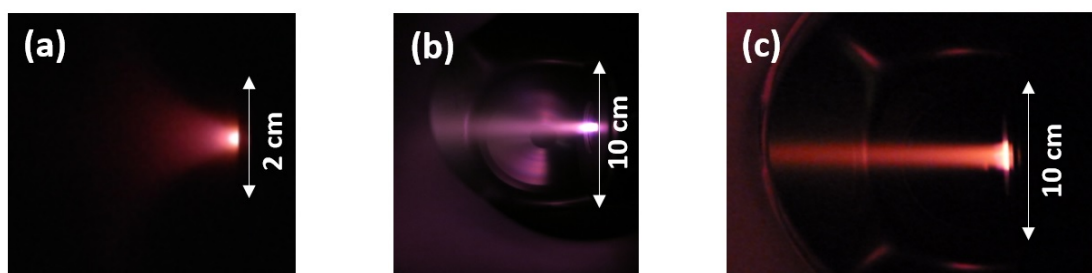


FIGURE 4.8 – Photographies de trois exemples de plasma généré dans la chambre basse pression du réacteur matriciel avec l'alimentation à transformateur pour une fréquence de 10 kHz. Les pressions sont égales à 50 mbar dans la chambre haute pression et à 1 mbar dans la chambre basse pression (avec un débit de gaz de 80, 260 et 500 sccm dans le cas 1, 7 et 49-MHCDs, respectivement). (a) Cas 1 MHCD en N_2 pur. (b) Cas de 7 MHCDs dans un mélange 50 % N_2 / 50 % Ar. (c) Cas de 49 MHCDs dans un mélange 80 % N_2 / 20 % Ar. Le temps d'intégration est de 10 s.

Nous notons que le comportement visuel du plasma généré dans les différents cas est différent. En effet, le plasma généré dans une seule MHCD est plus diffus (nous observons un cône de lumière, cf. figure 4.8(a)) contrairement au plasma généré dans 7 et 49-MHCDs qui est plus directionnel (cf. figures 4.8(b) et (c)). Cela pourrait être expliqué par les débits utilisés qui sont différents dans les trois configurations : 80, 260 et 500 sccm pour 1, 7 et 49-MHCDs, respectivement. Les couleurs observées sont quant à elles liées à la nature des mélanges utilisés. Une couleur plus rosâtre caractérise un plasma d'azote pur. Une couleur mauve est caractéristique de l'ajout d'argon.

Avec l'alimentation à transformateur, nous avons également réussi à allumer jusqu'à 91-MHCDs dans différents mélanges N_2/Ar , pour des fréquences allant de 5 à 40 kHz. La figure 4.9 présente un exemple obtenu à l'aide de la caméra rapide en azote pur pour une fréquence de 10 kHz. Les pressions dans les deux chambres sont identiques et égales à 50 mbar (avec un débit de 100 sccm).

Concernant le comportement électrique, nous avons comparé les signaux électriques obtenus avec les deux alimentations pour une matrice de 7 MHCDs. La figure 4.10, présente les résultats obtenus dans le cas d'un mélange 50% N_2 / 50 % Ar pour une fréquence de 10 kHz (nous

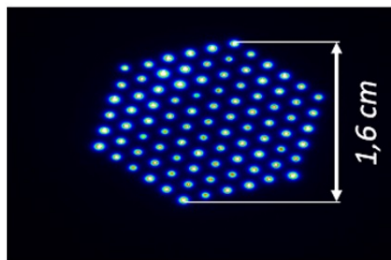


FIGURE 4.9 – Image ICCD de 91 trous générés dans un plasma en N_2 pur avec l'alimentation à transformateur. L'image a été prise du côté anodique en face des trous. La fréquence est égale à 10 kHz et la pression à 50 mbar (débit de 100 sccm).

rappelons que la durée d'impulsion est de 500 ns). Le comportement dans les deux cas est très différent. En effet, les signaux de tension (tension en sortie de générateur) dans le cas de l'alimentation à transformateur (figure 4.10(a)) sont plus carrés. Dans le cas du générateur de Marx (figure 4.10(b)), les impulsions de tension sont bien plus éloignées d'un signal carré et présentent des oscillations importantes.

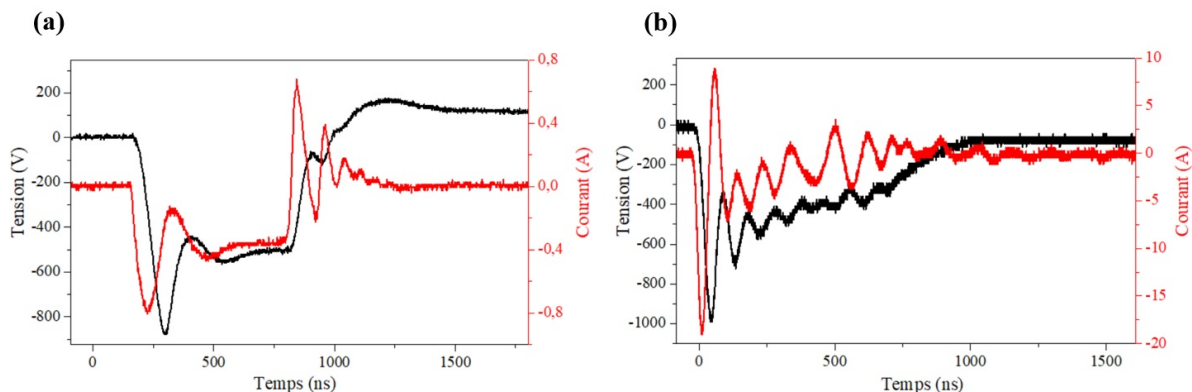


FIGURE 4.10 – Signaux électriques (tension en noir et courant en rouge) de la matrice de 7-MHCDs dans un mélange 50% N_2 / 50%Ar pour une fréquence de 10 kHz pour les deux alimentations : (a) à transformateur et (b) générateur de Marx. Les pressions sont de 50 mbar dans la chambre haute pression et de 1 mbar dans la chambre basse pression.

L'allure des signaux électriques nous permet de comprendre le fonctionnement de notre décharge en fonction de l'alimentation utilisée.

En ce qui concerne l'alimentation à transformateur, nous observons dans un premier temps une chute de tension et une augmentation du courant caractérisant le claquage de la décharge (initiation de la décharge), avec un courant et une tension crête égaux à 0,8 A et 860 V, respectivement. Dans un second temps, nous observons une tension constante et une augmentation du courant. Ce comportement est similaire à celui observé dans une décharge DC basse pression dont la caractéristique tension-courant est présentée sur la figure 4.11 [93] au moment de

l'amorçage de la décharge et de son régime normal. Ce régime est caractéristique d'un allumage homogène diffus, ce qui a été observé expérimentalement. L'alimentation à transformateur nous permet donc de générer des microdécharges de façon stable et reproductible avec des signaux proches d'une forme carrée.

En ce qui concerne le générateur de Marx, le fonctionnement est totalement différent. Nous observons une brusque chute de tension (avec une tension maximale égale à ~ 900 V) suivie d'une augmentation considérable du courant (15 A). Ce fonctionnement et ces ordres de grandeurs sont caractéristiques du régime d'arc (« arc discharge » sur la figure 4.11). Ce régime est instable et donc à éviter. L'allumage des 7-MHCDs est d'ailleurs médiocre dans ce cas (1 seule MHCD sur 7 s'allume la plupart du temps).

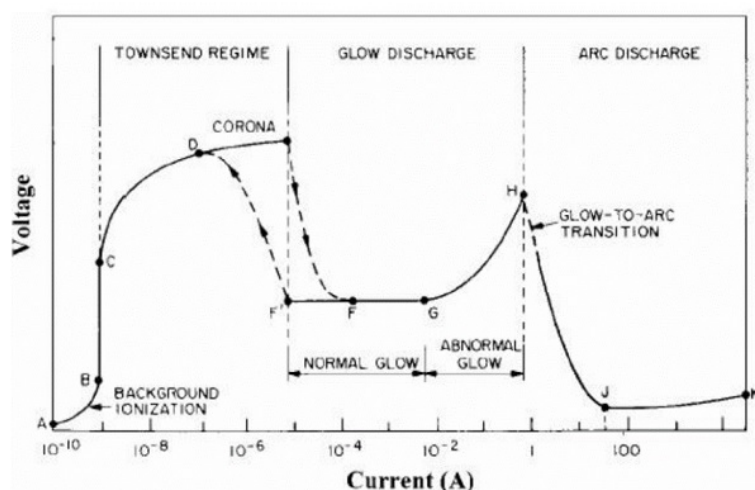


FIGURE 4.11 – Caractéristique tension-courant typique d'une décharge luminescence DC à basse pression [93].

Les signaux de tension et de courant obtenus pour une matrice de 7-MHCDs nous ont ainsi révélé un fonctionnement en termes de caractéristiques électriques similaire au fonctionnement DC à basse pression. Une alimentation contrôlée en courant aurait été plus pertinente étant donné cette caractéristique car elle nous aurait permis un contrôle précis du point de fonctionnement de la décharge. Néanmoins, les alimentations de ce type sont très délicates à réaliser, en particulier du fait du faible niveau de courant demandé (qq dizaines de mA), de la gamme de tensions visées (quelques kV à quelques dizaines de kV) et de la fréquence de travail (de quelques kHz à quelques dizaines de kHz).

Pour toutes ces raisons, nous avons convergé vers l'utilisation d'une alimentation à transformateur. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous allons maintenant présenter les résultats du diagnostic électrique réalisé avec une matrice de 7-MHCDs en utilisant l'alimentation à transformateur. Nous présenterons en particulier la mesure de la tension et du courant de décharge ainsi que le calcul de l'énergie transmise au plasma.

4.3 Diagnostics électriques dans le cas d'une matrice de 7-MHCDs

De manière à mieux comprendre le fonctionnement d'une matrice de microdécharges excitée par une tension impulsionnelle en milieu réactif, une étude électrique sur une matrice de 7-MHCDs, excitée à l'aide de l'alimentation à transformateur décrite dans la section précédente, a été menée. Nous nous sommes intéressés en particulier à l'évolution du courant et de la tension de décharge quand toutes les MHCDs sont allumées. Cela nous a également permis de remonter à l'énergie déposée dans le plasma pour différentes fréquences et différentes compositions du mélange gazeux (N_2/Ar). La géométrie utilisée ainsi que le plasma généré sont présentés sur la figure 4.12.

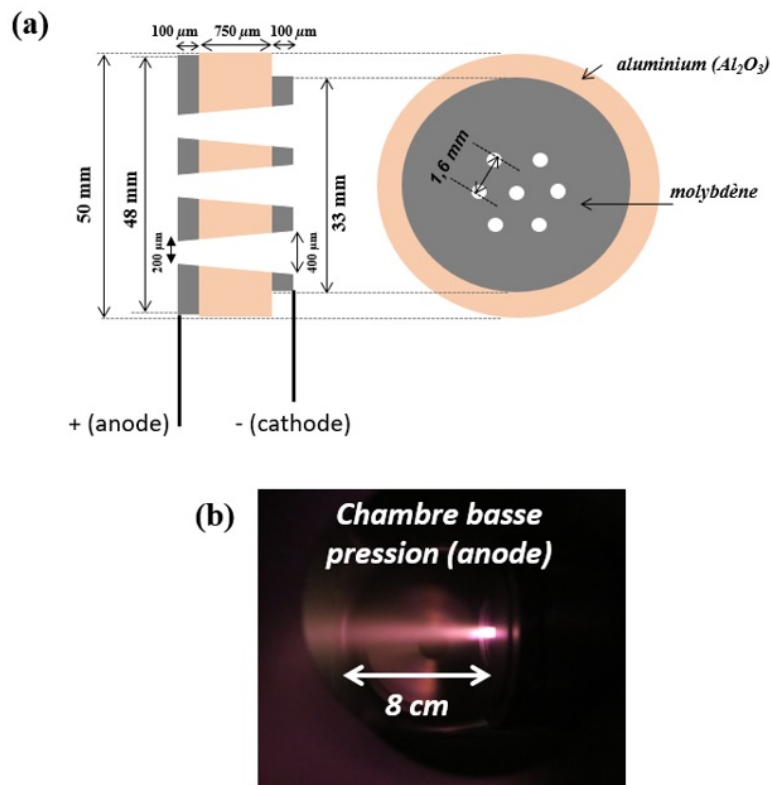


FIGURE 4.12 – (a) Géométrie de la matrice de 7-MHCDs. (b) Photographie du jet plasma du côté basse pression (1 mbar), en N_2 pur pour une fréquence de 10 kHz et une V_{primaire} de 54 V. Le temps d'intégration est de 10 s.

La matrice de MHCDs de 5 cm de diamètre est composée d'un sandwich molybdène-alumine-molybdène (d'épaisseur respective de 100 μm - 750 μm - 100 μm), à travers lequel sont percés 7 trous de 400 μm de diamètre et espacés centre à centre de 1.6 mm, formant ainsi un hexagone (cf. figure 4.12(a)). Cette géométrie a été retenue en vue de l'utilisation de la source plasma pour déposer des films sur des substrats de 5 cm de diamètre. La figure 4.12(b) présente une image

CCD (prise du côté anodique, perpendiculairement à l'axe des trous) de la décharge allumée en N_2 pur pour une fréquence de 10 kHz. Le débit total est égal à 260 sccm. Les pressions sont de 50 mbar dans la chambre haute pression et de 1 mbar dans la chambre basse pression. En appliquant une tension primaire $V_{\text{primaire}} = 54$ V, nous observons à l'oeil nu un jet plasma de 8 cm de longueur dans la chambre basse pression.

4.3.1 Détermination de la tension, du courant et de l'énergie de décharge

A l'aide d'une sonde de haute tension et d'une sonde de courant (cf. chapitre 2 section 2.2.1), nous avons relevé les évolutions temporelles de la tension et du courant de décharge. Les caractéristiques électriques sont présentées sur la figure 4.13. La courbe noire correspond à la tension plasma (V_d) et la courbe rouge au courant total (I_t). Ce dernier est la somme d'un courant de conduction (courant de décharge, I_d), et d'un courant de déplacement (courant capacitif, I_c). En effet, la décharge peut être assimilée à une résistance en parallèle avec une capacité.

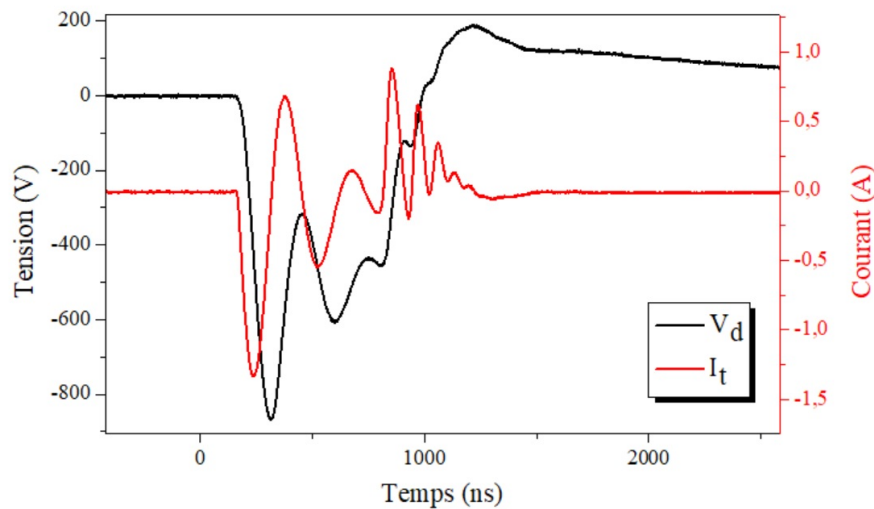


FIGURE 4.13 – Signaux de tension (en noir) et de courant (en rouge) mesurés pour 7-MHCDs dans l'azote pur pour une fréquence de 10 kHz et une V_{primaire} de 54 V.

La figure 4.14 présente un schéma électrique équivalent de notre décharge, avec V_m et I_m la tension et le courant mesurés, respectivement. V_m est égale à V_d et I_m est égal à I_t (courant total), lui-même égal à l'addition de I_d (courant de décharge) et I_c (courant capacitif).

D'après le schéma électrique équivalent, I_d est obtenu par soustraction du courant capacitif au courant total : $I_d = I_t - I_c$, avec $I_c = C_{\text{systeme}} \cdot \frac{dV_d}{dt}$, où C_{systeme} est la capacité du système (capacité de la matrice + capacité parasite). Pour déterminer cette dernière, la démarche appliquée est la suivante. Nous générons un courant en appliquant une tension dans l'air à pression atmosphérique [26]. Dans ces conditions, le plasma ne s'amorce pas et le courant mesuré est purement un courant

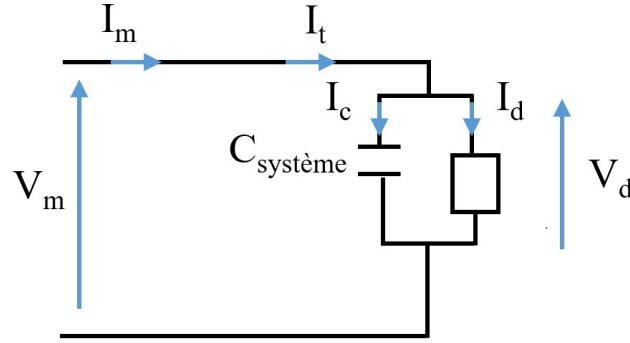


FIGURE 4.14 – Schéma électrique équivalent de la décharge étudiée.

capacitif propre au système étant donné que l'évolution temporelle du courant est sensiblement proportionnelle à l'évolution temporelle de la dérivée de la tension (cf. figure 4.15(a)), soit $I_c = C_{\text{système}} \cdot \frac{dV_d}{dt}$. Le coefficient de proportionnalité donne alors la valeur de la capacité du système ($C_{\text{système}}$).

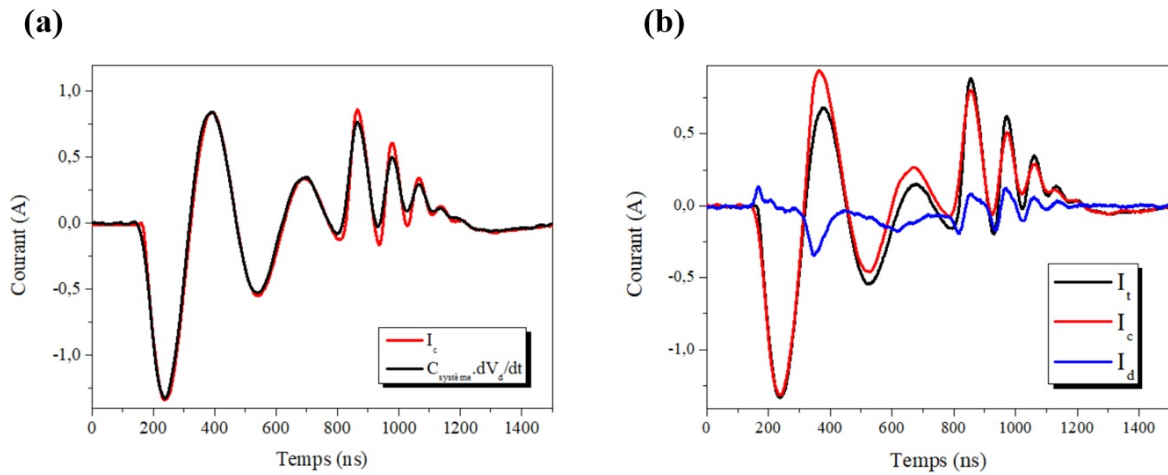


FIGURE 4.15 – (a) Détermination de la capacité du système à partir de la coïncidence entre dV_d/dt et I_c . (b) Évolution temporelle des courants pendant la décharge : courant total (I_t) en noir, courant capacitif (I_c) en rouge et courant de décharge (I_d) en bleu.

A partir de la figure 4.15(a), nous trouvons une capacité égale à 150 pF. Théoriquement, la capacité de la matrice est définie par la relation suivante : $C_{\text{théorique}} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{S}{e}$, où ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative du diélectrique (dans le cas de l'alumine, $\epsilon_r = 10$), S la surface des électrodes ($\pi(200 \times 10^{-6})^2 \text{ m}^2$) et e la distance inter-électrode ($750 \mu\text{m}$). Nous trouvons ainsi une capacité théorique égale à 100 pF ce qui indique par conséquent une valeur de capacité parasite de 50 pF.

Ensuite, à partir de la capacité du système ($C_{\text{système}}$), nous pouvons en déduire le courant capacitif (I_c) et ainsi le courant de décharge (I_d). La figure 4.15(b), présente l'évolution temporelle de l'ensemble de ces courants.

L'énergie de décharge (E_d) à chaque impulsion est quant à elle déduite en utilisant la formule suivante : $E_d = \int V_d I_d dt$. La figure 4.16(a) présente les signaux de tension et de courant de décharge ainsi que l'énergie déposée pendant la décharge en azote pur pour une fréquence de répétition de 10 kHz. Nous présentons également sur la figure 4.16(b), les images obtenues grâce à la caméra ICCD du côté cathodique (chambre 1, chambre haute pression) et anodique (chambre 2, chambre basse pression) du réacteur.

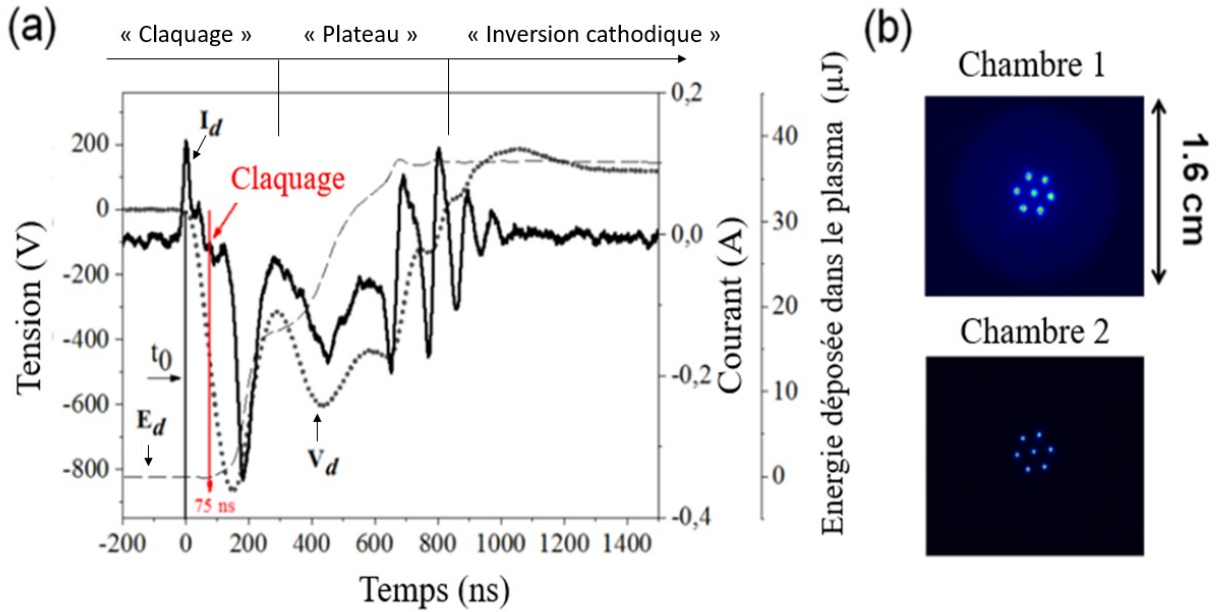


FIGURE 4.16 – (a) Évolution temporelle de la tension (V_d), du courant de décharge (I_d), et de l'énergie déposée dans le plasma (E_d) pour une matrice de 7-MHCDs dans l'azote pur pour une fréquence de 10 kHz. (b) Images ICCD de la matrice de 7-MHCDs (le temps d'intégration est de 1 ms) prise du côté cathodique (en haut, chambre 1 à 50 mbar) et du côté anodique (en bas, chambre 2 à 1 mbar), pour les mêmes conditions expérimentales.

Les signaux électriques de tension et de courant sont caractérisés par une première phase de claquage (les pics de tension et de courant) correspondant à l'initiation de la décharge, suivie par une deuxième phase, où le courant et la tension évoluent de manière à peu près constante avec le temps (sous forme d'un plateau négatif). Enfin, nous identifions une dernière phase qui commence au moment où la tension passe par zéro pour ensuite devenir positive : c'est l'inversion cathodique. Pendant cette dernière phase, le courant devient nul. L'origine du temps (t_0) correspond au début de la chute de tension de décharge. L'initiation de la décharge commence à $t=t_0+75$ ns (claquage). La tension maximale est de -870 V, et elle est atteinte à $t=t_0+150$ ns. Le pic du courant de décharge (-0.34 A) est atteint 34 ns plus tard. Sur la figure 4.16(b), grâce à l'imagerie rapide, nous confirmons l'allumage des 7-MHCDs dans les deux chambres, avec une expansion cathodique (dans la chambre 1) d'un diamètre de 1.6 cm. Comme déjà expliqué précédemment, l'application d'une tension impulsionnelle à partir d'une source à transformateur permet un allumage des 7-MHCDs de façon stable.

Nous précisons ici que la détermination de l'instant auquel a lieu l'allumage des décharges a été effectuée par imagerie rapide avec un temps d'exposition de 5 ns, du côté anodique et cathodique du réacteur. La figure 4.17, présente l'allumage simultané des 7-MHCDs dans l'azote pur, du côté anodique (figure 4.17(a)) et cathodique (figure 4.17(b)), qui a lieu 75 ns après le début de la chute de tension (t_0).

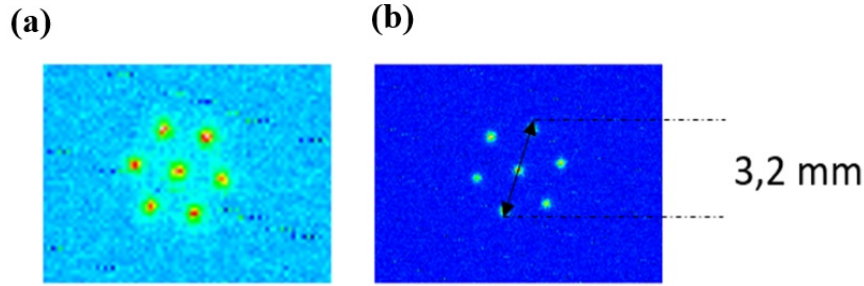


FIGURE 4.17 – Images d'une matrice de 7-MHCDs en azote pur avec un temps d'exposition de 5 ns : (a) côté chambre anodique et (b) côté chambre cathodique.

4.3.2 Effet de la fréquence sur les signaux électriques

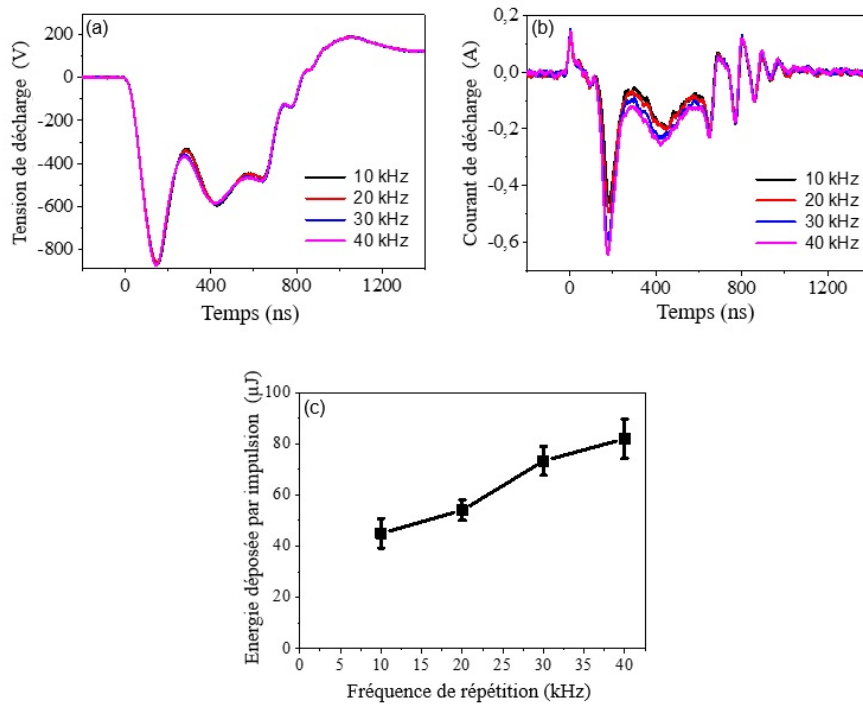


FIGURE 4.18 – Évolution temporelle (a) de la tension de décharge et (b) du courant de décharge dans l'azote pur, pour différentes fréquences. (c) Variation de l'énergie déposée dans le plasma en fonction de la fréquence.

L'effet de la fréquence sur les propriétés électriques de la décharge a été étudié et les résultats sont présentés sur la figure 4.18, pour une décharge en azote pur et une tension primaire constante et égale à 54 V. La plage de fréquence étudiée est comprise entre 10 et 40 kHz.

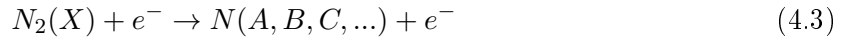
Nous observons que la tension de décharge est indépendante de la fréquence ce qui traduit la bonne reproductibilité des propriétés de la décharge à chaque impulsion de tension (cf. figure 4.18(a)). En revanche, nous observons pour les mêmes fréquences une influence sur le courant et l'énergie de décharge. En effet, l'énergie déposée dans le plasma évolue de $45 \pm 6 \mu\text{J}$ à 10 kHz à $82 \pm 8 \mu\text{J}$ à 40 kHz (cf. figure 4.18(c)), résultant de l'augmentation du courant de décharge avec la fréquence (cf. figure 4.18(b)). Cette évolution peut être expliquée par un effet mémoire. En effet, à une fréquence supérieure, la densité électronique résiduelle restant dans le milieu en fin de l'impulsion est plus élevée (et donc le courant de décharge l'est également). Cette tendance a été observée pour les différents mélanges considérés dans ce travail.

4.3.3 Effet de la composition gazeuse sur les signaux électriques

L'effet de la composition du gaz (% d'Ar dans le mélange N_2/Ar) sur les propriétés électriques de la décharge a été étudié et les résultats sont présentés sur la figure 4.19, pour une fréquence de 10 kHz et une tension V_{primaire} égale à 54 V. L'évolution de la tension et du courant de décharge ainsi que de l'énergie déposée dans le plasma pour différentes fractions d'argon dans le mélange N_2/Ar sont présentées sur les figures 4.19(a), 4.19(b) et 4.19(c), respectivement.

Nous observons que la tension de décharge diminue avec l'ajout d'argon alors que le courant de décharge et l'énergie de décharge augmentent significativement avec ce paramètre. En effet, E_d augmente linéairement avec le pourcentage d'argon sur la plage 0% - 80% puis sature à $300 \mu\text{J}$ à partir de 80% d'Ar. Nous notons un effet plus important de la composition gazeuse que de la fréquence sur les caractéristiques électriques de la décharge. En effet, l'effet de la composition gazeuse est 8 fois plus important que l'effet de la fréquence. L'augmentation de l'énergie déposée dans le plasma avec l'ajout d'argon dans le mélange gazeux est liée à l'augmentation significative du courant de décharge. Ces tendances ne peuvent être expliquées seulement par les potentiels d'ionisation étant donné qu'ils sont proches dans le cas de l'argon et de l'azote (15.76 eV et 15.57 eV, respectivement) [94]. En revanche, elles pourraient être expliquées par le fait que le gaz d'argon est un gaz atomique caractérisé par une conductivité thermique plus faible que l'azote (κ est égale à 18 mW/m.K pour l'argon contre 26 mW/m.K pour l'azote à 300 K [95]) [24]. Par ailleurs, dans l'argon, en plus de la production des électrons par impact électronique directe (cf. réaction 4.1 ci-dessous), il existe une autre voie de production qui est la production via les métastables d'argon (cf. réaction 4.2) [15]. En revanche, dans l'azote, le nombre de canaux de perte d'électrons est plus important (canaux vibrationnels par exemple (cf. réaction 4.3)) renforçant certainement les tendances observées.





Une tendance similaire est également observée pour les différentes fréquences considérées dans ce travail.

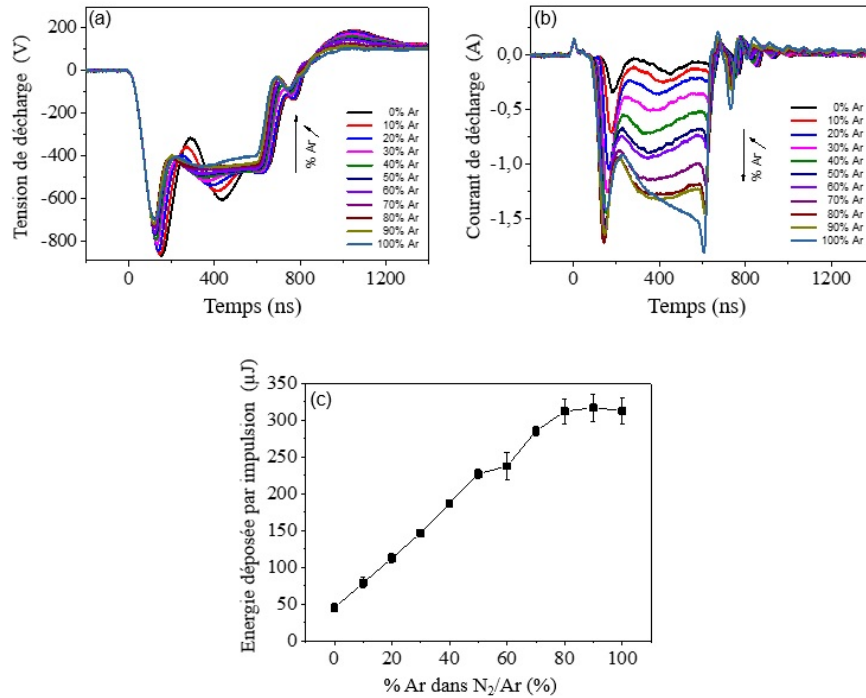


FIGURE 4.19 – Évolution temporelle (a) de la tension de décharge et (b) du courant de décharge à 10 kHz, pour différents mélanges gazeux. (c) Variation de l'énergie déposée dans le plasma en fonction du % d'Ar dans le mélange N₂/Ar.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la problématique liée au choix de l'alimentation électrique pour le développement et l'optimisation du réacteur matriciel. Nous rappelons que le choix d'une alimentation impulsionnelle rapide et efficace était indispensable pour l'allumage de nos microdécharges imposant ainsi le développement d'une alimentation soit à partir d'un transformateur, soit à partir d'un générateur de Marx. Les résultats obtenus ont clairement montré que seule une alimentation impulsionnelle à transformateur permettait l'allumage de plusieurs MHCDs de façon stable et reproductible ce qui est une condition nécessaire pour l'application visée au dépôt de matériaux.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons présenté les résultats des diagnostics

électriques réalisés sur une matrice de 7-MHCDs. Nous avons ainsi pu étudier l'effet de la composition gazeuse et de la fréquence sur les signaux électrique (V_d , I_d et E_d). Cette étude a montré que la fraction d'Ar dans le mélange N_2/Ar a une forte influence sur la dynamique de la décharge, conduisant à une augmentation significative de la tension et du courant de décharge ainsi que de l'énergie déposée dans le plasma par impulsion de tension. L'effet de la fréquence de répétition est bien plus faible sur la plage de fréquence balayée dans cette étude (10 à 40 kHz). L'évolution de l'énergie déposée dans le plasma décrite dans ce chapitre suggère que la densité électronique, et donc la dissociation de l'azote moléculaire, doit être plus importante à plus grande fraction d'Ar, ce qui est en accord avec les résultats de l'étude d'une MHCD DC qui ont été présentés dans le chapitre 3.

Chapitre 5

Étude de configurations MHCD en régime impulsionnel en mélange N_2/Ar

Sommaire

5.1	Étude d'une matrice de 7-MHCDs	96
5.1.1	Spectroscopie d'émission optique	97
5.1.2	Imagerie rapide : étude spatio-temporelle de la décharge dans la chambre basse pression	110
5.2	Étude d'une MHCD	113
5.2.1	Diagnostics électriques	113
5.2.2	Spectroscopie d'émission optique	116
5.2.3	Imagerie rapide	116
5.3	Dépôt de nitrure de bore par le procédé MHCD	125
5.3.1	Protocole expérimental	125
5.3.2	Premiers résultats : preuve de faisabilité	126
5.4	Conclusion	129

Dans ce dernier chapitre, nous présentons et discutons les résultats expérimentaux obtenus avec le réacteur matriciel, fonctionnant dans un mélange N_2/Ar , avec l'alimentation impulsionnelle qui a été décrite en détails au chapitre 4. Nous allons en particulier présenter la caractérisation expérimentale de la post-décharge dans la chambre basse pression du réacteur. Comme mentionné dans les chapitres précédents, l'objectif du nouveau procédé de dépôt microplasma développé dans le cadre de cette thèse, est de réaliser des dépôts sur de grandes surfaces à plus basse température que les procédés conventionnels. Le précurseur de dépôt (BBr_3) est injecté directement dans la chambre basse pression où il est dissocié pour former, avec l'azote atomique créé par la source plasma, le nitrure de bore. Pour tenter de comprendre les mécanismes réactionnels impliqués dans la dissociation du précurseur et la formation de h-BN, il est donc nécessaire

de déterminer quelles sont les principales espèces présentes dans la chambre basse pression. Nous avons ainsi réalisé une étude détaillée dans 1-MHCD et une matrice de 7-MHCDs, en mélange N_2/Ar , fonctionnant avec l'alimentation impulsif à transformateur, pour différentes compositions gazeuses et différentes fréquences de répétition de l'impulsion de tension. En utilisant les diagnostics optiques décrits dans le chapitre 2, nous avons pu identifier les espèces radiatives présentes dans la chambre basse pression et déterminer les températures rotationnelle et vibrationnelle de $N_2(C)$. Grâce à l'imagerie rapide, nous avons également pu étudier l'évolution spatio-temporelle du plasma dans la chambre basse pression.

La première section de ce chapitre présente les résultats expérimentaux et les discussions associées de l'étude d'une matrice de 7-MHCDs. La caractérisation électrique de cette configuration a été présentée dans la dernière section du chapitre précédent et par souci de clarté, nous présentons la suite de cette caractérisation en premier dans ce chapitre. La deuxième section est quant à elle dédiée aux résultats obtenus et discussions associées dans le cas d'une seule MHCD. Enfin, la dernière section de ce chapitre concerne l'étude de faisabilité de dépôt de h-BN par le procédé MHCD développé dans le cadre de cette thèse.

5.1 Étude d'une matrice de 7-MHCDs

Dans cette première section nous présentons les résultats obtenus par spectroscopie d'émission optique (c'est-à-dire l'identification des espèces excitées présentes et la détermination des différentes températures dans le plasma) et imagerie rapide (c'est-à-dire l'étude spatio-temporelle du plasma) pour une matrice de 7-MHCDs en mélange N_2/Ar , générée par une excitation impulsif. Cette étude a été réalisée dans la chambre basse pression (la « future » chambre de dépôt).

Nous rappelons que la matrice se situe à la jonction entre les deux chambres du réacteur matriciel : la chambre anodique à 1 mbar (dite « chambre basse pression ») et la chambre cathodique à 50 mbar (dite « chambre haute pression »). Cette matrice de 5 cm de diamètre est composée d'un sandwich molybdène-alumine-molybdène (d'épaisseurs de 100 μm - 750 μm - 100 μm , respectivement), à travers laquelle sont percés 7 trous de 400 μm de diamètre. La distance centre à centre entre deux trous adjacents est de 1.6 mm. Cette géométrie a été conçue pour avoir une zone plasma large pour la réalisation de dépôt sur de grandes surfaces (les substrats que nous allons utiliser ont un diamètre de 5 cm). Pour l'allumage de la décharge, nous utilisons des impulsions de tension d'une durée de plusieurs centaines de nanosecondes (500 ns pour être précis) et une fréquence de répétition de l'impulsion de tension (appelée simplement fréquence dans la suite du manuscrit) comprise entre 10 et 40 kHz. Cette étude a été réalisée pour différentes fréquences et différentes compositions gazeuses (i.e. % d'Ar dans le mélange N_2/Ar).

Cette étude expérimentale est nécessaire pour optimiser la production d'espèces réactives dont le rôle est primordial dans le procédé de dépôt.

5.1.1 Spectroscopie d'émission optique

5.1.1.1 Identification des espèces émissives

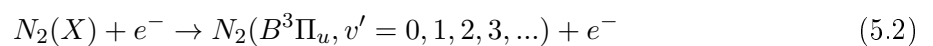
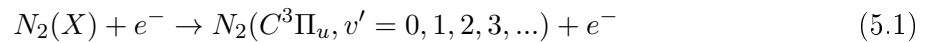
Pour l'identification des espèces émissives dans la chambre basse pression en fonction de nos conditions opératoires, nous avons enregistré des spectres d'émission optique dans la région spectrale 300-800 nm (spectres dits globaux). Ceci a été réalisé à l'aide d'une fibre optique à large bande passante connectée à un spectromètre haute résolution (de la marque Princeton Instruments Acton SP2750, 750 mm de longueur focale). La lumière a été collectée en face de la matrice (dans l'axe des trous), en plaçant la fibre à une distance de 16 cm des trous (cf. chapitre 2). Pour les spectres globaux, la largeur de la fente d'entrée du spectromètre a été réglée à 200 μm . Certains spectres ont été enregistrés en présence d'un filtre passe-haut bloquant toutes les longueurs d'ondes inférieures à 450 nm. L'utilisation de ce filtre nous a permis d'éliminer les émissions de l'azote moléculaire au deuxième ordre et d'identifier par la suite correctement les espèces radiatives à faible intensité présentes dans la région spectrale comprise entre 600-800 nm.

Deux exemples de spectres d'émission obtenus pour une fréquence de 40 kHz dans un mélange 50% N_2 / 50 % Ar sont présentés sur la figure 5.1. Sur la figure 5.1(a), nous présentons un spectre obtenu sans filtre pour l'identification des espèces dont les émissions sont comprises entre 300 et 600 nm. Sur la figure 5.1(b), nous présentons un spectre obtenu avec le filtre passe-haut pour l'identification des espèces radiatives dont les émissions sont comprises entre 600 et 800 nm. Par souci d'optimisation de l'intensité du signal d'émission (caractérisée par le rapport signal/bruit « S/B »), le temps d'intégration choisi pour enregistrer les spectres est de 20 s.

Nous identifions sur ces spectres les bandes ro-vibrationnelles du second système positif de l'azote ($\text{N}_2(\text{SPS}), C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) entre 300 et 450 nm ainsi que les bandes ro-vibrationnelles du premier système positif de l'azote ($\text{N}_2(\text{FPS}), B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$) entre 550 et 800 nm. Néanmoins, nous notons que l'intensité des bandes du $\text{N}_2(\text{FPS})$ est bien plus faible que celle du $\text{N}_2(\text{SPS})$. Nous identifions également sur le spectre obtenu avec filtre (figure 5.1(b)) les raies de l'argon atomique générées entre 696 nm et 795 nm. Malheureusement, nous n'identifions aucune raie de l'azote atomique excité (N^*), notamment celles attendues à 742.36, 744.23, et 746.83 nm, et que nous avons pu identifier dans le cas d'une MHCD DC (cf. chapitre 3).

Nous allons maintenant discuter plus en détails des raisons de la présence ou de l'absence de ces différentes émissions.

En ce qui concerne l'identification des bandes moléculaires de l'azote (SPS et FPS), ces émissions indiquent la présence de mécanismes d'excitation sur différents niveaux vibrationnels de différents niveaux électroniques par collisions électroniques (cf. réactions 5.1 et 5.2) [27].



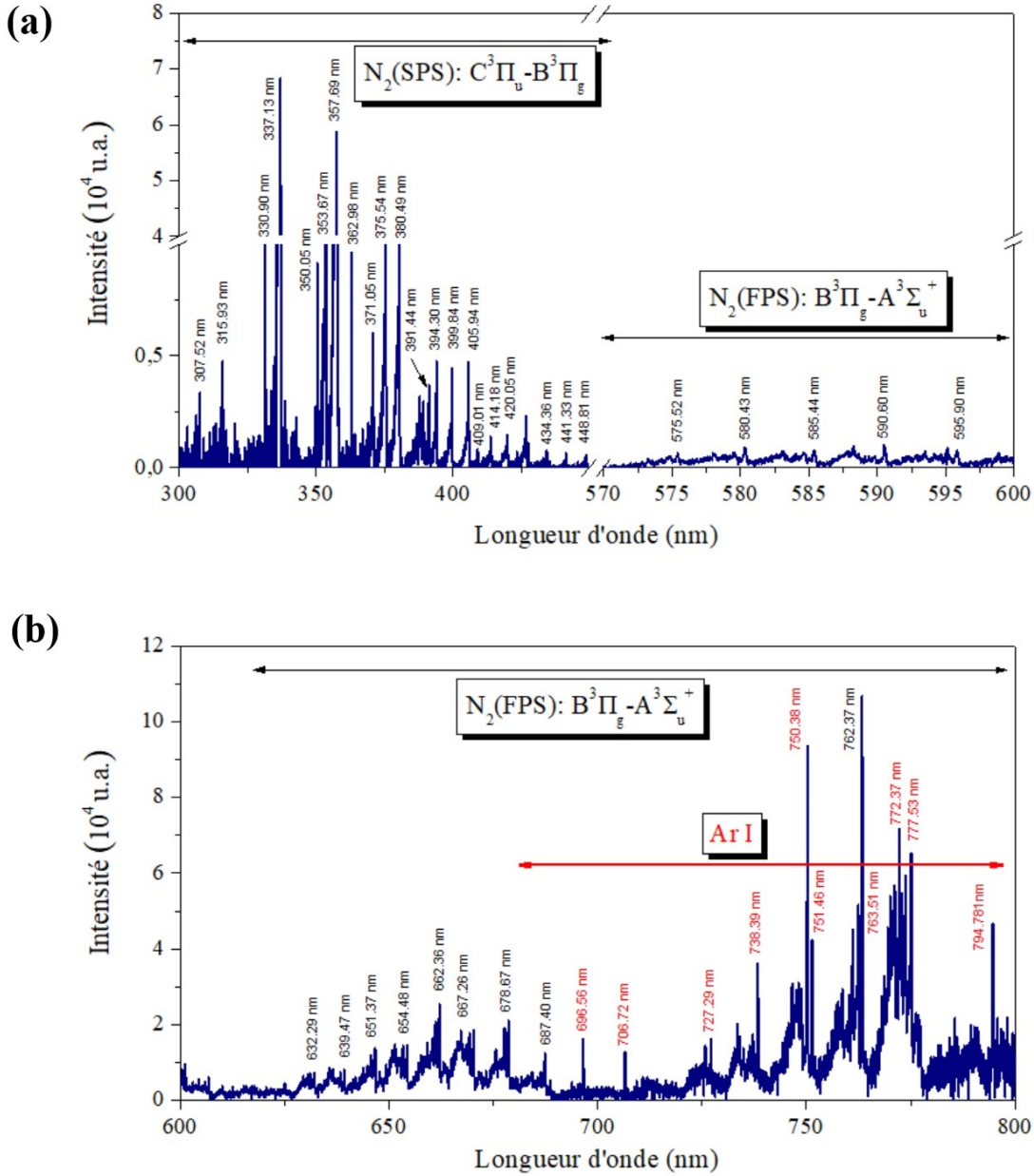
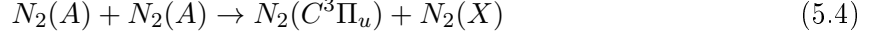
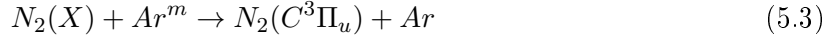


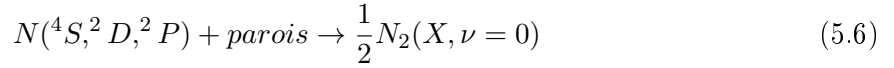
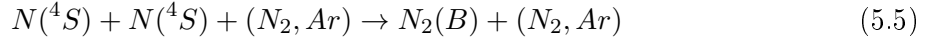
FIGURE 5.1 – (a) Spectre d’émission dans la configuration 7-MHCDs dans la chambre basse pression obtenu sans filtre dans un mélange 50 % N₂ / 50% Ar à 40 kHz. L’énergie déposée par impulsion est de 250 μJ ($V_{\text{primaire}} = 54$ V). (b) Spectre obtenu avec filtre dans les mêmes conditions opératoires.

Les seuils d’excitation de $N_2(C)$ et de $N_2(B)$ sont de 11.1 eV et 7.3 eV [60, 61], respectivement [96]. Nous pouvons alors déduire que l’énergie des électrons présents dans la décharge est au moins supérieure à 7 eV voire 11 eV.

Par ailleurs, ces émissions peuvent également être produites par excitation par les métastables. En particulier, l’excitation de $N_2(C)$ peut être due aux métastables d’argon ou encore aux métastables d’azote (réaction de Pooling, cf. réactions 5.3 et 5.4) [97, 61] :



En ce qui concerne l'absence de l'azote atomique excité, cela peut être expliqué soit par (i) une recombinaison à 3 corps formant des molécules d'azote moléculaire excitées vibrationnellement à des niveaux vibrationnels élevés via la réaction 5.5 [27] (c'est-à-dire $N_2(\text{FPS})$ à 580.43 nm ($v'=11 - v''=7$)) qui est effectivement détecté dans le spectre d'émission présenté sur la figure 5.1(a), ou (ii) une diffusion vers les parois pour former de l'azote moléculaire dans l'état fondamental ($N_2(X)$) via la réaction 5.6 [98] :



Il faut préciser ici que l'absence de l'azote atomique excité dans les spectres obtenus ne signifie pas forcément qu'il n'y a pas production d'azote atomique dans l'état fondamental dans le réacteur matriciel. Cela pourrait être vérifié par mesure de la densité de cette espèce par des expériences de fluorescence induite par laser à deux photons (TALIF, Two-Photon Absorption Laser Induced Fluorescence)[99]. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps de réaliser de telles mesures dans le cadre de ce travail de thèse mais cela devrait être fait très prochainement au laboratoire (courant 2019).

Il est important de noter que l'émission de $N_2(\text{FPS})$ à 580,43 nm détectée, malgré un rapport S/B faible, est une première indication que $N(^4S)$ est généré dans le réacteur matriciel, comme cela est démontré par exemple dans [100, 101]. Dans Salmon *et al.* [101], une méthode fiable basée sur des spectres d'émission calibrés de $N_2(\text{FPS})$ à 580,4 nm, est utilisée pour la mesure de la densité absolue de $N_2(B^3\Pi_g, v'=11)$ généré par recombinaison à trois corps de $N(^4S)$. L'évaluation de la densité de $N(^4S)$ est possible par mesure de la densité absolue de $N_2(B^3\Pi_g, v'=11)$, étant donné que cette émission est proportionnelle à $[N(^4S)]^2$ (cf. réaction 5.5). Le rapport S/B du spectre présenté dans [101] est beaucoup plus élevé que celui obtenu dans notre cas en raison d'un meilleur accès optique de la région de décharge. En effet, comme rappelé en début de chapitre, la distance entre la fibre optique et la matrice de 7-MHCDs est de 16 cm dans notre configuration expérimentale. Cette distance est considérable et, par conséquent, le signal d'émission atteignant le système optique est faible et ce, malgré nos efforts pour son optimisation. Par ailleurs, les paramètres de la caméra ICCD connectée au spectromètre (c'est-à-dire le temps d'intégration et le nombre d'accumulations) ont été réglés dans le but d'obtenir un meilleur signal de $N_2(\text{FPS})$ à 580,4 nm. Le meilleur rapport S/B est obtenu pour un mélange gazeux de 50% N_2 / 50% Ar. Néanmoins, ce rapport reste trop faible pour une application fiable de cette méthode de quantification de $N(^4S)$.

Par ailleurs, un autre indicateur important de la production d'azote atomique est la distribution vibrationnelle du premier système positif de N_2 . La procédure à suivre pour obtenir cette distribution vibrationnelle complète de $N_2(FPS)$ est la suivante. Premièrement, l'émission doit être enregistrée sur une large plage de longueurs d'onde (entre 600 et 800 nm) comme cela est fait dans cette étude (cf. figure 5.1). Cette plage spectrale est plus que suffisante pour mettre en évidence la production d'azote atomique [97]. Deuxièmement, des spectres synthétiques appropriés de $N_2(FPS)$ doivent être générés en tenant compte des différents mécanismes de population de l'état $N_2(B)$, pour reproduire les spectres expérimentaux dans la région d'intérêt [97]. La génération de tels spectres synthétiques n'est toutefois pas triviale. Néanmoins, les résultats spectroscopiques obtenus dans ce travail fournissent une preuve indirecte de la production d'azote atomique dans le réacteur matriciel par le biais de la population de $N_2(FPS)$ à 580.43 nm.

Des améliorations du montage spectroscopique telles que l'ajout de lentilles ou bien l'utilisation d'un photomultiplicateur au lieu d'une caméra, sont prévues dans le futur pour des études de spectroscopie résolues temporellement.

Nous allons terminer cette section en parlant de l'émission du premier système négatif de l'azote ($N_2(FNS)$, $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_u^+$). La figure 5.2 présente deux régions spectrales particulières du spectre global de la figure 5.1, à 391.44 nm (figure 5.2a) et à 427.81 nm (figure 5.2b). Ces deux émissions pourraient correspondre aux émissions de $N_2(FNS)$ ou de $N_2(PS)$. Pour trancher entre ces deux hypothèses, nous avons simulé avec le logiciel MassiveOES [102, 103] le spectre d'émission de $N_2(PS)$ entre 415 et 430 nm. Le spectre simulé obtenu pour un mélange 50% N_2 / 50% Ar avec une énergie déposée égale à 250 μJ , est tracé sur la figure 5.2(b). Le spectre simulé se superpose parfaitement au spectre expérimental, excepté autour de 428 nm. Ce résultat pourrait donc indiquer une présence de $N_2(FNS)$ à 427.81 nm ou à 391.4 nm (le meilleur rapport S/B étant obtenu pour un mélange gazeux de 50% N_2 / 50% Ar) et mettre ainsi en évidence la présence d'électrons à fortes énergies dépassant le seuil d'excitation de l'ion N_2^+ qui est de 18.6 eV [104]. Mais étant donné que les intensités sont faibles et que les structures ro-vibrationnelles soient confondues avec celles de $N_2(PS)$, nous ne pouvons confirmer la présence de $N_2(FNS)$.

L'absence de $N_2(FNS)$ sur les spectres enregistrés pourrait être due premièrement, au fait qu'une partie importante de l'énergie des électrons est perdue à travers l'excitation vibrationnelle des molécules d'azote ($N_2(PS)$ et $N_2(FPS)$) et donc, l'ionisation directe des molécules d'azote doit être négligeable [105, 106]. Deuxièmement, l'énergie des atomes d'argon métastables ($1s_5$ et $1s_3$) n'est pas suffisante pour induire des mécanismes d'ionisation Penning [107, 61]. En effet, le seuil d'ionisation du niveau N_2^+ est de 15,58 eV, alors que les énergies des métastables d'argon sont égales à 11,54 et 11,72 eV pour les états $1s_5$ et $1s_3$, respectivement [61]. Par ailleurs, comme déjà mentionné auparavant, une des voies importantes de pertes des métastables d'argon est le peuplement des niveaux $N_2(C)$ à travers des collisions avec les molécules d'azote dans l'état $N_2(X)$ (cf. réaction 5.3).

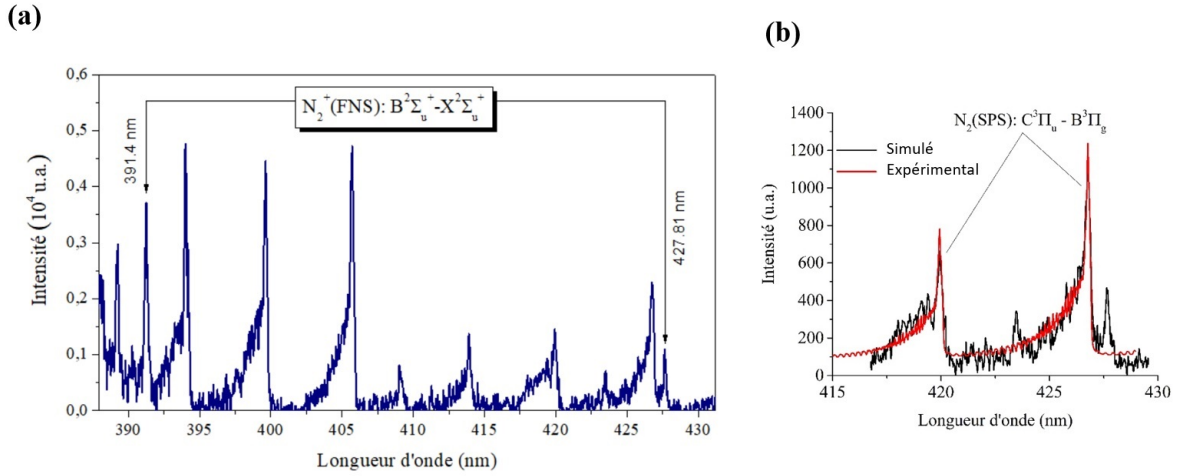


FIGURE 5.2 – (a) Spectre d'émission sans la présence du filtre interférentiel dans la région 385-435 nm pour un mélange 50% N_2 /50% Ar à 40 kHz, opérant avec une énergie déposée par impulsion de 250 μ J ($V_{\text{primaire}} = 54$ V). Le temps d'intégration est de 20 s. (b) Spectre simulé superposé au spectre expérimental dans la région entre 415 et 430 nm dans les mêmes conditions opératoires.

Tout comme pour le cas de $N_2(\text{FPS})$ (à 580.4 nm), des améliorations du montage spectroscopique sont nécessaires et des études complémentaires sont donc prévues (à cause du faible rapport S/B) dans le futur pour étudier en détails la production d'ions d'azote excités.

5.1.1.2 Détermination des températures

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats concernant la détermination des températures rotationnelle (T_{rot}) et vibrationnelle (T_{vib}) de l'état $N_2(C)$, dans le réacteur matriciel. Nous présenterons la méthode de détermination de ces deux températures et nous donnerons des exemples dans l'azote pur pour une fréquence de répétition fixe (40 kHz, fréquence pour laquelle le rapport S/B est optimal). L'effet de la composition gazeuse et de la fréquence sera présenté dans la sous-section suivante. Le choix de l'utilisation de l'état $N_2(C)$ comme molécule sonde pour l'estimation de la température est motivé par la forte intensité de l'émission du système $N_2(\text{SPS})$ par rapport aux émissions des systèmes $N_2(\text{FPS})$ et $N_2(\text{FNS})$. La température rotationnelle peut, dans certains cas, être proche de la température du gaz (T_g). La validité de cette égalité entre T_{rot} et T_g dans nos conditions expérimentales sera également discutée ici. La spectroscopie d'émission optique est une méthode simple et non intrusive pour la détermination des températures dans le plasma, à condition que les bandes ro-vibrationnelles soient clairement identifiées et leurs structures bien résolues. Pour l'obtention de ces spectres, la fente d'entrée du spectromètre a été réglée à 50 μ m afin de maximiser la finesse de la structure ro-vibrationnelle enregistrée. Pour optimiser le rapport S/B, le temps d'intégration a été fixé à 20 s.

a. Température rotationnelle

La température rotationnelle est déduite de la distribution de population du niveau rotationnel de $N_2(C^3\Pi_u)$ en enregistrant le spectre d'émission du second système positif de l'azote $N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$ à 380.49 nm. L'émission au second ordre est utilisée (760.98 nm) car elle est mieux résolue que celle au premier ordre. En effet, la réponse spectrale du détecteur ICCD, du réseau de diffraction, de la fibre optique et de la fenêtre de la chambre 2 est plus élevée autour de 760 nm qu'autour de 380 nm. Les spectres rotationnels expérimentaux ont été ajustés avec des spectres simulés générés à l'aide d'un code développé sous MatlabTM [108, 61].

Un exemple représentatif d'un spectre rotationnel expérimental de $N_2(C)$ (moyenné temporellement) est présenté sur la figure 5.3, quand la matrice de 7-MHCDs est allumée en azote pur pour une fréquence de répétition de 40 kHz, opérant avec une énergie déposée par impulsion (E_d) de 80 μJ .

Le spectre simulé optimal qui permet de reproduire au mieux le spectre expérimental correspond à une température rotationnelle de $390 \text{ K} \pm 40 \text{ K}$. L'erreur sur le calcul de la température provient de l'incertitude d'ajustement entre les spectres calculés et mesurés causée par la résolution finie du spectromètre.

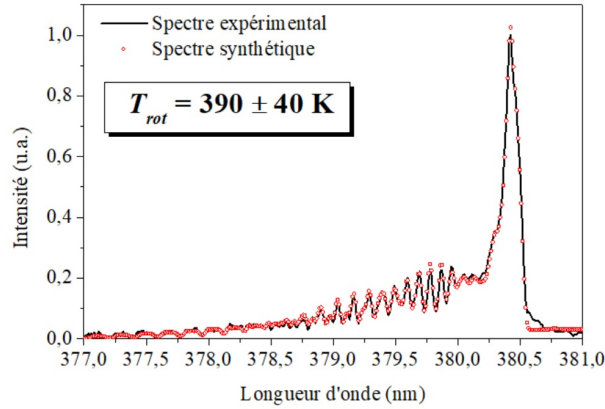


FIGURE 5.3 – Spectres d'émission rotationnelle expérimental moyenné dans le temps (ligne noire) et simulé (points rouges) de $N_2(C)$ à 380,49 nm. La matrice 7-MHCDs fonctionne en N_2 pur pour une fréquence de 40 kHz et une énergie déposée par impulsion de 80 μJ ($V_{primaire} = 54 \text{ V}$).

Discussion sur la validité de l'hypothèse $T_{rot} = T_g$

Lorsque l'excitation de $N_2(C)$ se produit principalement par impact électronique, sa distribution rotationnelle peut être supposée en équilibre avec l'énergie de translation des espèces neutres du gaz, et donc, T_{rot} de $N_2(C)$ peut donner une bonne approximation de la température du gaz [17]. Cependant, dans le cas des mélanges N_2/Ar , T_{rot} de $N_2(C)$ peut ne pas correspondre à la température du gaz car l'excitation de $N_2(C)$ ne se fait pas uniquement par collisions électro-

niques, mais aussi avec des espèces métastables d'Ar (Ar^m , cf. réaction 5.3). Ainsi, il est fort probable que l'on soit en présence de deux T_{rot} différentes de $\text{N}_2(\text{C})$. Nous rappelons ici que nos mesures spectroscopiques ont été effectuées avec un temps d'intégration relativement long (20 s), ce qui ne permet pas d'avoir une résolution temporelle et aboutit à des intensités d'émission moyennes sur quelques 10^5 impulsions de tension (et donc en prenant en compte plusieurs cycles décharge / post-décharge). Durant la phase de décharge, l'excitation de $\text{N}_2(\text{C})$ se fait par collisions électroniques et donc $T_{\text{rot}}=T_g$ [97, 109, 110, 61, 17, 15]. En revanche, durant la phase de post-décharge, l'excitation de $\text{N}_2(\text{C})$ se fait également par collisions avec Ar^m et donc $T_{\text{rot}} > T_g$ [97, 109, 110, 61]. De la même manière, en azote pur, le principal processus de population de $\text{N}_2(\text{C})$ pendant la phase de décharge est l'excitation par impact électronique (processus rapide). Durant cette phase, la température rotationnelle de l'état $\text{N}_2(\text{C})$ est en équilibre avec celle de $\text{N}_2(\text{X})$ (c'est-à-dire $T_{\text{rot}} = T_g$), car aucun changement significatif du nombre quantique rotationnel n'est observé [97, 109, 110]. En revanche, durant la phase de post-décharge, la production de $\text{N}_2(\text{C})$ se fait par le biais de transferts d'énergie à partir des métastables d'azote via la réaction 5.4 [97, 61]. Cette réaction est probablement dominante pendant la phase de post-décharge, entraînant ainsi une température rotationnelle de $\text{N}_2(\text{C})$ supérieure à celle du gaz.

Nous précisons ici que l'estimation de la température du gaz aurait pu également être effectuée à l'aide d'autres transitions moléculaires, par exemple les émissions de $\text{N}_2(\text{C})$ provenant des niveaux vibrationnels $v = 3$ et $v = 4$, car ils sont principalement peuplés par impact électronique [109, 110, 111], ou encore la transition $\text{OH}(A^2\Sigma^+(0)) \rightarrow \text{OH}(X^2\Pi(0))$ à 308.90 nm [61]. Cependant, les émissions de ces transitions n'ont pas pu être détectées dans le cadre de cette étude.

b. Température vibrationnelle

La température vibrationnelle est estimée à partir de l'analyse de la structure vibrationnelle du $\text{N}_2(\text{SPS})$ dans la région spectrale 368-382 nm ($\Delta v = -2$). Dans nos conditions expérimentales, les intensités d'émission des bandes de $\text{N}_2(\text{SPS})$ correspondant à la séquence vibrationnelle $\Delta v = v' - v'' = -2$ [($v' = 2 - v'' = 4$) à 371,05 nm, ($v' = 1 - v'' = 3$) à 375,05 nm et ($v' = 0 - v'' = 2$) à 380,49 nm] sont suffisamment intenses pour être détectées et étudiées. Ainsi, les trois transitions vibrationnelles précédemment citées ont été utilisées pour la détermination de la température vibrationnelle. Les constantes correspondant à ces trois séquences sont énumérées dans la table 5.1 [112].

Il convient de noter que l'application de cette méthode est possible puisque tout le système optique est correctement calibré en termes d'intensité relative des émissions. Par conséquent, les intensités des espèces émissives enregistrées dans différentes régions spectrales sont parfaitement comparables entre elles.

Un exemple typique de la région spectrale contenant ces transitions est présenté sur la figure

$\lambda[\text{nm}]$	$G_{v''}[\text{cm}^{-1}]$	$A_{v''}^{v'}[10^{10}\text{s}^{-1}]$	Transition vibrationnelle
371.05	4981.00	4.04	2-4
375.54	3012.22	4.93	1-3
380.49	1013.28	3.56	0-2

TABLE 5.1 – Constantes des trois bandes vibrationnelles de la transition ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) de $\text{N}_2(\Delta v = v' - v'' = -2)$ utilisées pour déterminer la température vibrationnelle.

5.4, correspondant à la décharge fonctionnant en N_2 pur pour une fréquence de 40 kHz, avec E_d égale à $80 \mu\text{J}$. La regression linéaire donne une valeur de T_{vib} de $3580 \text{ K} \pm 200 \text{ K}$.

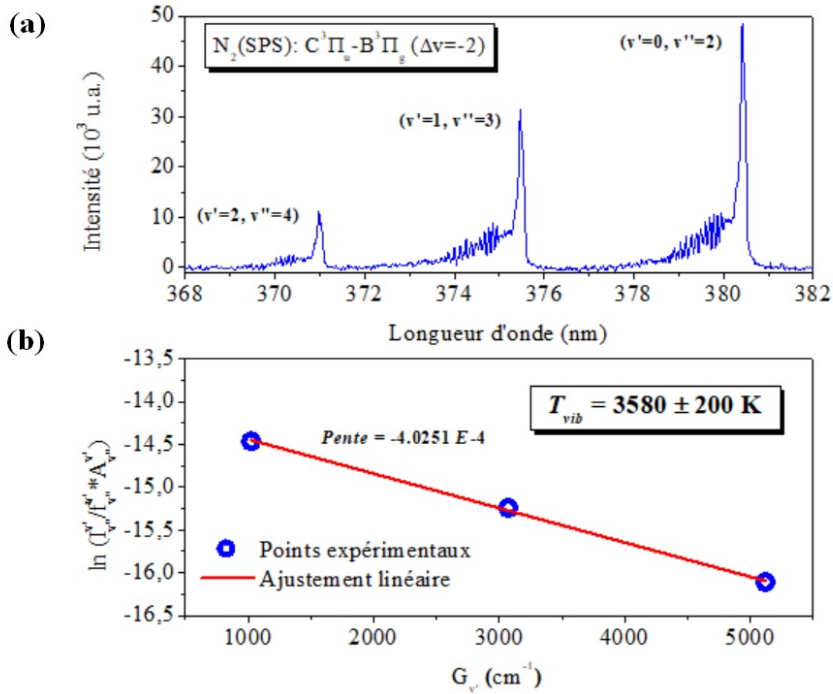


FIGURE 5.4 – (a) Spectre d'émission moyenné dans le temps du second système positif de N_2 (séquence vibrationnelle $\Delta v = -2$) obtenu lors du fonctionnement de la matrice de 7-MHCDs en N_2 pur pour une fréquence de 40 kHz et une énergie déposée par impulsion de $80 \mu\text{J}$ ($V_{\text{primaire}} = 54 \text{ V}$). (b) Tracé de Boltzmann utilisé pour la détermination de la température vibrationnelle de $\text{N}_2(\text{C})$.

La température vibrationnelle mesurée (3580 K) est environ 10 fois plus importante que la température rotationnelle (390 K) présentée précédemment. Le plasma généré se trouve donc bien en état hors-équilibre, ce qui est favorable pour des applications de dépôt.

Dans le cas où les excitations vibrationnelles sont dominées par des collisions électroniques, la variation de la température vibrationnelle (T_{vib}) peut donner une indication sur la variation de la température électronique, qui pourrait dans ce type de décharges atteindre plusieurs eV [113, 109]. Ce n'est pas le cas ici car nous sommes en présence d'excitations à partir des électrons

mais aussi à partir des métastables (Ar^m et $\text{N}_2(\text{A})$), notamment durant la phase de post-décharge comme déjà discuté précédemment.

Nous avons par ailleurs étudié la possibilité d'estimer la température d'excitation des électrons par la méthode de tracé de Boltzmann en utilisant différentes raies atomiques d'argon [114, 115] mais certaines des raies d'Ar nécessaires étaient soit absentes du spectre soit hors de la réponse spectrale du système optique (à plus de 820 nm).

Notons également que le rapport des émissions (SPS/FNS) dépend de la température d'excitation des électrons et peut constituer une mesure de cette dernière [116]. Cependant, cette technique est plutôt appliquée aux plasmas dans l'air pour lesquels l'excitation de ces molécules est faite principalement par collisions électroniques. Du fait des très faibles intensités de $\text{N}_2(\text{FNS})$ (intensités confondues avec le bruit), nous n'avons pas été en mesure de faire une analyse résolue temporellement de l'émission et donc nous n'avons pas pu suivre l'évolution du rapport SPS/FNS dans la décharge en fonction des paramètres opératoires. Les émissions de $\text{N}_2(\text{SPS})$ observées sur les spectres moyennés temporellement dans notre cas proviennent d'une excitation par collisions électroniques mais aussi par collisions avec les métastables (Ar^m et $\text{N}_2(\text{A})$) dans la post-décharge. Il est donc difficile de distinguer les contributions de ces processus dans notre cas et tirer des conclusions pour la température électronique à partir du rapport SPS/FNS.

5.1.1.3 Effet de la composition gazeuse et de la fréquence

Dans cette section, nous allons discuter de l'effet de la composition gazeuse (% Ar dans le mélange N_2/Ar) et de la fréquence sur l'intensité des bandes de l'azote moléculaire (SPS et FPS) et des raies de l'argon atomique. Nous présenterons également l'effet de ces deux paramètres sur les températures rotationnelle et vibrationnelle de l'état $\text{N}_2(\text{C})$.

a. Effet sur les intensités des espèces radiatives

La figure 5.5(a) présente la variation de l'intensité de la bande de $\text{N}_2(\text{SPS})$ à 337,13 nm en fonction de la fraction d'Ar dans le mélange N_2/Ar pour deux fréquences (20 kHz et 40 kHz). La figure 5.5(b) présente la variation de l'intensité des deux raies d'argon (Ar I) à 751,46 nm et 763,51 nm en fonction des mêmes paramètres.

Les résultats montrent que lorsque la fraction d'argon dans le mélange N_2/Ar augmente, l'intensité de la bande de $\text{N}_2(\text{SPS})$ diminue de manière quasi linéaire, et ce, pour les deux fréquences considérées. A l'inverse, les intensités des deux raies d'argon atomiques augmentent linéairement pour les deux fréquences étudiées, comme logiquement attendu. Nous observons aussi que l'excitation de chacune de ces trois espèces est favorisée par l'augmentation de la fréquence et que l'effet de la composition gazeuse devient plus important lorsque la fréquence est doublée.

En ce qui concerne la décroissance de l'intensité de $\text{N}_2(\text{SPS})$ avec l'ajout d'argon, ceci peut être expliqué par la présence d'autres réactions avec des molécules neutres (d'azote ou d'argon)

qui peuvent conduire à la perte des espèces $N_2(C)$, telle que la réaction suivante [117] :



En ce qui concerne l'effet de la fréquence, l'augmentation des intensités avec cette dernière est liée à l'augmentation de la puissance et donc à l'augmentation des mécanismes d'ionisation et d'excitation par impacts électroniques.

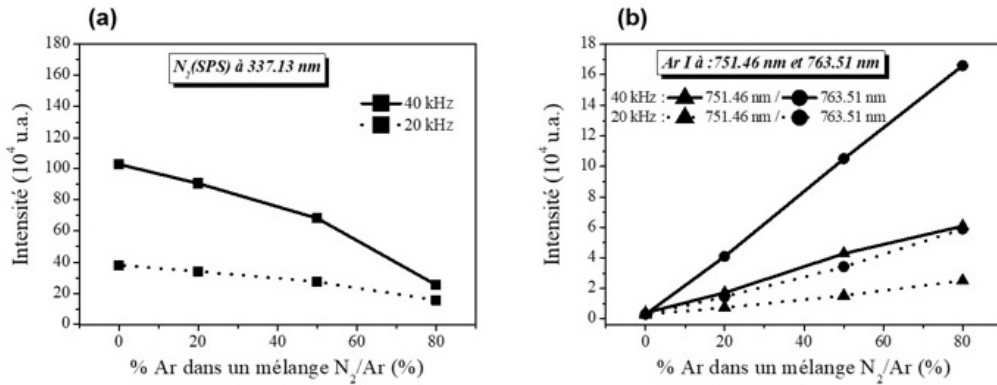


FIGURE 5.5 – Variation de l'intensité moyennée dans le temps de (a) $N_2(SPS)$ à 337,13 nm et (b) Ar I à 751,46 nm et 763,51 nm en fonction de la fraction d'Ar dans le mélange N_2/Ar pour deux fréquences (20 et 40 kHz). $V_{primaire}$ est constante et égale à 54 V. Le temps d'intégration est de 20 s.

La figure 5.6(a) présente les spectres d'émission de $N_2(FPS)$ dans la région spectrale 625-785 nm en fonction de la fraction d'Ar dans le mélange N_2/Ar à 40 kHz. Ces spectres ont été obtenus avec le filtre passe-haut pour s'affranchir des émissions intenses de $N_2(SPS)$ au second ordre. La figure 5.6(b) présente deux spectres de $N_2(FPS)$ à 20 kHz et 40 kHz dans un mélange 50 % N_2 / 50 % Ar. La variation de l'intensité de certaines bandes de $N_2(FPS)$ est présentée sur la figure 5.6(c) en fonction de la composition gazeuse pour une fréquence de 40 kHz. Enfin, une comparaison de cette variation pour deux fréquences différentes est quant à elle présentée sur la figure 5.6(d) pour deux bandes de $N_2(FPS)$ représentatives (762.62 nm et 662.36 nm).

Lorsque la fraction d'Ar dans le mélange N_2/Ar augmente, l'intensité du $N_2(FPS)$ augmente de manière quasi linéaire jusqu'à 50 % d'Ar où elle présente un maximum avant de diminuer pour des fraction supérieures. Nous observons que l'intensité des émissions de $N_2(FPS)$ augmente avec la fréquence et que l'effet de la composition gazeuse est plus important lorsque la fréquence est doublée. Nous avons établi précédemment que $N_2(B)$ est la signature de la présence d'azote atomique dans le milieu [118]. La variation de l'intensité de $N_2(FPS)$ indique donc de façon indirecte, que la densité d'azote atomique augmente probablement avec le pourcentage d'argon dans le mélange gazeux jusqu'à 50 % d'Ar où elle atteint un maximum avant de diminuer pour des fraction supérieures, l'effet étant plus important quand la fréquence est doublée.

Enfin, l'augmentation des intensités d'émission de $N_2(B)$ avec la fréquence est liée à l'aug-

mentation de la puissance et donc à l'augmentation des mécanismes d'ionisation et d'excitation par impacts électroniques.

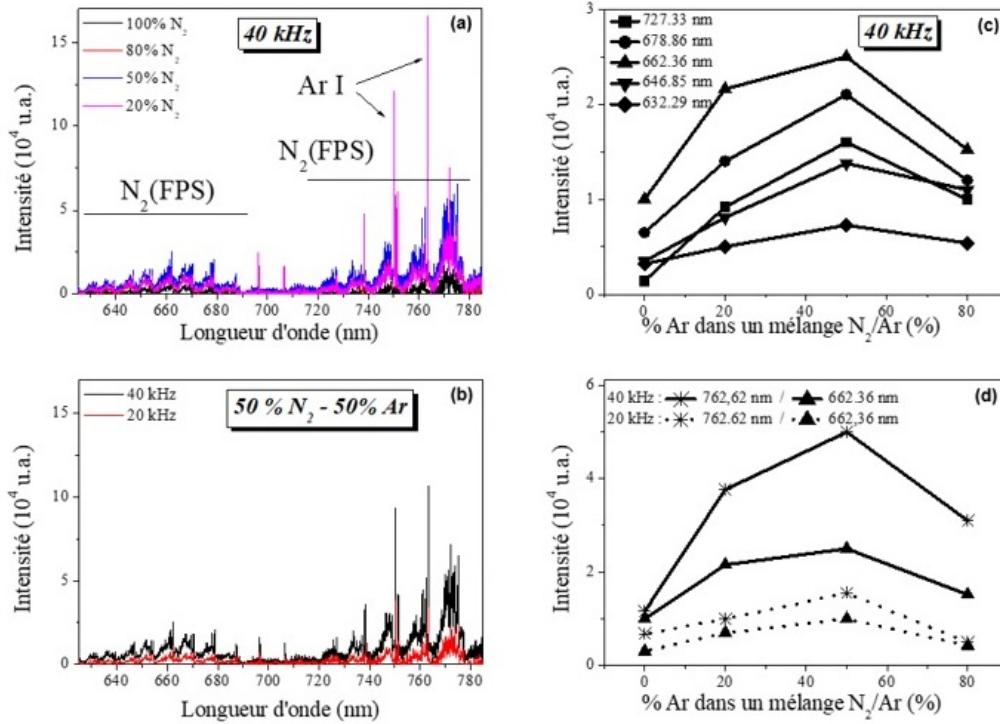


FIGURE 5.6 – Spectres d'émission moyennés dans le temps montrant les intensités des espèces radiatives dans la région spectrale 625-785 nm et révélant les différentes bandes du $N_2(FPS)$: (a) à 40 kHz dans quatre mélanges N_2/Ar et (b) à 50 % N_2 / 50 % d'Ar à 20 et à 40 kHz. Variation de l'intensité moyennée dans le temps de différentes bandes du $N_2(FPS)$ en fonction de la fraction d'Ar dans le mélange N_2/Ar (c) à 40 kHz et (d) à 20 et à 40 kHz. $V_{primaire}$ est de 54 V et le temps d'intégration de 20 s.

b. Effet sur les températures

La variation de T_{rot} moyennée dans le temps pour différents mélanges N_2/Ar et différentes fréquences est présentée sur la figure 5.7. La température rotationnelle de $N_2(C)$ varie de 300 à 800 K sur la gamme de fréquences et de mélanges gazeux étudiée dans le cadre de ce travail. Nous observons un effet significatif de la fraction d'argon dans le mélange gazeux sur T_{rot} , tandis que l'effet de la fréquence est plus faible, comme cela avait déjà été observé pour l'énergie déposée dans le plasma (cf. section 2 du chapitre 4).

Les valeurs de température rotationnelle obtenues pour des énergies comprises entre 50 et 225 μJ varient donc entre 300 et 800 K, valeurs qui sont assez proches des variations obtenues dans Martin *et al.* [17]. On pourrait donc raisonnablement supposer que la température du gaz dans le réacteur matriciel est proche de celle obtenue dans d'autres réacteurs conduisant à des décharges

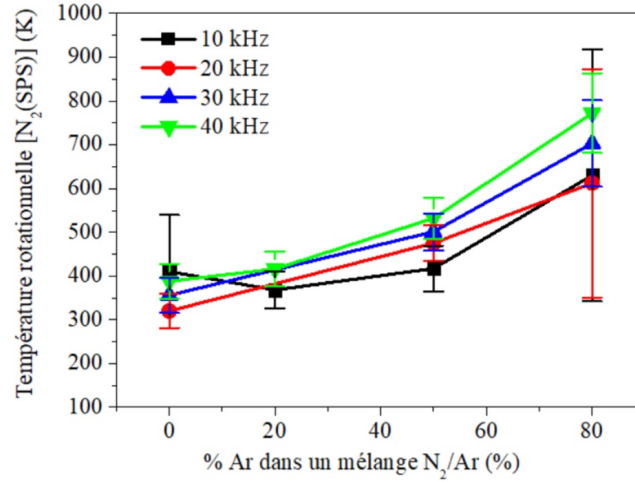


FIGURE 5.7 – Variation de la température rotationnelle de $N_2(C)$ en fonction de la fraction d'Ar dans le mélange N_2/Ar pour quatre fréquences différentes. V_{primaire} est constante et égale à 54 V. Le temps d'intégration est de 20 s.

similaires [119, 111]. Dans Martin *et al.* [17] par exemple, la température du gaz (estimée en utilisant des spectres rotationnels de $N_2(C)$ à 337,13 nm) varie entre 400 et 800 K en fonction de l'énergie déposée par impulsion dans la décharge (10 μJ et 500 μJ , respectivement). Un mélange $Kr/Cl_2/N_2$ est utilisé comme gaz de fonctionnement sur une plage de pressions comprises entre 30 et 70 mbar. Les auteurs estiment une durée de vie effective de $N_2(C)$ d'environ 10 ns à une pression totale de 50 mbar, qui est plus courte que la durée de l'impulsion d'excitation utilisée dans leur configuration (environ 400 ns) et donc, suffisamment courte pour empêcher toute redistribution rotationnelle dans cet état. D'autre part, l'équilibre thermique est atteint dans le gaz ($Kr/Cl_2/N_2$) entre deux impulsions étant donné que la fréquence des transferts de rotation-translation ($5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ à 50 mbar) est supérieure à la fréquence de répétition de l'impulsion de tension appliquée (à titre d'exemple, elle est $2,5 \cdot 10^3$ fois plus élevée à 20 kHz). De plus, l'énergie des deux métastables de Kr (9,9 et 10,6 eV [107]) n'est pas suffisante pour exciter $N_2(C)$ et donc, cet état est principalement peuplé par impact électronique. Par conséquent, les auteurs ont pu conclure que la température de rotation de $N_2(C)$ respecte celle du $N_2(X)$, et pourrait donc être utilisée pour estimer la température du gaz. Dans notre cas, la durée de l'impulsion de tension (250 ns) et sa fréquence de répétition (10 kHz - 40 kHz) sont comparables à celles utilisées dans Martin *et al.* [17] (quelques centaines de nanosecondes et 1 kHz - 20 kHz, respectivement). La durée de vie effective de $N_2(C)$ est estimée à 36 ns, valeur suffisamment faible pour empêcher toute redistribution dans cet état. Cependant, dans notre étude, la pression du gaz est 50 fois plus basse (1 mbar contre 50 mbar dans Martin *et al.* [17]) et par conséquent, la fréquence de collision dans nos conditions opératoires est seulement 50 à 150 fois plus élevée que la fréquence de répétition des impulsions de tension (10 kHz - 40 kHz, respectivement). De plus, étant donné que nous utilisons de l'argon, $N_2(C)$ est également peuplé par les métastables d'Ar. Cela pourrait induire une erreur sur l'estimation de la température du gaz basée sur $N_2(C)$.

Néanmoins, nous pouvons supposer que la température du gaz dans notre réacteur microplasma est proche de celle obtenue dans d'autres études réalisées sur des sources similaires [119, 111, 17] mais cela doit être étudié plus en détails dans un travail futur en enregistrant des spectres résolus temporellement.

Une température de fonctionnement élevée limite la durée de vie du dispositif microplasma. Afin de maximiser cette dernière, la figure 5.7 suggère donc de travailler plutôt à faible pourcentage d'argon. Mais, en revanche, au vu des résultats de la caractérisation électrique présentée dans la section 3 du chapitre 4, il est attendu que la densité électronique augmente avec la fraction d'Ar dans le mélange gazeux du fait de l'augmentation de l'énergie de décharge. Un compromis doit donc être trouvé pour maximiser la dissociation de N_2 , et donc le taux de croissance supposé du nitrure déposé, tout en ayant une durée de vie raisonnable du dispositif microplasma. Nous pouvons donc conclure que les conditions optimales (cf. figure 5.7) pour le fonctionnement du réacteur matriciel sont : (i) un mélange gazeux composé de 50 % N_2 /50 % Ar et (ii) une fréquence de répétition faible (< 20 kHz), qui permettent de maintenir la température rotationnelle à des niveaux relativement bas (< 450 K).

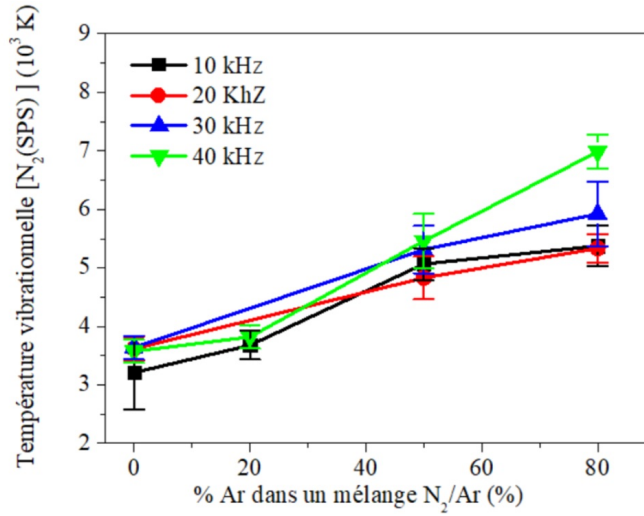


FIGURE 5.8 – Variation de T_{vib} en fonction de la fraction d'Ar dans le mélange N_2/Ar pour quatre fréquences différentes. $V_{primaire}$ est constante et égale à 54 V. Le temps d'intégration est de 20 s.

La variation de T_{vib} avec la fraction d'Ar dans le mélange gazeux N_2/Ar et la fréquence est présentée sur la figure 5.8. T_{vib} varie de 3000 à 7000 K sur la gamme de fréquences et de mélanges gazeux considérée dans le cadre de cette étude. Nous observons un effet significatif de la fraction d'argon dans le mélange gazeux sur T_{vib} , tandis que l'effet de la fréquence est plus faible; nous observons ainsi les mêmes tendances en fonction de la composition gazeuse et de la fréquence que pour T_{rot} (cf. figure 5.7). Ces tendances sont liées aux variations de l'énergie déposée dans le plasma avec la fraction d'argon dans le mélange et la fréquence (cf. section 3 du chapitre 4).

La température électronique dans ce type de décharge peut atteindre plusieurs eV [113, 109], alors que la température vibrationnelle déterminée dans notre cas est inférieure à 1 eV (variation entre 0,3 et 0,6 eV). Cette différence entre T_e et T_{vib} est liée au fait que la température vibrationnelle de $\text{N}_2(\text{C})$ ne peut pas être utilisée pour estimer directement la température électronique car l'excitation de $\text{N}_2(\text{C})$ résulte des collisions avec les électrons mais également avec les méta-stables. Par ailleurs, comme l'excitation de $\text{N}_2(\text{C})$ est dominée par les collisions électroniques au cours de la phase de décharge, on pourrait s'attendre à une augmentation de la température électronique avec l'augmentation de l'énergie de décharge par impulsion de tension (qui se produit lorsque la fraction d'Ar dans le mélange N_2/Ar augmente, cf. section 3 du chapitre 4). La dissociation de l'azote devrait donc probablement être plus élevée à haute fraction d'Ar, non seulement à cause de l'augmentation attendue de la densité électronique, mais également en raison de l'augmentation suggérée de l'énergie moyenne des électrons. Cette piste pourrait être renforcée, par exemple, en étudiant la fonction de distribution vibrationnelle (VDF) de l'état $\text{N}_2(\text{B})$ ou l'intensité d'émission de la raie N à 820 nm ($3s^4\text{P}$, $3p^4\text{P}_0$). Cependant, dans notre cas, cela n'a pas été possible car : (i) nous n'avons pas accès à un modèle adéquat de simulation des spectres expérimentaux, (ii) nous n'avons pas accès à la gamme spectrale comprise entre 800 et 1100 nm du fait de la réponse spectrale du système optique utilisé qui tombe pratiquement à zéro au-delà de 800 nm et (iii) nous n'observons aucune émission atomique de N I autour de 746 nm (même avec des temps d'acquisition élevés ou en utilisant une combinaison de filtres).

5.1.2 Imagerie rapide : étude spatio-temporelle de la décharge dans la chambre basse pression

Une étude spatio-temporelle de l'évolution de la décharge dans la chambre basse pression a été réalisée dans le cadre de cette thèse en utilisant l'imagerie rapide ICCD. Cette étude a été menée en utilisant un objectif fonctionnant dans le visible et en fixant un temps d'ouverture de la porte de la caméra à 5 ns. Pour la résolution spatio-temporelle, nous avons fait varier la position de cette porte sur toute la durée de l'impulsion. La caméra ICCD est synchronisée avec les signaux électriques en utilisant le même signal de synchronisation (fourni par le générateur TTL) pour déclencher l'alimentation haute tension et la caméra. La lumière intégrée en longueur d'onde est collectée en plaçant l'axe optique de la caméra ICCD perpendiculairement à l'axe des trous (comme cela a été décrit en détails au chapitre 2). Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus en azote pur pour une fréquence de 10 kHz. Cette étude a pour objectif de caractériser le jet plasma créé dans ce type de microdécharge, à pression intermédiaire avec une excitation impulsionnelle. Ces résultats permettront de mieux comprendre ce qu'il se passe dans la chambre basse pression, ce qui est nécessaire pour optimiser l'application visée (dépôt de h-BN).

Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'existence de quatre phases différentes entre deux impulsions de tension consécutives qui vont être décrites ci-dessous. L'origine des temps (t_0) est prise au moment où la valeur absolue de la tension commence à augmenter.

La première phase est illustrée sur la figure 5.9. Elle commence avec l'allumage de la décharge ($t=t_0+75$ ns) et se termine à la fin de l'impulsion de tension négative ($t = t_0 + 835$ ns). Une image ICCD enregistrée à $t = t_0 + 100$ ns est présentée sur la figure 5.9(b). Tout au long de cette phase, l'émission de la décharge est localisée au niveau de la matrice de 7-MHCDs. L'émission observée sur le côté gauche de la figure 5.9(b) provient de la réflexion de la lumière de la décharge sur le hublot de la chambre basse pression.

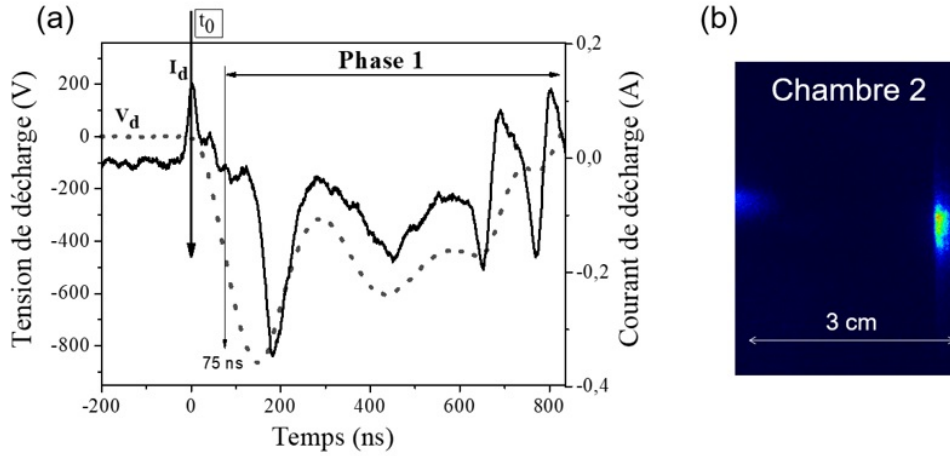


FIGURE 5.9 – (a) Première phase (phase 1) de l'évolution temporelle des signaux électriques de la décharge et (b) image ICCD correspondante prise à $t=t_0 + 100$ ns (temps d'exposition 5 ns). La matrice de 7-MHCDs fonctionne en N_2 pur à une fréquence de 10 kHz, avec une énergie déposée par impulsion de $40 \mu J$ et une V_{primaire} de 54 V.

La deuxième phase de la décharge commence à $t=t_0+835$ ns, c'est-à-dire à l'instant où la tension de décharge devient nulle, comme illustré sur la figure 5.10(a). Durant cette phase, la tension de décharge devient positive (il y a donc une inversion de la cathode ; la cathode devient anode, et inversement) et atteint une valeur positive maximale de 200 V à $t=t_0+1,03 \mu s$. Les images ICCD correspondantes de la décharge dans la chambre basse pression sont présentées sur la figure 5.10(b). Au début de la phase 2, l'émission commence à s'éloigner de la matrice de 7-MHCDs vers le hublot opposé à une vitesse de 80 km/s. Cette phase se termine à $t=t_0+2,33 \mu s$, ce qui correspond au début de la phase 3, comme indiqué sur la figure 5.10(a). Pendant cette phase, la tension de décharge revient lentement à zéro à $t=t_0+6,83 \mu s$. Au début de la troisième phase, on observe trois jets adjacents verticalement (figure 5.10(c)), qui se développent perpendiculairement et tangentielllement à la matrice de 7-MHCDs. La quatrième et dernière phase commence à $t=t_0+7,83 \mu s$. La tension et le courant de décharge sont nuls, les émissions des jets se recouvrent et commencent à se déplacer au début de cette phase jusqu'à l'extinction de l'émission avec une vitesse estimée à 100 m/s (cf. figure 5.10(d)). Les mécanismes qui contrôlent la propagation de la décharge dans les phases 2 et 4 sont donc complètement différents. Dans la phase 2, la vitesse de propagation de la structure lumineuse est d'environ trois ordres de grandeur

supérieure à la vitesse dans la phase 4 suggérant un mécanisme de propagation similaire aux streamers [61, 20, 91]. Dans la phase 4, la vitesse de propagation de la lumière est proche de la vitesse du gaz engendrée par le différentiel de pression entre les deux chambres. Les vitesses ont été déterminées grâce aux images obtenues par l'imagerie rapide (c'est-à-dire la distance parcourue de la lumière sur le temps de parcours).

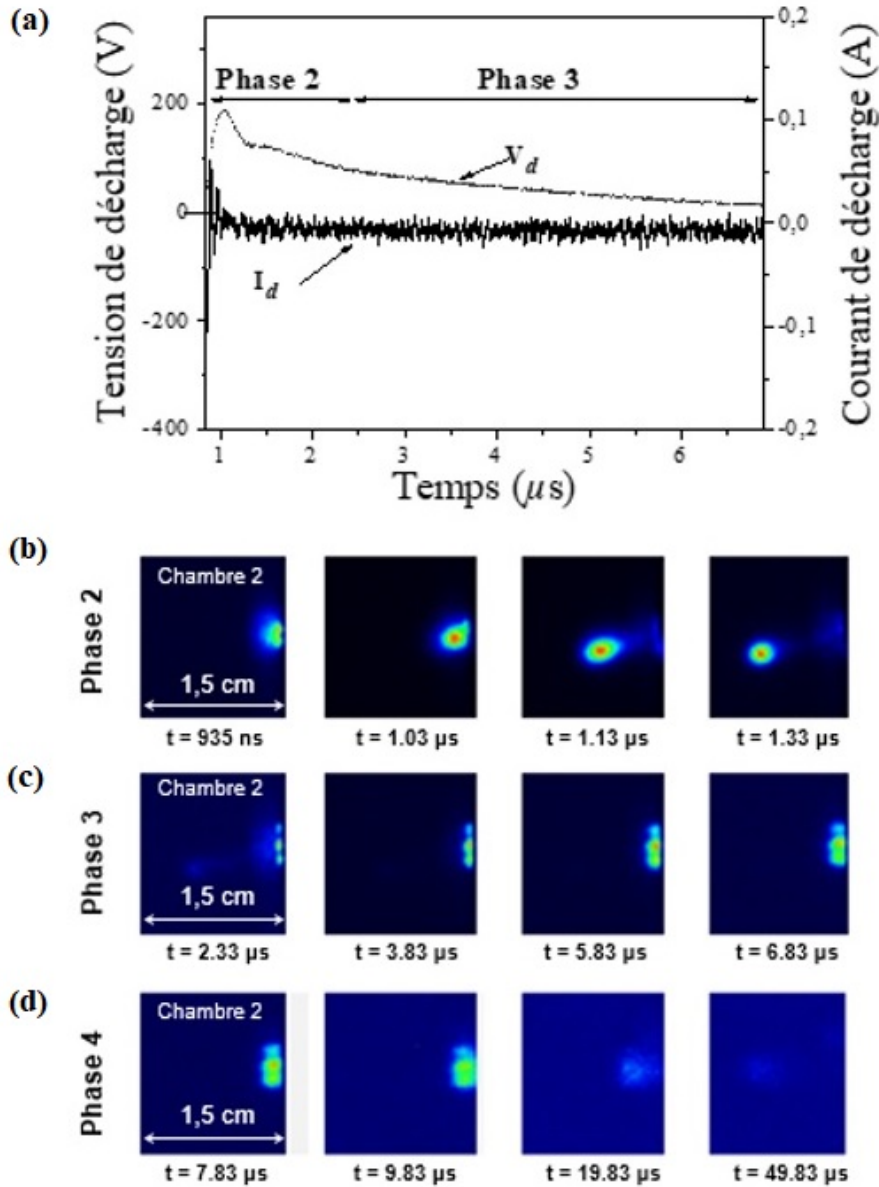


FIGURE 5.10 – (a) Évolution temporelle des signaux électriques de la décharge. (b), (c) et (d) images ICCD correspondant aux phases 2, 3 et 4, respectivement. La matrice fonctionne en N_2 pur à une fréquence de répétition des impulsions de tension de 10 kHz. Le temps d'exposition de la caméra ICCD est de 5 ns. Les indications de temps se rapportent au front montant de la tension (t_0).

5.2 Étude d'une MHCD

Dans l'objectif de comparer le comportement entre une matrice de 7-MHCDs et une seule MHCD, une étude similaire à celle décrite dans la première section a été réalisée pour cette deuxième configuration. La comparaison sera principalement qualitative car les conditions expérimentales dans lesquelles ces études ont été menées ne sont pas exactement les mêmes pour les deux configurations. Nous précisons ici les trois différences majeures entre ces deux configurations : (i) le nombre de trous, (ii) le débit de gaz et (iii) la présence ou non d'une résistance de ballast. Le débit de gaz utilisé pour une MHCD est de 80 sccm (contre 260 sccm pour 7-MHCDs). Les débits ont été fixés de façon à obtenir des pressions de 50 mbar dans la chambre haute pression et 1 mbar dans la chambre basse pression dans les deux configurations. Une résistance de ballast (de 480 Ω) a été rajoutée dans le circuit électrique (entre l'alimentation haute tension et la cathode) pour l'étude d'une MHCD. Cet ajout permet de limiter les instabilités de la décharge rencontrées précédemment avec la configuration 7-MHCDs. Cette résistance permet de limiter le courant de décharge et donc le chauffage thermique ce qui permet d'éviter les instabilités thermiques et ainsi l'apparition éventuelle d'arcs électriques.

5.2.1 Diagnostics électriques

5.2.1.1 Détermination de la tension, du courant et de l'énergie de décharge

La tension, le courant ainsi que l'énergie déposée dans la décharge obtenus pour une MHCD dans l'azote pur à 20 kHz sont présentés sur la figure 5.11. La forme des signaux électriques est similaire à celle obtenue pour la configuration 7-MHCDs (cf. résultats présentés au chapitre 4 et figures 5.9 et 5.10 de la section précédente). En effet, les signaux sont caractérisés par une première phase de claquage (les pics de tension et de courant à $t_0 + 196$ ns et $t_0 + 238$ ns, respectivement) correspondant à l'initiation de la décharge, suivie par une deuxième phase, où le courant et la tension évoluent de manière à peu près constante avec le temps (sous forme d'un plateau négatif). Enfin, nous identifions une troisième et dernière phase qui commence au moment où la tension passe par zéro pour ensuite devenir positive : c'est l'inversion cathodique (à $t_0 + 773$ ns). Pendant cette dernière phase, le courant revient progressivement à zéro. L'origine du temps (t_0) correspond au début de la chute de tension de décharge. Toutefois, nous notons ici la présence d'un important artefact (le premier pic de courant négatif), dû au déphasage entre le courant total et le courant capacitif (non observé avec la matrice de 7-MHCDs). L'énergie déposée dans le plasma est calculée à partir de la tension et du courant de décharge d'après la formule suivante : $E = \int V_d I_d dt$. Elle est égale ici à 50 μ J à la fin de l'impulsion.

Nous rappelons que l'étude de la configuration 7-MHCDs a été réalisée en maintenant la tension primaire appliquée à une valeur constante de 54 V. Nous avons fait le choix de mener l'étude de la configuration 1-MHCD en maintenant un autre paramètre constant : l'énergie de décharge. Ce choix a été motivé par l'allure de la caractéristique énergie-tension obtenue avec une MHCD en azote pur pour une fréquence de 5 kHz (cf. figure 5.12(a)). L'axe des abscisses

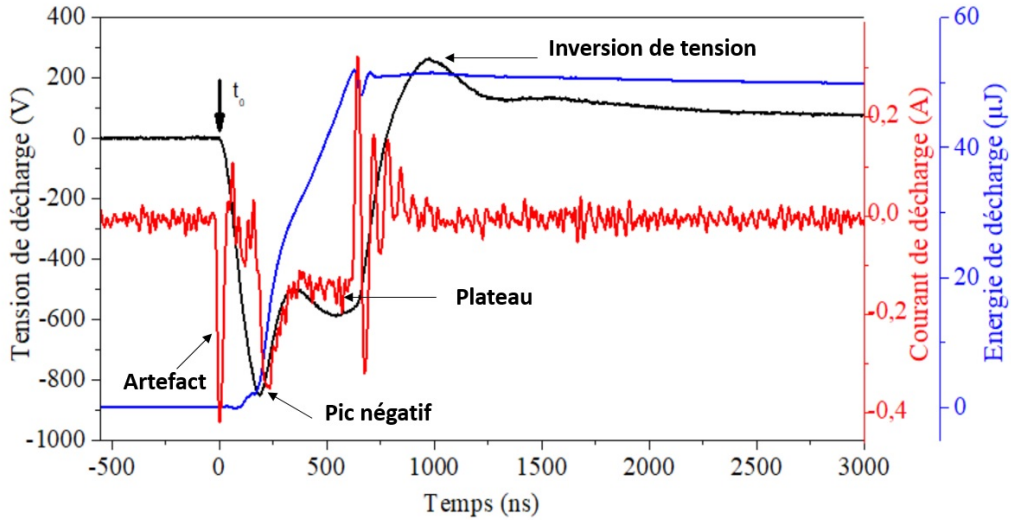


FIGURE 5.11 – Caractéristiques électriques d'une MHCD dans l'azote pur à 20 kHz (tension en noir, courant en rouge et énergie en bleu).

correspond à la valeur absolue de la tension de décharge au niveau du plateau de l'impulsion de tension négative. Nous pouvons identifier sur cette figure deux phases bien distinctes. La première phase correspond à une augmentation simultanée de la tension et de l'énergie de décharge avec une pente qui augmente avec la fraction de N_2 dans le mélange N_2/Ar : c'est le régime anormal [15]. La deuxième phase correspond à une indépendance entre la tension de décharge et l'énergie : c'est le régime normal [15]. Durant ce régime, le courant (et donc l'énergie) augmente à tension constante (cf. figures 1.5 et 4.11). Durant le régime anormal, la décharge est confinée dans le trou (il n'y a pas d'expansion dans la chambre basse pression) et au moment de la transition avec le régime normal, un cône lumineux apparaît dans la chambre basse pression (et une expansion cathodique dans la chambre haute pression), comme cela est illustré sur la figure 5.12(b) pour une fréquence de répétition de 10 kHz. Nous avons donc choisi de travailler à une valeur de l'énergie déposée dans la décharge constante car durant le régime normal, si nous maintenons la tension primaire constante, la valeur de l'énergie déposée peut être très différente d'un cas à l'autre. La valeur de l'énergie à laquelle les expériences ont été réalisées a été choisie la plus faible possible tout en permettant de travailler dans le régime normal pour toutes les compositions gazeuses et les fréquences balayées dans le cadre de cette étude. Comme indiqué par la ligne noire horizontale sur la figure 5.12(a), la valeur de l'énergie déposée dans la décharge sélectionnée est de $50 \mu J$.

5.2.1.2 Effet de la composition gazeuse et de la fréquence

Les évolutions de la tension et du courant de décharge relevées au niveau du plateau en fonction de la fraction d'Ar dans le mélange gazeux, pour quatre fréquences différentes, sont présentées sur les figures 5.13(a) et 5.13(b), respectivement. Comme expliqué dans la section précédente, ces mesures ont été réalisées pour une énergie de décharge par impulsion constante

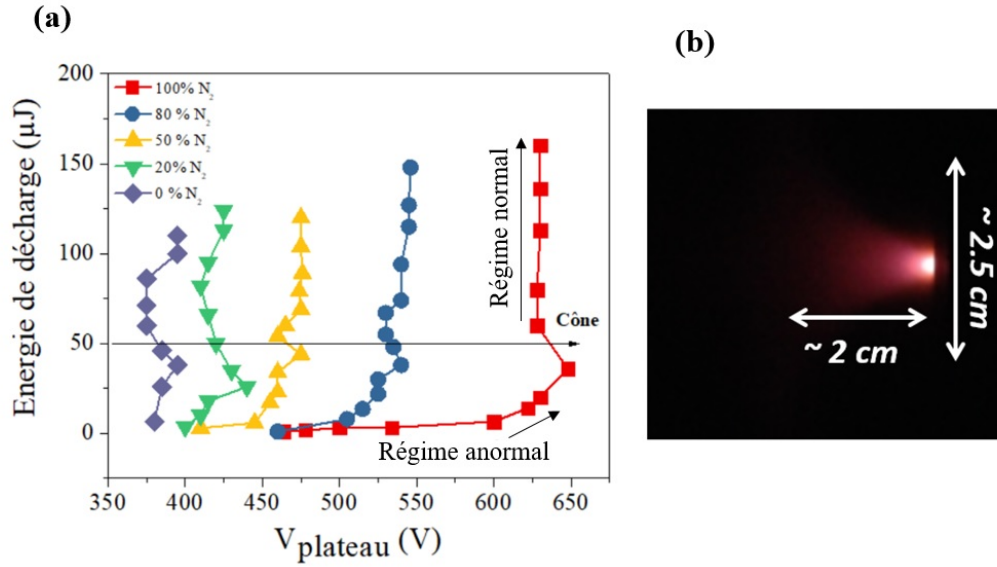


FIGURE 5.12 – (a) Caractéristique électrique d'une MHCD dans l'azote pur à 5 kHz. (b) Photographie d'un plasma d'azote à une fréquence de 10 kHz illustrant le cône dans la chambre basse pression.

égale à $50 \mu\text{J}$.

Nous observons que l'influence de la composition gazeuse sur la tension et le courant de décharge est plus importante que celle de la fréquence. Cela traduit la bonne reproductibilité des propriétés de la décharge à chaque impulsion de tension. L'augmentation de la fraction d'Ar dans le mélange N_2/Ar entraîne une diminution de la tension (figure 5.13(a)) et une augmentation du courant (figure 5.13(b)). Tout comme dans les chapitres 3 et 4, ces tendances peuvent être justifiées par l'importance des mécanismes de production électronique dans l'argon et l'importance des pertes électroniques par collisions inélastiques dans l'azote moléculaire.

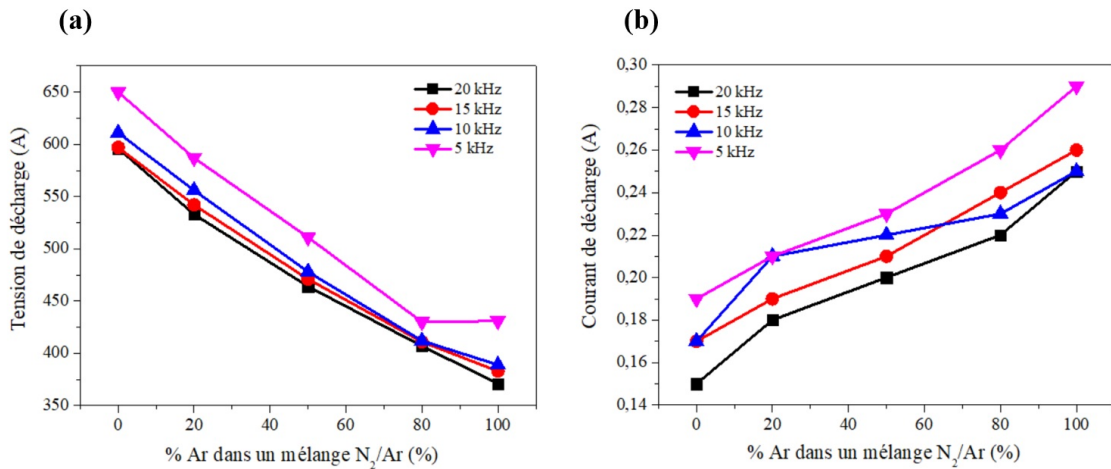


FIGURE 5.13 – Effet de la composition gazeuse et de la fréquence sur (a) la tension et (b) le courant de décharge pour la configuration 1-MHCD.

5.2.2 Spectroscopie d'émission optique

Une étude spectroscopique similaire à celle présentée dans la première section de ce chapitre, a été entreprise dans le cas d'une MHCD mais l'étude complète n'a pas été achevée. Néanmoins, nous pouvons préciser ici que l'identification des espèces radiatives a conduit aux mêmes conclusions à savoir la présence des émissions de $N_2(SPS)$ et $N_2(FPS)$ et l'absence des raies d'émission de l'azote atomique et de $N_2(FNS)$. Contrairement à l'étude d'une MHCD en régime continu, nous n'avons pas utilisé pour la caractérisation du réacteur matriciel de montage 4f.

En suivant la même procédure que celle décrite dans le cas de la configuration à 7-MHCDs, les températures rotationnelle et vibrationnelle de $N_2(C)$ ont été déterminées pour la configuration 1-MHCD. La détermination des deux températures en fonction du pourcentage d'Ar dans le mélange gazeux et pour plusieurs fréquences a été réalisée. Les températures rotationnelle et vibrationnelle obtenues dans la configuration 1-MHCD sont du même ordre de grandeur que celles déterminées dans la configuration 7-MHCDs. Sur la plage de conditions expérimentales balayée, la température vibrationnelle mesurée est environ 10 fois plus importante que la température rotationnelle. Le plasma généré est donc bien hors-équilibre. L'évolution des températures avec le pourcentage d'argon dans le mélange gazeux est moins franche que celle qui a pu être observée dans le cas de 7-MHCDs. En revanche, nous retrouvons le fait que la fréquence n'a qu'une faible influence sur les températures rotationnelle et vibrationnelle.

5.2.3 Imagerie rapide

Une étude spatio-temporelle de l'évolution de la décharge dans la chambre basse pression, similaire à celle menée pour la configuration 7-MHCDs, a été réalisée pour la configuration 1-MHCD. Cette étude a été menée en azote pur puis en argon pur. Nous avons utilisé un objectif UV-visible et fixé le temps d'ouverture de la porte de la caméra à 20 ns (nous précisons ici qu'avec une résolution temporelle de 5 ns, les conclusions tirées sont les mêmes). La lumière intégrée en longueur d'onde est collectée en plaçant l'axe optique de la caméra ICCD perpendiculairement à l'axe du trou (comme cela a été expliqué en détails au chapitre 2).

5.2.3.1 Étude spatio-temporelle de la décharge dans la chambre basse pression en azote pur

a. Résolution spatio-temporelle

Dans cette première sous-section, nous présentons les résultats de l'étude spatio-temporelle de la décharge dans la chambre basse pression qui a été réalisée en argon pur avec une fréquence de répétition de 20 kHz et sans filtre interférentiel. L'évolution temporelle de la tension et du courant de décharge est présentée sur la figure 5.14(a). L'origine du temps t_0 correspond au moment où la tension commence à diminuer. L'énergie déposée dans la décharge dans ces conditions est de 50 μJ . Les résultats obtenus permettent d'identifier 3 phases temporelles entre deux impulsions

consécutives de tension, soit une de moins que pour la configuration 7-MHCDs. La première phase est illustrée sur la figure 5.14(b). Elle débute avec l'allumage de la décharge à $t=t_0+95$ ns et se termine à la fin de l'impulsion de tension négative. Durant toute cette phase, l'émission est localisée au niveau de la MHCD comme illustré sur la figure 5.14(b). La deuxième phase débute au moment où la tension de décharge passe par zéro (t_0+777 ns) pour devenir ensuite positive : c'est l'inversion cathodique, la cathode devient anode, et inversement. Les images ICCD correspondantes de l'émission dans la chambre basse pression sont présentées sur la figure 5.14(c). En début de phase, l'émission est localisée au niveau du trou puis s'étend progressivement tangentielle et perpendiculairement à la MHCD, sous forme d'un cône. L'émission est beaucoup moins dirigée ici que dans le cas de la configuration 7-MHCDs. Enfin, la troisième et dernière phase commence au moment où le courant de décharge devient nul (t_0+1127 ns). Durant cette phase, la tension décroît progressivement pour atteindre zéro en fin de phase. L'extinction de l'émission détectée arrive très vite en début de phase comme cela est illustré sur la figure 5.14(d).

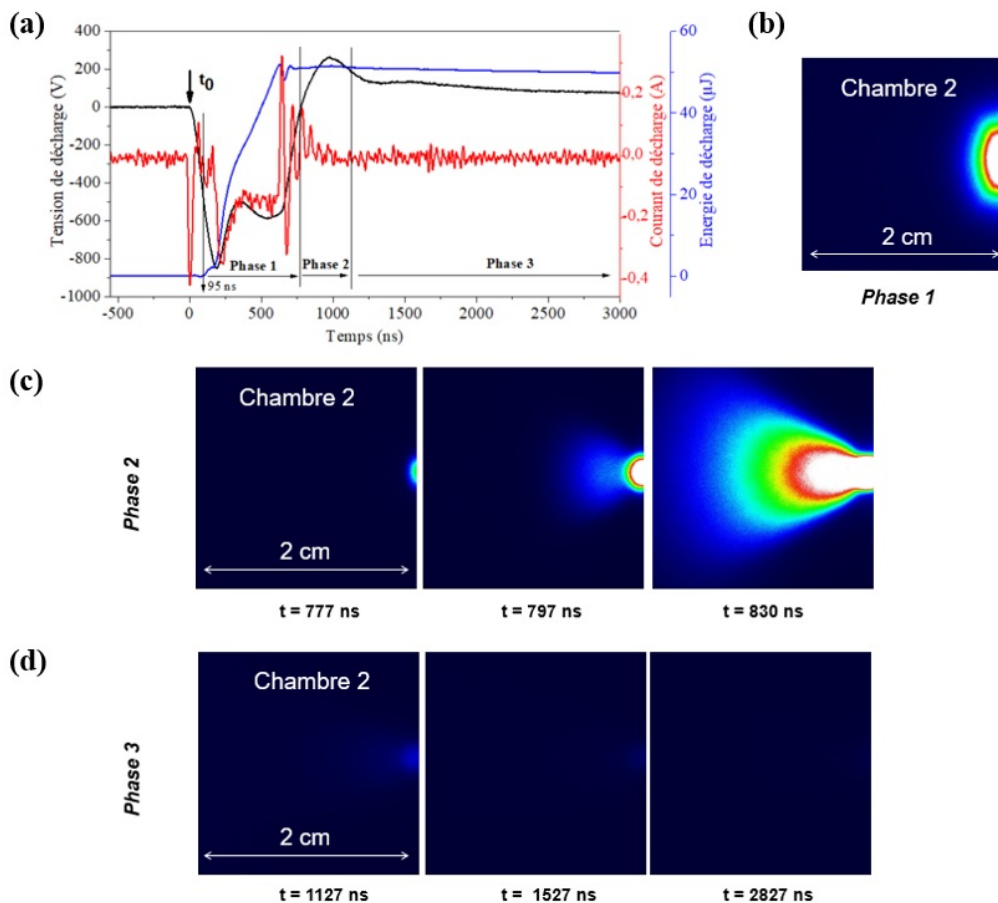


FIGURE 5.14 – (a) Évolution temporelle de la tension (en noir), du courant (en rouge) et de l'énergie (en bleu) de décharge pour la configuration 1-MHCD en azote pur pour une fréquence de répétition de 20 kHz. Évolution spatio-temporelle de la décharge dans la chambre basse pression correspondante durant (b) la phase 1, (c) la phase 2 et (d) la phase 3. Les intensités présentées ici sont normalisées.

b. Résolution spectrale

Afin d'identifier les espèces à l'origine de l'émission observée durant les différentes phases de la décharge, nous avons réalisé une étude de la configuration 1-MHCD par imagerie rapide en utilisant différents filtres interférentiels que nous avons placés devant l'objectif UV-visible utilisé. Cette étude a été menée en azote pur pour une fréquence de répétition de 20 kHz.

Les quatre filtres interférentiels utilisés ainsi que leurs caractéristiques sont présentés dans le table 5.2.

Filtre centré (nm)	Largeur à mi-hauteur (nm)	Mesure du système
337	10	$N_2(SPS), C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
390	10	$N_2^+(FNS), B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$
580	10	$N_2(FPS), B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$

TABLE 5.2 – Caractéristiques des différents filtres interférentiels utilisés.

La variation spectrale de l'émission dans la chambre basse pression en azote pur pour une fréquence de 20 kHz est présentée sur la figure 5.15. L'étude réalisée a permis d'identifier les espèces émissives présentes durant les 3 phases décrites précédemment.

La première phase est illustrée sur la figure 5.15(a). Nous observons dans cette phase les émissions à 337 nm et à 391 nm. Ces deux observations peuvent potentiellement caractériser la présence du second système positif de l'azote $N_2(SPS)$ et du premier système négatif de l'ion $N_2^+(FNS)$. Néanmoins, l'hypothèse de la présence de $N_2^+(FNS)$ est à prendre avec précaution étant donné que la largeur à mi-hauteur du filtre centré à 391 nm est égale à 10 nm et que par conséquent, l'émission observée pourrait correspondre à l'émission d'autres espèces telles que $N_2(SPS)$ dont l'émission est également présente vers 390 nm.

L'émission observée durant la deuxième phase est quant à elle présentée sur la figure 5.15(b). Nous observons les mêmes espèces émissives que durant la phase 1. Néanmoins, nous notons une très faible émission en présence du filtre centré à 580 nm ce qui n'est pas le cas dans la phase 1. Ces deux phases (1 et 2) caractérisent la phase de décharge, durant laquelle l'ionisation électronique est importante ce qui entraîne la présence de $N_2(SPS)$ et la probable présence $N_2^+(FNS)$.

Enfin, l'émission observée durant la troisième phase est présentée sur la figure 5.15(c). En plus des émissions de $N_2(SPS)$ et $N_2^+(FNS)$, nous observons clairement le premier système positif de $N_2(FPS)$ à 580 nm. Cette dernière phase correspond à la post-décharge durant laquelle le courant de décharge est nul et seules les espèces à longue durée de vie sont encore présentes, notamment l'azote atomique qui en se recombinant émet un rayonnement à 580 nm. Ce résultat est à nouveau une preuve de la production d'azote atomique dans le réacteur matriciel.

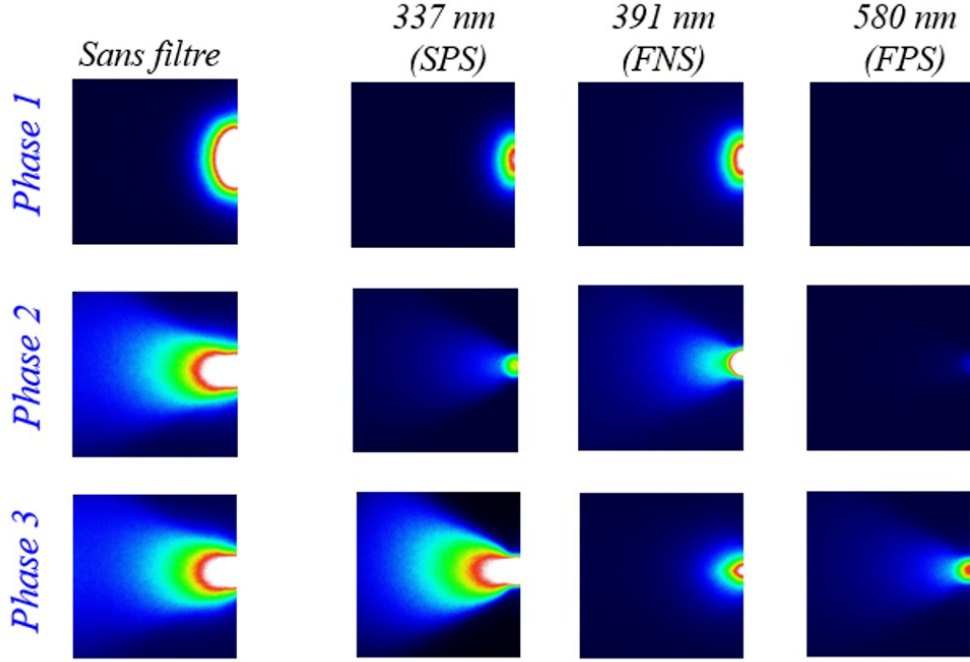


FIGURE 5.15 – Évolution spectrale de l'émission dans la chambre basse pression en azote pur pour une fréquence de répétition de 20 kHz avec $E_d = 50 \mu\text{J}$ durant (a) la phase 1, (b) la phase 2 et (c) la phase 3.

5.2.3.2 Étude spatio-temporelle de la décharge dans la chambre basse pression en argon pur

Dans ce paragraphe, nous allons maintenant présenter les résultats de l'étude spatio-temporelle de la décharge dans la chambre basse pression qui a été réalisée sans filtre en argon pur.

L'évolution temporelle du courant et de la tension de décharge est présentée sur la figure 5.16(a) lorsque la décharge est allumée pour une fréquence de 20 kHz. L'étude réalisée a aussi permis d'identifier 3 phases entre deux impulsions consécutives de tension (comme dans le cas de l'azote pur). L'origine du temps t_0 correspond au moment où la tension commence à diminuer.

La première phase commence avec l'allumage de la décharge à $t=t_0+115 \text{ ns}$ et se termine à la fin de l'impulsion de tension négative. Durant toute cette phase, l'émission est localisée au niveau de la MHCD comme illustré sur la figure 5.16(b).

La deuxième phase débute quant à elle au moment de l'inversion cathodique ($t_0 + 797 \text{ ns}$). Les images ICCD correspondantes sont présentées sur la figure 5.16(c). En début de phase, l'émission est localisée au niveau du trou puis s'étend progressivement perpendiculairement à la MHCD. A $t_0 + 850 \text{ ns}$, nous observons l'apparition d'une émission assez intense et étendue, centrée à 1.5 cm de la MHCD. L'émission observée durant la phase 2 en argon pur et donc très différente de celle précédemment observée en azote pur. L'émission observée sur la figure 5.16(c) pourrait être la signature d'une onde de choc associée à un écoulement supersonique. Cette hypothèse sera discutée dans la sous-section qui va suivre.

Enfin, la troisième et dernière phase commence au moment où le courant de décharge devient nul ($t_0 + 1147$ ns). Durant cette phase, la tension décroît progressivement pour atteindre zéro en fin de phase. L'extinction de l'émission détectée arrive très vite en début de phase comme cela est illustré sur la figure 5.16(d).

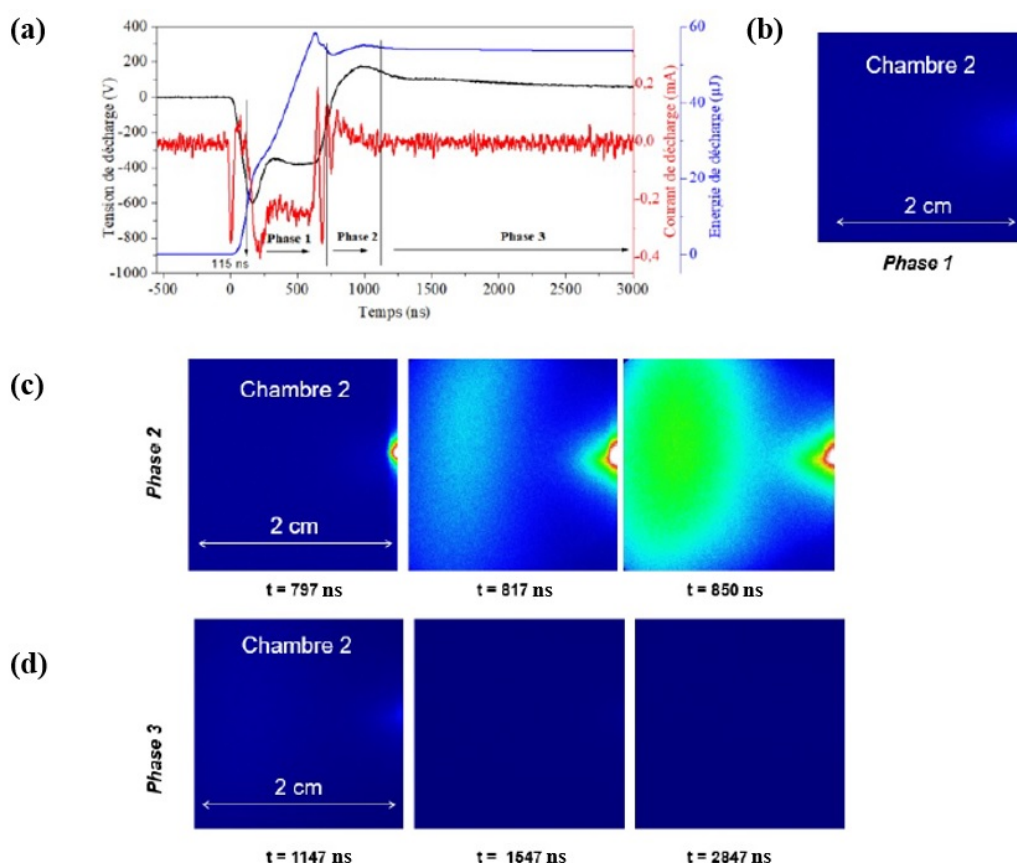


FIGURE 5.16 – Évolution temporelle de la tension (en noir), du courant (en rouge) et de l'énergie (en bleu) de décharge pour la configuration 1-MHCD en argon pur pour une fréquence de répétition de 20 kHz. Evolution spatio-temporelle de la décharge dans la chambre basse pression correspondante durant (b) la phase 1, (c) la phase 2 et (d) la phase 3. Les intensités présentées ici sont normalisées.

5.2.3.3 Considérations hydrodynamiques

Dans l'objectif d'étudier l'influence de l'écoulement du gaz sur les émissions observées dans la chambre basse pression, et en particulier pour tenter d'expliquer les comportements observés dans les deux configurations étudiées (1-MHCD et 7-MHCDs), nous allons maintenant faire appel à quelques considérations hydrodynamiques. Nous allons dans un premier temps présenter un calcul analytique qui permet de déterminer le régime d'écoulement du gaz dans le trou, puis dans un deuxième temps, nous allons présenter une simulation numérique de l'écoulement qui a

été réalisée à l'aide du logiciel commercial ANSYS FLUENT (version 15.0).

L'estimation du nombre de Reynolds (Re) permet de déterminer le régime d'écoulement d'un fluide dans un milieu donné [118, 120, 121]. Ce nombre adimensionnel mesure l'importance relative des forces inertielles liées à la vitesse vis-à-vis des forces de frottement liées à la viscosité. A faible nombre de Reynolds, l'écoulement est dans le régime laminaire où les forces de viscosité dominent. L'augmentation progressive du nombre de Reynolds traduit le passage d'un régime laminaire à transitoire puis turbulent où les forces inertielles dominent. Dans le cas d'une conduite cylindrique, le nombre de Reynolds critique, qui caractérise le passage d'un régime laminaire à un régime turbulent, est d'environ 2000 [122]. Le nombre de Reynolds est défini par l'équation 5.8 :

$$Re = \frac{v D_c \rho_g}{\eta} \quad (5.8)$$

où ρ_g est la densité du gaz, D_c une dimension caractéristique de l'écoulement (le diamètre dans le cas d'une conduite cylindrique), η la viscosité dynamique du gaz et v la vitesse de l'écoulement.

Pour les deux configurations étudiées (1-MHCD et 7-MHCDs), la vitesse de l'écoulement peut être estimée de manière simple en utilisant la conservation du débit massique Q_m donnée par l'équation 5.9 :

$$Q_m = S v \rho = \text{cte} \quad (5.9)$$

avec S , ρ et v la section du trou (pour rappel, ce dernier est circulaire avec un diamètre de 400 μm), la masse volumique et la vitesse du fluide, respectivement.

Dans la configuration 1-MHCD, le débit est égal à 80 sccm ce qui correspond à une vitesse du fluide de 445 m/s. Le nombre de Reynolds dans ce cas est de 12×10^3 dans l'azote et de 13×10^3 dans l'argon. Dans la configuration 7-MHCDs, le débit est de 260 sccm ce qui correspond à une vitesse d'écoulement de 240 m/s. Cette valeur correspond à un nombre de Reynolds de 6.4×10^3 dans l'azote et de 7.3×10^3 dans l'argon. Ces résultats indiquent que dans les deux configurations étudiées (1 et 7 MHCDs), l'écoulement du fluide dans le trou est turbulent, aussi bien en argon pur qu'en azote pur.

Pour interpréter les résultats d'imagerie, il est pertinent d'évaluer un deuxième nombre adimensionnel bien connu : le nombre de Mach (Ma). Ce nombre est le rapport de la vitesse du fluide par la vitesse du son dans ce fluide. Les valeurs de Ma calculées pour les configurations 7-MHCDs et 1-MHCD sont respectivement de 0.7 et 1.3. Ces valeurs indiquent que l'écoulement est supersonique dans le cas 1-MHCD et subsonique dans le cas 7-MHCDs. Un écoulement supersonique est caractérisé par l'apparition d'une onde de choc, que nous avons pu observer dans le cas 1-MHCD en argon pur. Les raisons pour lesquelles cette onde de choc n'a été observée que dans ce cas-là vont être discutées dans la suite de cette section en se basant sur des simulations numériques de l'écoulement.

Pour réaliser des simulations numériques de l'écoulement dans le microtrou, nous avons utilisé un modèle commercial de CFD (Computational Fluid Dynamics) nommé Fluent (ANSYS 15.0). Ce code permet de décrire des écoulements fluides par résolution des équations de bi-

lan de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie, en se basant sur la méthode des volumes finis. La fermeture de ce système d'équations est assurée par une équation d'état. Les solutions de ce système d'équations permettent la détermination des fonctions $\rho(r, z)$, $p(r, z)$, $v(r, z)$, masse volumique, pression et vitesse, respectivement, en fonction des coordonnées d'espace.

La première étape de la simulation consiste à définir la géométrie du système. Cette dernière est illustrée sur la figure 5.17(a). Le problème étant axisymétrique, le domaine de calcul est limité à la moitié du système réel de manière à optimiser le temps de calcul. La deuxième étape de la simulation, qui est critique pour la stabilité et la précision des calculs, est le maillage du domaine de calcul. Ce dernier est présenté sur la figure 5.17(b). Le maillage a été raffiné de manière conséquente en entrée et en sortie de trou, de manière à décrire au mieux l'écoulement dans ces deux zones de transition. Les conditions aux limites utilisées sont les pressions à l'entrée de la chambre haute pression et à la sortie de la chambre basse pression. En accord avec les estimations analytiques faites en début de section, nous avons sélectionné un modèle turbulent de type k- ϵ et une description de la masse volumique basée sur la loi des gaz parfaits pour tenir compte de la compressibilité de l'écoulement.

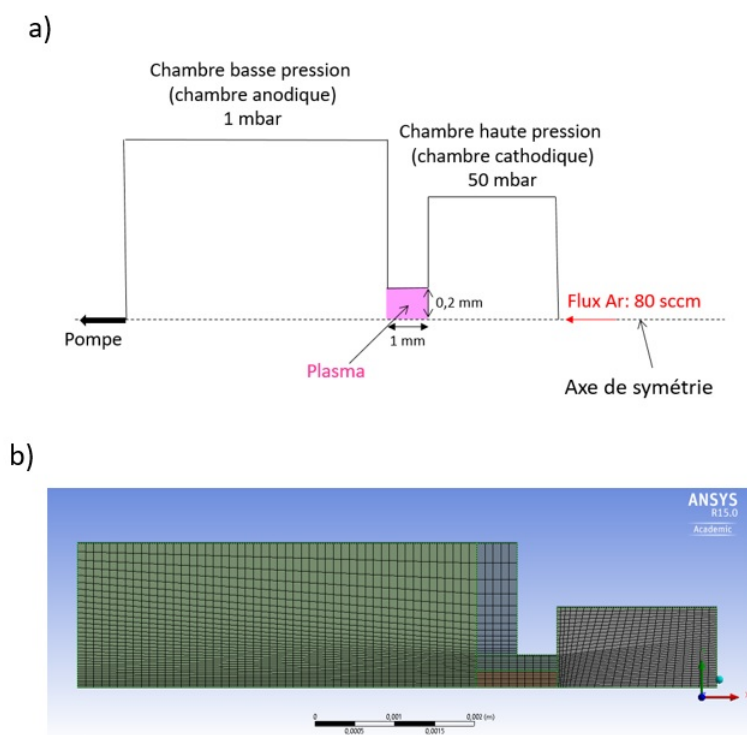


FIGURE 5.17 – (a) Géométrie du système (domaine de calcul) et (b) maillage du domaine de calcul.

Les résultats de la simulation numérique, c'est-à-dire la répartition spatiale (2D) de la pression, de la vitesse et de la température, pour l'écoulement du gaz dans le cas de 1-MHCD en argon pur, sont présentés sur la figure 5.18. Sur cette figure, nous présentons les résultats pour

deux différentiels de pression différents entre les deux chambres du réacteur. Les résultats obtenus pour une pression dans la chambre haute pression de 5 mbar sont présentés sur la figure 5.18(a) et les résultats obtenus pour une pression dans la chambre haute pression de 50 mbar sont présentés sur la figure 5.18(b), la pression dans la chambre basse pression étant de 1 mbar dans les deux cas. La figure 5.19 présente quant à elle les évolutions axiales, le long de l'axe de symétrie du réacteur, de la pression (5.19a), de la vitesse (5.19b), de la densité (5.19c) et de la température (5.19d) pour des pressions dans la chambre cathodique de 5 et 50 mbar.

Pour un différentiel de pression de 50 mbar (figure 5.18(b)), les résultats montrent que le gradient de pression est localisé dans le trou, les pressions dans les deux chambres étant uniformes. En ce qui concerne la vitesse du gaz, elle augmente progressivement dans le trou pour atteindre sa valeur maximale de près de 500 m/s à quelques dixièmes de mm de la sortie du trou dans la chambre basse pression. L'écoulement en sortie de trou est donc bien supersonique, ce qui se traduit par une chute brutale de la température comme indiqué sur les figures 5.18(b) et 5.19(d). Comme attendu, ces tendances sont moins prononcées avec une pression dans la chambre cathodique de 5 mbar, pour laquelle l'écoulement ne devient pas supersonique. L'ensemble de ces observations est confirmé par les résultats présentés sur la figure 5.19.

Ces simulations numériques nous donnent des éléments pour expliquer les résultats d'imagerie, et en particulier, pourquoi l'onde de choc associée à l'écoulement supersonique n'est observée qu'en argon pur et pas en azote pur. Le modèle utilisé pour la simulation numérique est basé sur la loi des gaz parfaits. La pression étant uniforme dans la chambre basse pression, le creux de température observé à quelques dixièmes de millimètre de la sortie du trou pourrait être associé à une augmentation locale de la densité de neutres. Néanmoins, cette hypothèse n'est pas confirmée par les résultats de la figure 5.19(c) qui montrent que la densité de neutres dans la chambre basse pression diminue pour ensuite devenir constante autour de 1 mm en aval du trou. Néanmoins, pour une pression dans la chambre cathodique de 50 mbar, l'écoulement étant supersonique dans la chambre basse pression, avec des turbulences fortes associées, en argon pur, la conversion des ions atomiques Ar^+ en ions moléculaires Ar_2^+ par la réaction à trois corps suivante (réaction 5.10 [27]) est favorisée :



Ces ions moléculaires se recombinaient ensuite très rapidement pour former des atomes d'argon excités Ar^* (recombinaison radiative [27] : $\text{Ar}_2^+ + e \rightarrow \text{Ar}^* + \text{Ar}$), à l'origine de l'émission observée sur la figure 5.16. Lorsque la décharge fonctionne en azote pur nous n'avons pas une telle recombinaison des électrons avec les molécules d'azote ce qui implique que l'émission observée durant la phase 2 sur la figure 5.14 soit complètement différente.

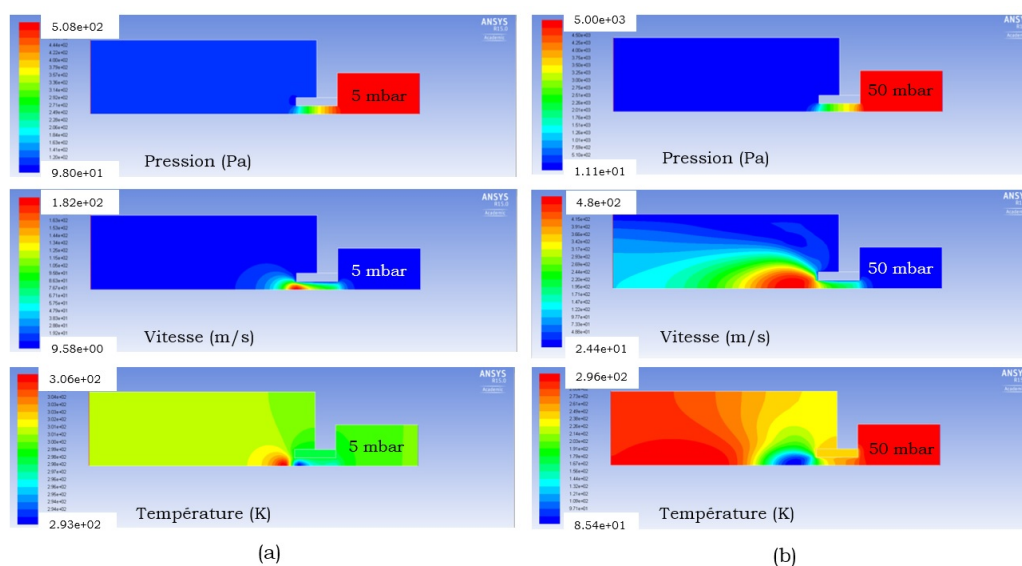


FIGURE 5.18 – Distribution spatiale (2D) de la pression, de la vitesse et de la température dans le système pour une pression dans la chambre haute pression de (a) 5 mbar et (b) 50 mbar.

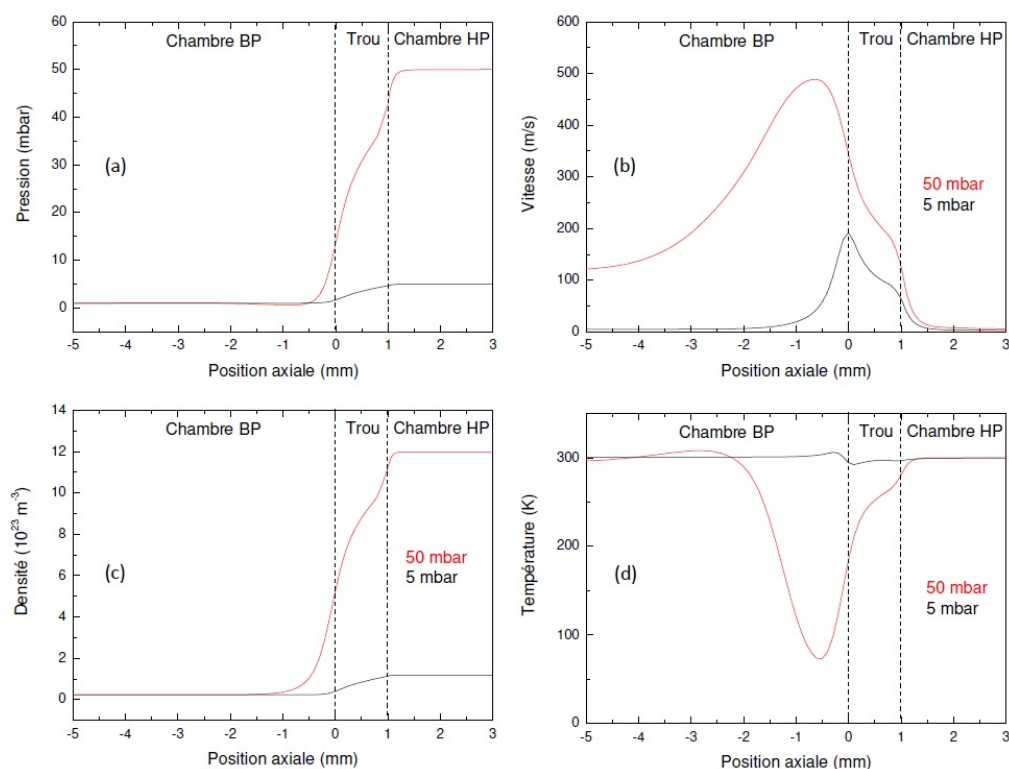


FIGURE 5.19 – Évolution axiale, le long de l'axe de symétrie du réacteur, de (a) la pression, (b) la vitesse, (c) la densité et (d) la température, dans le cas de l'écoulement dans un trou en argon pur pour une pression dans la chambre cathodique de 5 mbar (en noir) et 50 mbar (en rouge).

5.3 Dépôt de nitrure de bore par le procédé MHCD

La dernière partie de ce chapitre est dédiée aux premiers résultats de synthèse obtenus dans le réacteur de dépôt par microplasmas. Pour rappel, ce dernier est constitué de deux chambres à la jonction desquelles est localisée la source microplasma, tout comme le réacteur matriciel étudié précédemment. Les différences entre ces deux réacteurs ont été présentées en détails au chapitre 2. Nous rappelons simplement ici que l'excitation de la décharge se fait de la même manière dans les deux réacteurs à partir de l'alimentation haute tension pulsée développée en collaboration avec le LPGP. Le porte-substrat, chauffant et polarisable, sur lequel les films de h-BN sont déposés, est localisé dans la chambre basse pression.

Le protocole suivi pour le procédé de dépôt va être présenté dans une première partie et les premiers résultats de dépôt de nitrure de bore vont être présentés dans une seconde partie. Ces résultats ont été obtenus dans le cadre du post-doctorat de Hiba Kabbara, qui a été recrutée en mars 2018 pour une durée de 18 mois.

5.3.1 Protocole expérimental

Nous décrivons dans cette section le protocole expérimental suivi pour le dépôt de nitrure de bore. Dans un premier temps, nous avons décidé de tester la faisabilité du procédé de dépôt en n'utilisant qu'une seule microdécharge. Les dimensions de cette dernière sont les mêmes que pour la source étudiée dans la section 2 de ce chapitre (diamètre du trou de 400 μm , deux électrodes en molybdène d'épaisseur 100 μm séparées par une couche d'alumine de 750 μm d'épaisseur).

Le réacteur est dans un premier temps mis sous vide et le porte substrat est chauffé jusqu'à une température de 800 °C sous flux d'azote. Nous injectons ensuite un mélange 50% N_2 / 50% Ar avec un débit total de 100 sccm. La pression dans les deux chambres est réglée de manière indépendante, chacune des deux chambres étant reliées à une pompe différente. La pression dans la chambre 1 (haute pression) est fixée à 35 mbar et la pression dans la chambre 2 (basse pression, chambre de dépôt) à 0.7 mbar.

La décharge est ensuite allumée dans le micro-trou en appliquant une impulsion de tension négative (-1 kV ; avec une durée de pulse de commande de 500 ns et une fréquence de 10 kHz) à la cathode qui est positionnée du côté de la chambre 1 (haute pression). L'anode, qui est positionnée du côté de la chambre 2 (basse pression), est reliée à la masse. L'énergie de décharge par impulsion correspondante est de 71 μJ . Le porte-substrat, situé à 5.5 cm de la source microplasma, est ensuite polarisé à +230 V à l'aide d'une alimentation continue ce qui permet d'étendre la décharge depuis le micro-trou jusqu'au porte-substrat comme cela est illustré sur la figure 5.20(a). En effet, malgré le fait qu'une MHCD unique nous permet d'avoir un plasma étendu, en l'absence d'une polarisation du porte-substrat, l'expansion de la décharge dans la chambre basse pression reste limitée et cette dernière n'arrive pas jusqu'à la surface de dépôt

(cf. figure 5.20(b)). Ces conditions sont maintenues 10 minutes avant l'introduction du précurseur de bore, BBr_3 , dans la chambre de dépôt (chambre 2, basse pression) avec un flux de $2 \mu\text{mol}/\text{min}$ généré à l'aide d'un bulleur maintenu à une température de 5°C . La durée du dépôt a été fixée à 2h. Le substrat utilisé est une plaque de silicium (Si) monocristallin orientée (100) de 2 pouces. A l'issue de ces 2h, le chauffage et la polarisation du porte-substrat, l'excitation de la MHCD ainsi que les flux de gaz sont simultanément coupés. Le film déposé peut être ensuite récupéré une fois que le système est retourné à température ambiante.

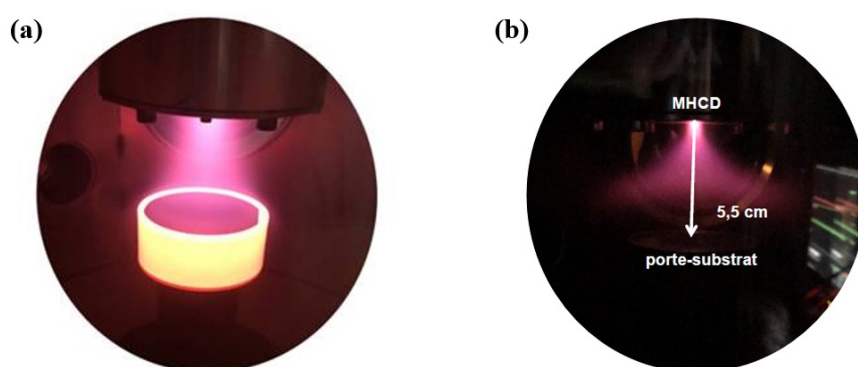


FIGURE 5.20 – Photographies de l'expansion de la décharge dans la chambre basse pression depuis la MHCD jusqu'au porte substrat (a) polarisé et (b) non polarisé.

Pression dans la chambre 1 (mbar)	35
Pression dans la chambre 2 (mbar)	0.7
Débit Ar et N_2 dans le réacteur (sccm)	50-50
Fréquence (kHz) et durée du pulse (ns)	10-500
Pics de tension (V) et courant de décharge (A)	1000-0.5
Energie par impulsion (μJ)	71
Température du substrat ($^\circ\text{C}$)	800
Tension de polarisation (V)	230
Flux de BBr_3 ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	2
Durée du dépôt (h)	2

TABLE 5.3 – Valeurs des paramètres durant le dépôt.

5.3.2 Premiers résultats : preuve de faisabilité

La figure 5.21 montre la photographie d'un film obtenu par le procédé de dépôt microplasma pour les conditions expérimentales résumées dans la table 5.3. Nous remarquons que le film déposé couvre presque entièrement la surface du substrat de silicium de 2 pouces. Ce film n'est pas

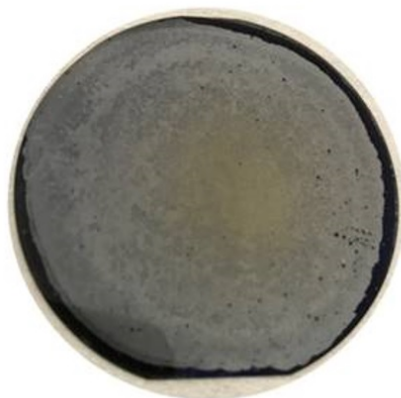


FIGURE 5.21 – Photographie d'un film de h-BN déposé sur un substrat de silicium de 2 pouces.

parfaitement uniforme sur l'ensemble du substrat comme le montrent les différences de couleur et d'état de surface.

Pour identifier la nature du matériau déposé, nous avons réalisé un spectre Raman du film avec une raie d'excitation laser à 473 nm. Ce dernier est présenté sur la figure 5.22 ainsi qu'un spectre de référence du silicium [123]. Le spectre associé au film déposé par le procédé MHCD montre clairement une signature de h-BN à 1362 cm^{-1} qui n'apparaît pas sur le spectre de référence du silicium. Ce résultat prouve que le nouveau procédé de dépôt par MHCD développé dans le cadre de cette thèse permet la synthèse de h-BN. Néanmoins, la qualité cristalline est probablement médiocre étant donné l'importante largeur à mi-hauteur de la raie observée (57 cm^{-1}). Cet élargissement important est probablement lié à la température de dépôt choisie ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$) qui est bien plus faible que celle des procédés conventionnels (jusqu'à $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) [124, 125] et au fait que nos conditions opératoires ne sont pour le moment pas optimisées.

Nous avons ensuite caractérisé le film déposé par MET (Microscope Electronique en Transmission) pour déterminer de manière plus précise sa cristallinité. Pour cela, le film a été retiré du substrat pour être transféré sur une grille MET et être analysé. L'image MET haute résolution et le spectre de diffraction électronique correspondant sont présentés sur la figure 5.23. Nous sommes en présence d'un film polycristallin avec une taille de grain de 10 nm environ.

Enfin, nous avons caractérisé le film déposé par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS). Les spectres obtenus 1 jour et 14 jours après la synthèse sont présentés sur la figure 5.24. Les deux pics localisés autour de 200 eV et 400 eV sont une signature de la présence de bore et d'azote [126], respectivement. La composition chimique peut être quantifiée à partir des mesures de EELS. Nous trouvons une concentration assez proche des deux éléments cités

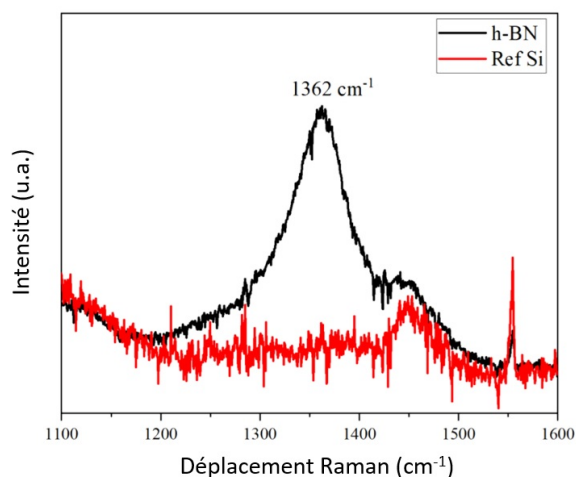


FIGURE 5.22 – Spectre Raman d’un film de h-BN déposé par le procédé MHCD (en noir) et spectre de référence du silicium (en rouge).

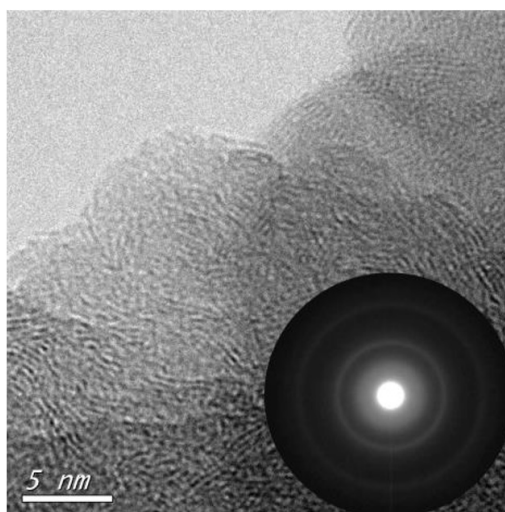


FIGURE 5.23 – Image MET haute résolution des grains de h-BN du film polycristallin déposés sur un film de carbone Holey et spectre de diffraction électronique correspondant.

précédemment : 56 % d’atomes de B et 44 % d’atomes de N. Malheureusement, nous constatons une dégradation du film quelques jours après une exposition à l’air. En effet, comme observé sur la figure 5.24, le spectre associé au film caractérisé 14 jours après sa synthèse présente un pic indiquant la présence d’oxygène. L’analyse des mesures de EELS donne une concentration des différents éléments de 45 % d’atomes de B, 23 % d’atomes de N et 32 % d’atomes de O. Une étude récente de films de h-BN exposés à l’air ont conduit à des observations similaires. D’après les auteurs, l’oxygène peut diffuser à travers les joints de grain des films de h-BN [127].

Ces premiers résultats obtenus avec le réacteur de dépôt microdécharge sont encourageants

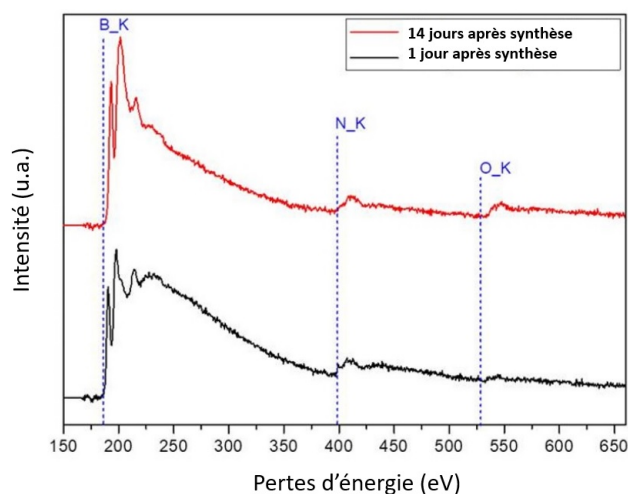


FIGURE 5.24 – Spectres EELS de particules de BN déposées sur un film de carbone Hole obtenus 1 jour (en noir) et 14 jours (en rouge) après synthèse.

et démontrent la faisabilité de dépôt de h-BN sur de grandes surfaces à des températures plus faibles que les procédés de dépôt conventionnels utilisés pour la synthèse de ce matériau. Néanmoins, une optimisation de ce procédé de dépôt est maintenant nécessaire. Il va falloir étudier en détail l'effet des conditions opératoires (taille et nombre des trous, distance source/porte-substrat, pressions, concentration des précurseurs, temps et température de dépôt, ...) sur les caractéristiques des films déposés de manière à optimiser la qualité de ces derniers. D'autres techniques de caractérisation de matériaux que celles présentées dans cette section vont être utilisées comme la microscope électronique à balayage (MEB), la spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) et la microscopie à force atomique (AFM). Nous nous appuierons également sur des collaborations avec des groupes ayant déjà une expertise reconnue dans la synthèse de BN par des procédés conventionnels.

5.4 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale de deux configurations particulières de source plasma : 1-MHCD et 7-MHCDs. La spectroscopie d'émission optique, réalisée dans l'axe du réacteur matriciel, nous a permis d'identifier les espèces radiatives et de suivre l'évolution de leurs intensités en fonction de la composition gazeuse et de la fréquence de répétition des impulsions de tension. Les résultats obtenus pour les deux configurations sont similaires : l'émission provient principalement du premier et du second système positif de l'azote (N_2 (FPS) et N_2 (SPS), respectivement), et de certaines raies atomiques de l'argon lorsque le pourcentage d'argon dans le mélange N_2 /Ar devient significatif. Les intensités sont maximales pour les mélanges 50 % N_2 /50 % Ar. Cette caractérisation optique nous a permis de mettre en évidence, de manière indirecte, la production d'azote atomique dans le réacteur.

Les températures rotationnelle (T_{rot}) et vibrationnelle (T_{vib}) ont également été déterminées. T_{rot} est de l'ordre de quelques centaines de K et T_{vib} de l'ordre de quelques milliers de K. Ces deux températures dépendent de la composition gazeuse mais varient peu avec la fréquence de répétition des impulsions de tension appliquées.

Plusieurs pistes sont envisagées pour améliorer l'étude et la compréhension de ces microdécharges. Notamment, des études de spectroscopie résolues temporellement pour la détermination des températures et le suivi des intensités d'émission des raies et des bandes moléculaires durant les phases de décharge et de post-décharge. Par ailleurs, des mesures de TALIF et de spectroscopie à transformée de Fourier VUV (au synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette) sont également prévues pour la détermination de la densité d'azote atomique dans son état fondamental.

Les résultats d'imagerie rapide ont permis de mettre en évidence plusieurs phases durant l'évolution spatio-temporelle de la décharge dans la chambre basse pression (4 phases dans le cas 7-MHCDs et 3 phases dans le cas 1-MHCD). Ces différentes phases sont liées à l'évolution temporelle de la tension et du courant de décharge. Une étude comparative en azote pur et en argon pur pour la configuration 1-MHCD a permis de mettre en évidence la présence d'une onde de choc dans la chambre basse pression, confirmée par des résultats de simulation numérique avec le logiciel ANSYS FLUENT.

Enfin, dans la deuxième partie de ce chapitre consacrée au réacteur de dépôt MHCD, nous avons présenté les premiers résultats de synthèse de h-BN. Nous avons démontré la faisabilité d'un dépôt de h-BN sur grandes surfaces à des températures plus faibles (800°C) que les procédés de dépôt conventionnels utilisés pour la synthèse de ce matériau. Néanmoins, ces résultats, certes prometteurs, ne sont que préliminaires et le processus d'optimisation de ce nouveau procédé de dépôt commence tout juste.

Conclusions générales et perspectives

Le travail entrepris durant ces trois années de thèse a porté sur le développement et la caractérisation d'un nouveau procédé de dépôt de nitrures basé sur les micro-décharges. Ce travail a permis d'étudier la physique des micro décharges à cathode creuse en milieu réactif (mélange N_2/Ar) à pression intermédiaire et de démontrer leur potentielle application au dépôt de nitrure.

Nous avons réalisé une étude fondamentale d'une MHCD en mélange N_2/Ar excitée par une tension continue, aussi bien du point de vue expérimental que théorique. A l'aide de diagnostics électriques nous avons pu déterminer les caractéristiques électriques (la tension de décharge V_d , le courant de décharge I_d et la résistance de la décharge R_d) de la MHCD durant les deux régimes de fonctionnement (régime auto-impulsionnel à faibles courants et régime normal à plus forts courants). La spectroscopie d'émission optique nous a quant à elle permis de mettre en évidence la présence d'azote atomique dans la décharge, espèce clé pour le dépôt de nitrure, et de mesurer la densité électronique. En parallèle, un modèle moyenné en volume (modèle global - 0D) de la décharge a été développé pour réaliser une étude paramétrique, i.e. étudier la variation de la densité des différentes espèces, de la dissociation de l'azote et de la température électronique en fonction des conditions opératoires (pression et composition gazeuse). Malgré le nombre important d'hypothèses et d'approximations sur lesquelles repose le modèle global que nous avons développé, le bon accord entre densité électronique mesurée et calculée nous montre qu'il permet de capter, au moins en partie, la physique impliquée au sein de la MHCD.

En vue de l'amélioration du modèle, il faudrait effectuer l'imagerie de la décharge non pas côté anodique comme cela a été fait mais côté cathodique de manière à déterminer l'évolution de la surface d'expansion cathodique de la décharge à l'extérieur du trou en fonction de la pression et de la composition gazeuse durant le régime normal et en fonction du temps durant le régime auto-impulsionnel. En effet, cette surface étant un paramètre important dans le modèle, ce raffinement permettrait d'obtenir un meilleur accord entre les hypothèses du modèle et la réalité physique. Du point de vue expérimental, nous n'avons malheureusement pas eu le temps de réaliser des mesures de densité d'azote atomique dans le cadre de cette thèse. Ces mesures vont être réalisées en 2019 en utilisant deux méthodes différentes : la fluorescence induite par laser à deux photons (TALIF) et la spectroscopie à transformée de Fourier VUV (au synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette). Ces mesures nous permettront d'identifier les paramètres opératoires qui permettent d'optimiser la dissociation de l'azote.

En ce qui concerne le développement du réacteur matriciel et du réacteur de dépôt, une alimentation impulsionnelle à transformateur a été dimensionnée et fabriquée dans le cadre de cette thèse pour permettre l'allumage de plusieurs MHCDs en parallèle (jusqu'à 91-MHCDs) de façon stable, homogène et reproductible.

Nous avons réalisé la caractérisation expérimentale, à l'aide de diagnostics électriques et optiques, de deux configurations différentes (1 MHCD et 7-MHCDs) fonctionnant avec l'alimentation impulsionnelle. Les diagnostics électriques nous ont permis d'étudier l'effet de la composition gazeuse et de la fréquence sur les paramètres électriques de la décharge, à savoir V_d , I_d et l'énergie de décharge E_d . Par ailleurs, l'étude menée à l'aide de la spectroscopie d'émission optique et de l'imagerie rapide côté chambre basse pression (chambre de dépôt) nous a permis d'identifier les espèces radiatives, de déterminer les températures dans le plasma (rotationnelle et vibrationnelle) et d'identifier les différentes phases de l'évolution spatio-temporelle de la décharge dans la chambre basse pression.

La caractérisation électrique a principalement montré que la fraction d'Ar dans le mélange N_2/Ar a une forte influence sur la dynamique de la décharge, conduisant à une augmentation significative de la tension, du courant de décharge et de l'énergie déposée dans le plasma par pulse de tension. L'effet de la fréquence étant quant à lui bien moins prononcé. Tout comme pour les résultats associés à l'étude fondamentale d'une MHCD DC, ces résultats prévoient une augmentation de la densité électronique, et donc de la dissociation de l'azote moléculaire, avec la fraction d'Ar dans le mélange gazeux.

La caractérisation optique a quant à elle montré que l'émission de décharge provient principalement du premier et du second système positif de l'azote et de certaines raies atomiques de l'argon lorsque le pourcentage d'argon dans le mélange N_2/Ar devient significatif. Les spectres d'émission obtenus n'ont pas permis d'identifier les raies liées à l'azote atomique et le premier système négatif de l'azote, néanmoins, nous avons tout de même pu mettre en évidence la production d'azote atomique dans le réacteur matriciel mais de manière indirecte. Les intensités d'émission sont maximales pour les mélanges 50 % N_2 /50 % Ar. La température rotationnelle est de l'ordre de quelques centaines de K et la température vibrationnelle de l'ordre de quelques milliers de K. A nouveau, nous avons pu mettre en évidence un effet plus important de la composition gazeuse que de la fréquence de répétition.

Les résultats d'imagerie rapide ont permis d'identifier les différentes phases de l'évolution spatio-temporelle de la décharge dans la chambre basse pression (4 phases dans le cas 7-MHCDs et 3 phases dans le cas 1-MHCD). Ces différentes phases sont liées à l'évolution temporelle de la tension et du courant de décharge. Une étude comparative en azote pur et en argon pur pour la configuration 1-MHCD a permis de mettre en évidence la présence d'une onde de choc dans la chambre basse pression, confirmée par des résultats de simulation numérique avec le logiciel ANSYS FLUENT.

De manière à compléter cette étude, il va falloir maintenant développer un modèle 2D de la décharge pour décrire l'expansion du plasma dans la chambre basse pression. Du point de vue

expérimental, la TALIF va également être utilisée dans le réacteur matriciel pour déterminer la répartition 2D de l'azote atomique dans la chambre basse pression en fonction des conditions opératoires. Par ailleurs, il faudrait réaliser des mesures de spectroscopie d'émission résolues temporellement (les mesures réalisées dans cette thèse étant moyennées temporellement) de manière à pouvoir dissocier les phases de décharge et de post-décharge.

Il faut préciser ici que la durée de vie des micro-décharges utilisées est variable (elle peut varier de quelques heures à quelques semaines). Des tests avec d'autres types de sources sont envisagés, en particulier en utilisant des microdécharges type DBD (Décharges à Barrière Diélectrique) fournies par la compagnie Japonaise Kyocera dont le procédé de fabrication des micro-sources est plus sophistiqué que le nôtre.

Enfin, la dernière partie de cette thèse a été consacrée aux premiers tests de dépôts par MHCDs qui ont été réalisés récemment. Nous avons pu mettre en évidence la faisabilité d'un dépôt de h-BN sur grandes surfaces par ce nouveau procédé MHCD (surfaces circulaires de 5 cm de diamètre). Ces résultats sont prometteurs mais restent préliminaires et le processus d'optimisation de ce nouveau procédé de dépôt ne fait que commencer.

Une étude paramétrique approfondie va être menée en 2019, en faisant varier les conditions de dépôt, tant du point de vue du plasma (mélange de gaz, énergie électrique, dimensions de la matrice et pression) que du point de vue précurseur de bore/substrat (température du substrat, nature du précurseur et pression partielle, tension de polarisation). Des tests sur d'autres types de substrats seront également effectués comme des substrats de nickel monocristallin, de platine ou de saphir, ainsi que des substrats métalliques (W, Cr, etc.).

Dans le cadre de futures nouvelles collaborations qui vont nous permettre d'approfondir la compréhension des mécanismes fondamentaux de croissance des films en vue d'une optimisation du procédé de dépôt, nos films vont être caractérisés par microscopie électronique en transmission (Université Paris 7 et Université de Saragosse en Espagne) et par microscopie confocale (Université Montpellier 2).

Enfin, en termes de valorisation, des échanges ont débuté avec la société industrielle française ANNEALSYS qui a manifesté sa volonté d'implémenter nos sources micro-décharges dans ses réacteurs commerciaux de dépôt PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma).

Bibliographie

- [1] C. Lazzaroni, P. Chabert, A. Rousseau, and N. Sadeghi. *Eur. Phys. J. D*, 60 :555–563, 2010. 5, 6, 9, 14, 49
- [2] C. Lazzaroni and P. Chabert. *J. App. Phys.*, 111 :053305, 2012. 5, 6, 9, 14
- [3] Y. Kawai, S. Chen, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano, H. Kondo, M. Hiramatsu, H. Kano, K. Yamakawa, S. Den, and M.Hori. *Phys. Status Solodi*, 8 :2089, 2011. 6, 21
- [4] M. Nic, J. Jirat, and B. Kosata. *Bond Disscoiation Energy (IUPAC, Oxford, U.K)*, (online edition), 2006. 6, 21
- [5] J.L. Delcroix and A. Bers. *Physique des plasmas Tome 1*. 1994. 6, 37
- [6] Y.P. Raizer. *Gas discharge physics*. Springer-Verlag, 1991. 7
- [7] P. Baele. *Etude des sources plasma microonde à structure coaxiale pour la conception amont d'applicateurs à transformateur d'impédance intégré. Influence de la pression, de la géométrie et de la fréquence d'excitation*. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2015. 7, 8
- [8] K. Allegraud. *Décharge à barrière diélectrique de surface : physique et procédé*. Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique, 2009. 7, 8
- [9] J.M. Rax. *Physique des plasmas*. 1994. 8
- [10] D. Mariotti and R.M. Sankaran. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 43 :323001, 2010. 8
- [11] L. Lin and Q. Wang. *Plasma Chem Plasma Process*, 35 :925–962, 2015. 8
- [12] A. Chirokov, A. Gustol, and A. Fridman. *Pure Appl Chem*, 77 :487–495, 2005. 9
- [13] K.H. Schoenbach, A. ElHabachi, W. Shi, and M. Ciocca. *Plasma. Sources. Sci.Technol.*, 6 :468–477, 1997. 9, 12
- [14] T. Belmonte, G. Arnoult, G. Henrion, and T. Gries. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 44 :363001, 2011. 9
- [15] C. Lazzaroni. *Etude théorique et expérimentale d'une micro-décharge à cathode creuse à pression intermédiaire dans l'argon*. Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique, 2011. 10, 51, 52, 53, 54, 59, 61, 91, 103, 114
- [16] X. Aubert. *Etude expérimentale de microplasmas*. Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, 2008. 10, 13, 51, 53, 54, 59

- [17] V. Martin. *Etude de microdécharges comme source de rayonnement ultraviolet intense*. Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, 2012. 10, 11, 15, 102, 103, 107, 108, 109
- [18] F. Gardiol. *Traité d'électricité*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2002. 10
- [19] R. Dussart, L.J. Overzet, P. Lefauchaux, T. Dufour, M. Kulsreshath, M.A. Mandra, T. Tillocher, O. Aubry, S. Dozias, P. Ranson, J.B. Lee, and M. Goeckner. *Eur. Phys. J. D*, 60 :601–608, 2010. 10
- [20] J. Santos Sousa. *Microplasma generation of high fluxes of singlet delta oxygen at atmospheric pressure for biomedical applications*. Thèse en cotutelle de Doctorat, Université Paris-Sud et Université Técnica De Lisboa, 2012. 10, 112
- [21] A.A.H. Mohamed. *Scaling and characterization of direct current glow discharges plasma in atmospheric air*. 2012. 11
- [22] K. H. Schoenbach, M. Moselhy, and W. Shi. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 13 :177–185, 2004. 11
- [23] P. Von-Allmen, S.T. McCain, N.P. Ostrom, B.A. Voyak, J.G. Eden, F. Zenhausern, C. Jensen, and M. Olivier. *Appl. Phys. Lett.*, 82 :2562, 2003. 11
- [24] T. Dufour. *Etude expérimentale et simulation des micro-plasmas générés dans des micro-cathodes creuses*. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2010. 11, 48, 49, 61, 91
- [25] J. P. Boeuf, L.C. Pitchford, and K.H. Schoenbach. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :071501, 2005. 13
- [26] D.L. Rusterholts, D.A. Lacoste, G.D.Stancu, and D.Z. Pai. *J. Appl. Phys.*, 46 :464010, 2013. 14, 87
- [27] M. Gueye. *Caractérisation par infrarouge à transformée de fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES)*. Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2016. 14, 21, 22, 23, 97, 99, 123
- [28] W. Balmain. 1842. 15
- [29] L.F. Dobrzhinetskaya, R. Wirth, J. Yang, I.D. Hutcheon, P.K. Weber, and H.W. Green. *PNAS*, 106(46) :19233–19238, 2009. 15
- [30] P.A. Williams, F. Hatert, M. Pasero, and S. J. Mills. *Mineralogical Magazine*, 77(6) :2695–2709, 2013. 15
- [31] P.B. Mirkarimi, K.F. McCarty, and D. L. Medlin. *Materials Science and Engineering*, 21 :47–100, 1997. 15, 16, 18
- [32] A. Pakdel, Y. Bando, and D. Golberg. *Chem. Soc. Rev.*, 43 :934, 2014. 15, 16, 17
- [33] X.F. Jiang, Q. Weng, X.B. Wang, X. Li, J. Zhang, D. Golberg, and Y. Bando. *Journal of Materials Science and Technology*, 31 :589–598, 2015. 16
- [34] I. Konyashin, J. Bill, and F. Aldinger. *Chemical Vapor Deposition*, 3 :239, 1997. 16, 17
- [35] C.R. Dean, A.F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K.L. Shepard, and J. Hone. *Nature Nanotechnology*, 5 :172, 2010. 17

- [36] J. Sun, C. Lu, Y. Song, Q. Ji, X. Song, Q. Li, Y. Zhang, L. Zhang, J. Kong, and Z. Liu. *Chem. Soc. Rev.*, 2018. 17
- [37] M. Chubarov, H. Perderson, H. Hogberg, S. Filippov, J.A.A. Engelbrecht, J. OConnel, and A. Henry. *Physica B*, 439 :29–34, 2014. 17
- [38] R. Arenal and A. Lopez-Bezanilla. *Wires Comput. Mol. Sci.*, 5 :299–309, 2015. 17
- [39] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. OBrien, R.F. Curl, and R.E.C. Smalley. *Nature*, 318 :2162–163, 1985. 17
- [40] S. Iijima, K.S. Lee, T.K. Lee, and C.M. Yang. *Nature*, 354 :56–58, 1991. 17
- [41] M. Eliaoui. *Caractérisation, modélisation et synthèse de films minces de nitrure de bore (BN) par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)*. Thèse de Doctorat, Université de Metz, 2006. 17
- [42] A.K. Geim and I.V. Grigorieva. *Nature*, 499 :419, 2013. 17, 18
- [43] Q. Weng, X. Wang, X. Wang, Y. Bando, and D. Golberg. *Chem. Soc. Rev.*, 45 :3989, 2016. 17, 18
- [44] S.M. Kim, A. Hsu, X. Jia, S.M. Kim, Y. Shi, M. Dresselhaus, T. Palacios, and J. Kong. *ACS NANO*, 6(10) :8583–8590, 2012. 18, 41
- [45] G. Kim, A.R. Jang, H.Y. Jeong, Z. Lee, D.J. Kang, and H.S. Shin. *Nano. Lett.*, 13 :1834–1839, 2013. 18
- [46] J.H. Park, S.H. Choi, S. Song, W. Yang, S.M. Kim, K.K. Kim, and Y. H. Lee. *Current Applied Physics*, 16 :1229–1235, 2016. 18
- [47] A. Gibb, N. Alem, and A. Zettl. *Phys. Status Solidi*, 250 :2727–2731, 2013. 18
- [48] J.H. Park, J.C. Park, S.J. Yun, H. Kim an D.H. Luong, S.M. Kim, S.H. Choi, W. Yang, J. Kong, K.K. Kim, and Y. H. Lee. *American Chemical Society*, 8 :8520–8528, 2014. 18
- [49] S. Gay, B. Mutel, O. Dessaux, and P. Goumand. *Acad. Sci. Paris*, 325 :149–156, 1997. 18, 19, 20
- [50] K. Zhang, F.L. Yap, K. Li, C.T. Ng, L.J. Li, and K.P. Loh. *Advanced Functional Materials*, 2013. 18, 19, 20
- [51] N.R. Glavin, M.J. Jespersen, M.H. Chek, J. Hu, A.M. Hilton, T.S. Fisher, and A.A. Voevodin. *Thin Solid Films*, 572 :245–250, 2014. 19
- [52] S.M. Kim, A. Hsu, M.H. Park, S.H. Chae, S.J. Yun, J.S. Lee, D.H. Cho, W. Fang, C. Lee, T. Palacios, M. Dresselhaus, K.K. Kim, Y.H. Lee, and J. Kong. *Nature*, 2015. 19
- [53] X. Song, J. Gao, Y. Nie, T. Gao, J. Sun, D. Ma, Q. Li, Y. Chen, C. Jin, A. Bachmatiuk, M. Rummeli, F. Ding, Y. Zhang, and Z. Liu. *Nano. Res.*, 8 :3164–3176, 2015. 19
- [54] L. Wang, B. Wu, L. Jiang, J. Chen, Y. Li, W. Guo, P. Hu, and Y. Liu. *Adv. Mater.*, 25 :4858–4864, 2015. 19

- [55] L. Britnell, R.V. Gorbachev, R. Jalil, B.D. Belle, F. Schedin, A. Mishchenko, T. Georgiou, M.I. Katsnelson, L. Eaves, S.V. Morozov, N.M.R. Peres, J. Leist, A.K. Geim, K.S. Novoselov, and L.A. Ponomarenko. *Science*, 335 :947, 2012. 19
- [56] H. Saitoh and W.A. Yarbrough. *Appl. Phys. Lett.*, 58 :2228–2230, 1991. 20
- [57] N.B. Colthup, L.H. Daly, and S.E. Wiberley. *Introduction to infrared and Raman Spectroscopy*. 1990. 20
- [58] S. Komatsu, Y. Moriyoshi, M. Kasamatsu, and K. Yamada. *J. Appl. Phys.*, 11 :7073–7084, 1991. 20
- [59] B. Mutel. *Plasma froid d’azote : réactivité et application à deux réactions d’intérêt industriel*. Thèse de Doctorat, Université de Lille, 1986. 21
- [60] T. Czerwicz, F. Greer, and D.B. Graves. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 38 :4278–4289, 2005. 22, 98
- [61] K. Gazeli. *Etude expérimentale de micro-plasmas froids à la pression atmosphérique générés par des hautes tensions de formes différentes*. Thèse en cotutelle de Doctorat, Université de Pau et des Pays de L’Adour et Université de Patras, 2015. 22, 38, 39, 98, 100, 102, 103, 112
- [62] M. Tabbal, M. Kazpoulo, T. Chritidis, and S. Isber. *J. Chem. Phys.*, 78 :2131–2133, 2001. 23
- [63] H. R. Griem. *Principle of Plasma spectroscopy*, volume 2. Cambridge Monographs on Plasma Physics, 1997. 36
- [64] H.R. Griem. *Plasma Spectroscopy*. New York McGraw-Hill, 1964. 36
- [65] M. Ickovic, S. Jovicevic, and N. Konjevic. *Spectrochim. Acta B*, 59 :591, 2004. 37
- [66] P. Jaffrenoun. *Etude des propriétés optiques du nitrure de bore hexagonal et des nanotubes de nitrure de bore*. Thèse de Doctorat, Ecole normale supérieure de Cachan, 2008. 41, 42
- [67] A. Soltani. *Croissance de films minces de nitrure de bore hexagonal et cubique par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Caractérisations optiques et électriques*. Thèse de Doctorat, Université de Metz, 2001. 41, 42
- [68] R. Arenal de la Concha. *Synthèse de nanotubes de nitrure de bore : étude de la structure et des propriétés vibrationnelles et électroniques*. Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, 2005. 41, 42
- [69] N. Courdurier. *Contribution à l’épitaxie des nitrures d’aluminium et de bore par dépôt chimique en phase vapeur à haute température*. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2014. 42
- [70] K. Ba, W. Jiang, J. Cheng, J. Bao, N. Xuan, Y. Sun, B. Liu, A. Xie, S. Wu, and Z. Sun. *Scientific Reports*, 7 :45584, 2017. 42
- [71] Y. Qin, F. He, X.X. Jiang, K. Xie, and J.T. Ouyang. *Physics of plasmas*, 21 :073501, 2014. 48, 53, 54, 55

-
- [72] C. Lazzaroni and P. Chabert. *J. Appl. Phys.*, 46 :455203, 2013. 48, 49
- [73] M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg. *Principles of plasma discharges and materials processing*. Wiley, second edition, 2005. 49, 66
- [74] P. Chabert and N. Braithwaite. *Physics of radiofrequency plasmas*. Cambridge University Press, 2011. 49, 66
- [75] C. Lazzaroni and P. Chabert. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 44 :555, 2011. 63, 65, 67
- [76] J. T. Gudmundsson and E. G. Thorsteinsson. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 16 :399, 2007. 65
- [77] C. Lazzaroni, P. Chabert, A. Rousseau, and N. Sadeghi. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 43 :124008, 2010. 64, 65, 66
- [78] C. Lazzaroni and P. Chabert. *J. Appl. Phys.*, 111 :053305, 2012. 65, 66
- [79] M. A. Lieberman. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 24 :025009, 2015. 65
- [80] X. Yuan and L. L. Raja. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 31 :495, 2003. 65
- [81] Y. Sakiyama and D. B. Graves. *J. Appl. Phys.*, 101 :073306, 2007. 65
- [82] A. Bogaerts. *Spectrochim. Acta Part B : Atomic Spectro.*, 64 :126, 2009. 65
- [83] H. W. Ellis, R. Y. Pai, E. W. McDaniel, E. A. Mason, and L. A. Viehland. *At. Data Nucl. Data Tables*, 17 :177, 1976. 66
- [84] I. S. Grigoriev and E. Z. Meilikhov. *Handbook of Physical Quantities*. CRC Press, Boca Raton FL, 2007. 66
- [85] E. G. Thorsteinsson and J. T. Gudmundsson. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 18 :045001, 2009. 66, 67
- [86] J. T. Gudmundsson, T. Kimura, and M. A. Lieberman. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 8 :22, 1999. 67
- [87] N. Courtois. *Etude et caractérisation électrique d'un commutateur de puissance à pseudo-étincelle*. Thèse de Doctorat, Université de Pau, 1996. 76
- [88] J. Bac. *Contribution à l'étude et à la réalisation de commutateurs et de générateurs haute tension transitoires*. Thèse de Doctorat, Université de Pau, 1996. 77
- [89] C. Fahrni. *Principe d'alimentation par convertisseurs multiniveaux à stockage intégré - Application aux accélérateurs de particules*. Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 2008. 79
- [90] R. Diez MEDINA. *Alimentation de puissance d'une lampe excipilexe à décharge à barrière diélectrique, en vue du contrôle du rayonnement*. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2008. 79
- [91] C. Douat. *Etude d'un micro-jet de plasma à pression atmosphérique*. Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, 2014. 79, 80, 112

-
- [92] S.T. Pai and Q. Zhang. *World Scientific, Advanced Series in Electrical and Computer Engineering*, 10 :307, 1995. 81
 - [93] J. R. Roth. *Industrial plasma engineering : Principles*. Institute of Physics Publishing, 1995. 84, 85
 - [94] D. Rankovic, M. Kuzmanovic, S. Mirjana ans S. Palvlovic, M. Stoiljkovic, and J. Savovic. *J. Phys. D : Applied Physics*, 2017. 91
 - [95] *Engineering Book Store*, (online edition), 2019. 91
 - [96] E. Guiberteau. *Modélisation d'une décharge DC pulsée dans l'azote : simulations numériques à l'aide d'un code couplant la dynamique des particules chargées à celle du gaz neutre. Comparaisons avec l'expérience*. Thèse de doctorat, Université de Nancy, 1998. 98
 - [97] M. Simek, S. DeBenedictis, G. Dilecce, V. Babicky, M. Clupek, and P. Sunka. *J. Phys. D : App. Phys.*, 35 :1981, 2002. 98, 100, 103
 - [98] S. Mazzouffre, C. Foissac, P. Supiot, P. Vankan, R. Engeln, D.C. Schram, and N. Sadeghi. *Plasma Sources Sci. Technol*, 10 :457, 2001. 99
 - [99] E. Wagenaars, T. Gans, D. OConnel, and K. Niem. *Plasma Sources Sci. Technol*, 21 :042002, 2012. 99
 - [100] J. Berkowitz, W.A. Chupka, and G.B. Kistiakowsky. *J. Chem. Phys.*, 25 :457, 1956. 99
 - [101] A. Salmon, N.A. Popov, G.D. Stancu, and C.O. Laux. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 51 :314001, 2018. 99
 - [102] J. Vorac, P. Synek, L. Potocnakova, and J. Hnilica and V. Kudrle. *Plasma Sources Sci. Technol*, 26(2) :025010, 2017. 100
 - [103] J. Vorac, P. Synek, V. Prochazka, and T. Hoder. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 50(29) :294002, 2017. 100
 - [104] A. Abahazem. *Etudes expérimentales des décharges couronne pour la dépollution des gaz*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009. 100
 - [105] C. O. Laux, T. G. Spence, C. H. Kruger, and R. N. Zare. *Plasma Source Sci. Technol.*, 12 :125, 2003. 100
 - [106] C.O. Laux, L. Pierrot, and R.J. Gessman. *Chem. Phys*, 46 :398, 2012. 100
 - [107] Q. Li, X.M. Zhu, J.T. Li, and Y.K. Pu. *J. App. Phys.*, 107 :043304, 2010. 100, 108
 - [108] R.P. Cardoso, T. Belmonte, P. Keravec, F. Kosior, and G. Henrion. *J. Phys. D : App. Phys.*, 40 :1394, 2007. 102
 - [109] L. Xu, N. Sadeghi, V.M. Donnelly, and D.J. Economou. *J. App. Phys.*, 101 :013304, 2007. 103, 104, 110
 - [110] P.J. Bruggeman, N. Sadeghi, C. Schram, and V. Linss. *Plasma. Sources Sci. Technol.*, 23 :023001, 2014. 103

-
- [111] Q. Wang, F. Doll, V.M. Donnelly, D.J. Economou, N. Sadeghi, and G.F. Franz. *J. Phys. D : App. Phys.*, 40 :4202, 2007. 103, 108, 109
- [112] F.U. Khan, N.U. Rehman, D. Naseer, M.Y. Naz, N.A.D. Khattak, and M. Zakaullah. *Spectroscopy Letters*, 44 :194–202, 2011. 103
- [113] M. Kushner. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 38 :1633, 2005. 104, 110
- [114] K. Yambe, S. Muraoka, T. Nihei, and S. Abe. *Phys. Plasmas*, 24 :194, 2017. 105
- [115] A. Kais, J. Lo, L. Therese, and P. Guillot. *Phys. Plasmas*, 25 :013504, 2018. 105
- [116] L.M. Isola, B.J. Gomez, and V. Guerra. *J. Phys. D :Appl. Phys.*, 43 :015202, 2010. 105
- [117] A. Mustapha. *Contribution à l'étude d'un réacteur plasma en post-décharge azote-hydrogène appliqué à la stérilisation*. Université d'Oran Mohamed Boudiaf, 2013. 106
- [118] C. Foissac. *Diagnostics spectroscopiques des plasmas froids dans l'azote et le mélange azote-hydrogène en écoulement. Etude de faisabilité d'un procédé de nitruration d'un verre de phosphate*. Thèse de Doctorat, Université de Lille, 2000. 106, 121
- [119] V. Martin, G. Bauville, N. Sadeghi, and V. Puech. *J. Phys. D : App. Phys.*, 44 :435203, 2011. 108, 109
- [120] L. Delair. *Caractérisation de sources plasmas dédiées à la simulation de rentrées atmosphériques et au traitement de polluants : arc soufflé basse pression et décharge glissante atmosphérique*. Thèse de doctorat, Université de la Rouen, 2004. 121
- [121] B. Rouffet. *Etude d'un réacteur de post-décharge d'azote en flux dédié à la décontamination de l'instrumentation médicale. Application à la détermination des probabilités de recombinaison hétérogène de l'azote atomique*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008. 121
- [122] M. Folleto. *Les micro-jets de plasma à pression atmosphérique et température ambiante*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2015. 121
- [123] S.Y. Bae, H.W. Seo, J. Park, Y.S. Choi, J.C. Park, and S.Y. Lee. *Chem. Phys. Lett.*, 5-6 :374, 2003. 127
- [124] Y.J. Cho, A. Summerfield, A. Davies, T.S. Cheng, E.F. Smith, C.J. Mellor, A.N. Khlobystov, C.T. Foxon, L. Eaves, P.H. Beton, and S.V. Novikov. *Scientific Reports*, - :34474, 2016. 127
- [125] H.X. Jiang and J.Y. Lin. *Semiconductor Science and Technology*, 29 :084003, 2014. 127
- [126] J. Verbeeck, S.V. Aert, and G. Berton. *Elsevier*, 106 :976–980, 2006. 127
- [127] L. Jiang, N. Xiao, B. Wang, E. Grustan-Gutierrez, X. Jing, and P. Babor. *Nano Research*, 10 :2046–2055, 2017. 128

Experimental characterization of a ns-pulsed micro-hollow cathode discharge (MHCD) array in a N₂/Ar mixture

S Kasri¹, L William¹, X Aubert¹ , G Lombardi¹, A Tallaire¹, J Achard¹, C Lazzaroni^{1,3} , G Bauville², M Fleury², K Gazeli² , S Pasquiers²  and J Santos Sousa^{2,3} 

¹ LSPM, CNRS, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, 93430 Villetaneuse, France

² LPGP, CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France

E-mail: claudia.lazzaroni@lspm.cnrs.fr and joao.santos-sousa@u-psud.fr

Received 17 August 2018, revised 13 December 2018

Accepted for publication 21 January 2019

Published 8 March 2019



Abstract

An array of seven micro-hollow cathode discharges (MHCDs) operating in a N₂/Ar mixture and ignited by a nanosecond pulsed high voltage is experimentally characterized in this work. Compared to other non-equilibrium discharges, high electron densities can be obtained with this type of microdischarge, and, thus, a high dissociation degree of the molecules is expected to be achieved. This is particularly suited for nitride deposition, which is the targeted application of this work, given that the atomic nitrogen density is a key parameter for this deposition process. The electrical diagnostics reveal that the energy deposited in the plasma during one voltage pulse increases with the Ar fraction in the gas mixture and the voltage pulse repetition frequency. A small effect of the repetition frequency is observed on the voltage and current characteristics of the discharge, while a significant increase in the amplitude of these two electrical parameters is observed with increasing Ar admixture. Consequently, a higher electron density is expected with increasing Ar fraction in the gas mixture and repetition frequency. Time-integrated optical emission spectroscopy is carried out to identify the excited emissive species in the plasma and to determine the time-averaged vibrational and rotational temperatures. For a discharge operating in pure N₂, at a repetition frequency of 40 kHz, the time-averaged rotational temperature is found to be 390 K ± 40 K and the time-averaged vibrational temperature is 3580 K ± 200 K, revealing the non-equilibrium nature of the discharge. Both temperatures increase with the Ar fraction in the N₂/Ar mixture, while they are almost independent of the repetition frequency. Finally, the different phases of the spatio-temporal evolution of the discharge are mapped using space-time resolved ICCD images. The spatial evolution of the discharge between two consecutive voltage pulses can be decomposed in four phases, corresponding to the different stages of the temporal evolution of the discharge voltage.

Keywords: optical emission spectroscopy, rotational and vibrational temperatures, N₂/Ar discharge, electrical diagnostics, fast imaging, microplasmas

1. Introduction

Microplasmas have attracted growing attention in recent years due to their applications in various fields, such as surface treatment [1, 2], sterilization [3, 4], lighting [5–7], micro-

propulsion [8] and nanomaterial synthesis (such as carbon nanotubes [9] and silicon nanoparticles or nanocrystals [10]). The advantage of microplasmas lies in the fact that they can be generated at high pressure (up to atmospheric) using very low injected power (~1 W) compared to other non-thermal plasmas (~200 W [11]). Microplasmas are stable discharges with power densities as high as, or even exceeding in some

³ The authors to whom any correspondence should be addressed

cases, 100 kW cm^{-3} [12]. The so-called micro-hollow cathode discharge (MHCD) is a type of microplasma source, in which a hole of several hundred micrometers in diameter is drilled through an electrode-dielectric-electrode sandwich structure. This design was firstly introduced by Schoenbach *et al* in the mid-1990s [13, 14]. MHCDs appear to be ideal sources of atomic species given the production of high electron densities (up to 10^{16} cm^{-3}) compared to other non-equilibrium discharges [15, 16]. Due to this characteristic, a strong dissociation degree of precursors is expected to be achieved. This is particularly suited for nitride deposition, for which the elevated bond energy of the molecular nitrogen (9.5 eV) is still a limiting factor in the growth of high quality materials at significant growth rates (i.e. few $\mu\text{m/h}$) and relatively low processing temperatures ($<800^\circ\text{C}$) [17]. To increase the deposition area, several MHCDs can be arranged in parallel, in an array. Devices with large arrays of MHCDs have been developed since the mid-2000s for light source applications, such as excimer lamps or flat panel displays [18], using rare gases [19, 20] or rare gas-halogen mixtures [21]. Microdischarge arrays are prone to thermal instability followed by the glow-to-arc transition at high current density. To overcome this problem, several options are possible: (i) using individual ballast resistances [22], (ii) limiting the cathode surface [23], or (iii) pulsing the discharge at high repetition frequency [24]. The latter is performed in the present study, where the discharge is ignited by applying nanosecond high-voltage pulses (several hundred to a few thousands volts).

Based on the above-mentioned concept, a seven-MHCD array operated in different N_2/Ar mixtures and driven with a pulsed voltage is experimentally studied in the present work. The experiments focus on the systematic electrical (discharge voltage and current, and energy deposited into the plasma) and optical (wavelength-integrated and wavelength-resolved time-integrated UV-NIR emission) characterization of the microplasma. This is achieved by varying (i) the Ar percentage in the N_2/Ar mixture from 0% (i.e. pure nitrogen discharge) to 100% (i.e. pure argon discharge), while maintaining a constant total gas flow rate of 260 sccm, and (ii) the repetition frequency of the pulsed voltage from 10 kHz to 40 kHz, the frequency range of reliable and reproducible operation of the device. Furthermore, the possibility of producing excited atomic nitrogen is examined by means of space and time integrated optical emission spectroscopy (OES). This purely experimental work is useful for a better understanding of the physics of ns-pulsed MHCDs operating in pure N_2 or N_2/Ar gas mixtures, which have so far been poorly investigated, and for evaluating their use for nitride deposition. Regarding the latter issue, the results obtained provide indirect evidence of atomic nitrogen production, which is essential for nitride deposition.

The experimental setup is described in section 2. Section 3.1 is devoted to the electrical characterization of the discharge, while its optical characterization is given in section 3.2.

2. Experimental setup

The microplasma reactor as well as the different diagnostics are illustrated in figure 1(a). The reactor is composed of two chambers, and the microplasma array is located at the junction between them. The 5 cm in diameter circular array (see figure 1(b)) consists of an anode-dielectric-cathode sandwich, through which seven holes of $400 \mu\text{m}$ in diameter are drilled. The center-to-center distance between two adjacent holes is 1.6 mm. The $100 \mu\text{m}$ thick electrodes are made of molybdenum and they are separated by an alumina dielectric foil ($750 \mu\text{m}$ thick). The higher-pressure chamber (chamber 1 in figure 1(a)) favors the production of high density plasmas, and, consequently, the nitrogen dissociation. The lower-pressure chamber (chamber 2 in figure 1(a)) limits the nitrogen recombination. The pressure in chamber 1 is set to 50 mbar and in chamber 2 to 1 mbar. To accurately control the pressure difference between the two chambers, a separate rotary vane pump is used for each chamber. The operating gas (N_2 or N_2/Ar) is injected in chamber 1, and the total gas flow is kept constant at 260 sccm. A side-on picture of the discharge in chamber 2 (10 s of exposure time) is shown in figure 1(c). A long axial expansion of the plasma (8 cm in length) is observed, originating in the seven-MHCD array and propagating into the lower-pressure chamber.

The discharge is ignited by applying nanosecond high-voltage pulses (several hundreds to a few thousands volts) to the cathode (located in chamber 1), while the anode (located in chamber 2) is connected to the ground potential of the circuit. The high-voltage pulses are produced by a homemade power supply, driven by a DC low-voltage power supply (TDK-Lambda, 0–300 V, 10 A) and triggered by the transistor transistor logic (TTL) output (5 V, 500 ns, 50Ω) of a pulse generator (Stanford DG 535). The width of the applied high-voltage pulse is fixed at 250 ns (allowing the stable operation of the seven-MHCD array), but its amplitude and repetition frequency can be varied by regulating the DC low-voltage power supply and the function generator, respectively. In this study, the amplitude of the voltage provided by the DC low-voltage power supply is kept constant at 54 V, while the voltage pulse repetition frequency is varied between 10 and 40 kHz. This allows the seven holes to be ignited in the wide range of gas mixtures and voltage pulse repetition frequencies considered in this study. Wide-bandwidth passive high-voltage (Teledyne LeCroy PHV 4002, 40 kV, 1000:1 attenuation, 100 MHz bandwidth, 3.5 ns rise time, connected to the cathode) and current (Magnetlab CT-C5.0, 2.5 V/A output at 50Ω , 4800 Hz–400 MHz, 0.875 ns rise time, connected to the anode) probes are used to accurately measure the discharge voltage and current, respectively. The signals are recorded simultaneously in a 1 GHz bandwidth digital oscilloscope (Lecroy HDO6104, 10 GS/s).

To perform OES, a wideband optical fiber connected to a high-resolution spectrometer is placed in front of the lower-pressure chamber (16 cm away from the MHCD array, see figure 1(a)) without using any lens. The spectrometer (Princeton Instruments Acton SP2750) has a focal length of 750 mm and a 1200g/mm grating blazed at 750 nm (optimal

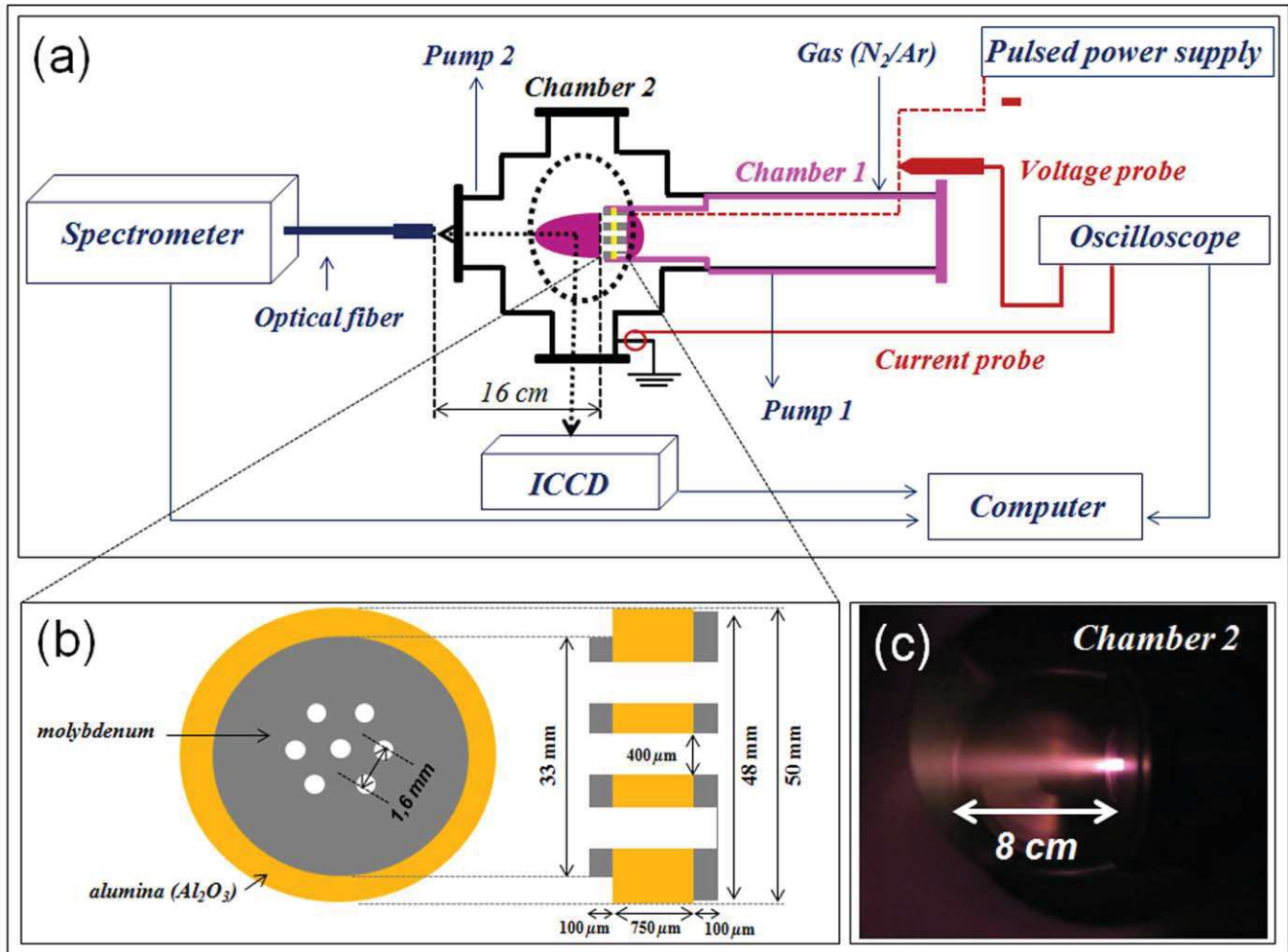


Figure 1. (a) A schematic of the experimental setup, showing the microplasma reactor and the different applied diagnostics; (b) the structure of the seven-MHCD array (front view and cross-section); and (c) a side-on picture of the discharge in chamber 2 (lower pressure) recorded with an exposure time of 10 s.

wavelength resolution of 0.023 nm at 435 nm, according to the manufacturer), and is equipped with an ICCD camera (Princeton Instruments PI-MAX3, 1024×256 pixels, pixel size $26 \mu m$, spectral range 140–900 nm). Typically, the wavelength resolution of the spectrometer is limited by the size of the pixel of the ICCD camera ($26 \mu m$). Usually, optimal resolution is obtained when using an entrance slit width (ESW) that is twice the pixel size of the ICCD camera. In fact, reducing the ESW further does not improve the resolution but rather significantly reduces the signal-to-noise (S/N) ratio of the spectra. This was double-checked in this study by using a conventional Hg/Ar-Ne spectral lamp. The effect of the ESW on the full width at half-maximum (FWHM) of different atomic lines (e.g. Ne I at 667.8 nm) was studied. The results obtained confirm that the minimum FWHM of a given line is ~ 0.05 nm, obtained for $ESW = 50 \mu m$ (i.e. $\sim 2 \times$ [pixel size]) or lower. However, the FWHM increases significantly for $ESW > 50 \mu m$. In this work, two different ESWs are used: $50 \mu m$ to obtain high-resolution ro-vibrational spectra, and $200 \mu m$ to record wide spectra for species identification in the UV-NIR range. The whole optical system (i.e. optical fiber, spectrometer, ICCD

camera and window of chamber 2) was properly calibrated in terms of wavelength and relative irradiance using adequate standard calibration lamps. All spectra presented in this paper are integrated in time over 20 s.

To study the spatio-temporal evolution of the discharge's emission in the lower-pressure chamber, another ICCD camera (with the same characteristics as that of the spectrometer) equipped with a visible lens (Nikon macro focal length 60 mm with maximum aperture f/2.8 and minimum aperture f/32, spectral range 300–800 nm) is placed perpendicularly (side-on, see figure 1(a)) to the reactor. For the sake of synchronization, the ICCD camera is also triggered by the same TTL output of the pulse generator used to trigger the high-voltage power supply.

3. Results and discussion

3.1. Electrical diagnostics

3.1.1. Electrical characterization of the discharge operated in pure N_2 . The current measured with the current probe placed on the anode side, I_m , does not represent the real discharge

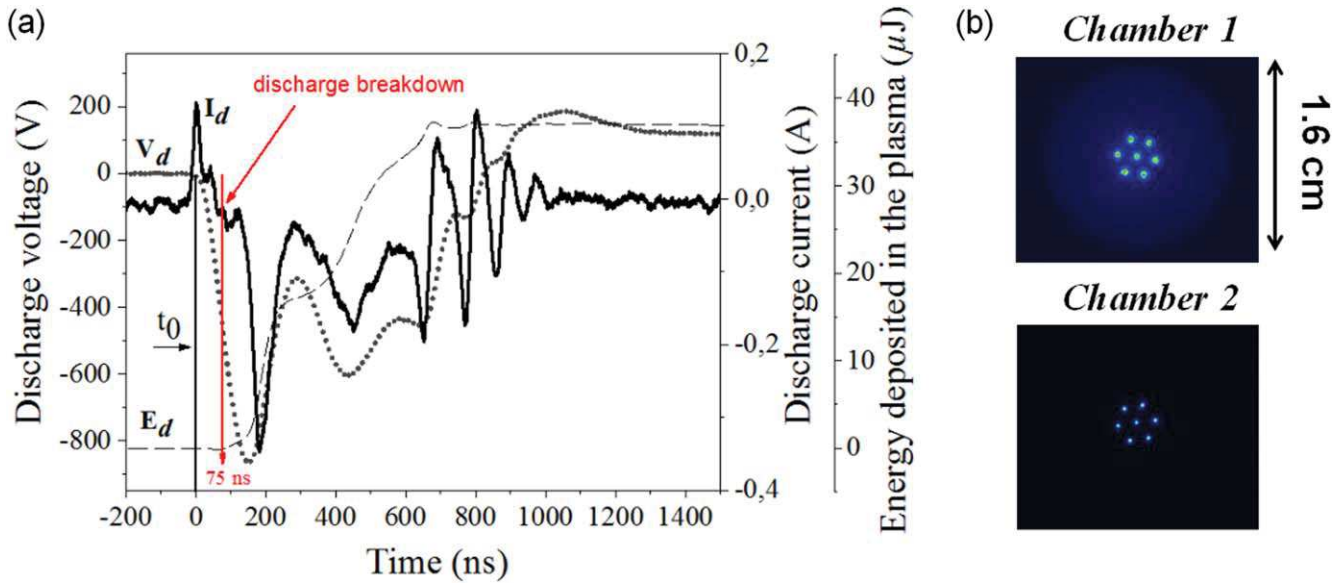


Figure 2. (a) Temporal evolution of the discharge voltage (V_d , dotted line) and current (I_d , solid black line), and of the energy deposited in the plasma (E_d , dashed line). The seven-MHCD array operates in pure N_2 at a repetition frequency of 10 kHz. (b) Images of the MHCD array (emission integrated during 1 ms) taken from the cathode side (top, chamber 1) and from the anode side (bottom, chamber 2), for the same experimental conditions.

current, I_d , but the sum of the latter with the capacitive current, I_c , which corresponds to the charge of the capacitance of the MHCD sandwich. Therefore, I_d is given by the following formula:

$$I_d = I_m - I_c = I_m - C \frac{dV_d}{dt} \quad (1)$$

where C is the equivalent capacitance of the MHCD sandwich (150 pF in our case; the procedure used to determine this capacitance is described in [25]), and V_d is the discharge voltage measured by means of the high-voltage probe placed on the cathode side (see figure 1(a)).

A representative example of the temporal evolution of the discharge voltage and current is presented in figure 2(a) (the discharge is produced in pure N_2 at a repetition frequency of 10 kHz). The origin of time (t_0) corresponds to the leading edge of the discharge voltage. The ignition of the discharge (i.e. appearance of the plasma emission as recorded by the ICCD while using an exposure time of 5 ns) occurs at $t = t_0 + 75$ ns, slightly before the voltage and the current maximum values (see the solid vertical red line in figure 2(a)). The maximum amplitude of the voltage is -870 V, reached at $t = t_0 + 150$ ns. The peak value of the discharge current (-0.34 A) is reached 34 ns later. Characteristic images of the seven-MHCD array are shown in figure 2(b) for the same experimental conditions and an exposure time of 1 ms. The upper frame is taken from the cathode side (chamber 1 in figure 1(a)), while the lower frame is taken from the anode side (chamber 2 in figure 1(a)). The high repetition frequency pulsed excitation allows for the simultaneous ignition of the seven microdischarges, which are stable and homogeneous. The simultaneous ignition of the seven microdischarges has been verified by performing ICCD imaging with an exposure time of 5 ns. A higher emission intensity is observed from the

higher-pressure side (cathode), where a circular cathodic expansion of 1.6 cm in diameter is established. This can be explained by the generation, in the higher-pressure chamber, of a high electron density (ranging between 10^{13} cm^{-3} and 10^{16} cm^{-3} [15, 16, 26–28]) compared to that of other non-equilibrium discharges, thus favoring the species excitation and, therefore, radiative emission. It has to be noted that this circular cathodic expansion is usually observed in MHCDs (see for example [29] and [30]).

The temporal evolution of the energy deposited in the plasma is also plotted in figure 2(a) (E_d , dashed line). It is calculated using the recorded applied voltage and discharge current waveforms, according to the following formula:

$$E_d = \int V_d(t) \times I_d(t) dt \quad (2)$$

For the signals of figure 2(a), formula (2) gives an E_d value of $37 \mu\text{J}$ at the end of the voltage pulse.

3.1.2. Effect of the repetition frequency and the Ar fraction in the gas mixture on the electrical properties of the discharge.

The effect on the discharge electrical properties of the voltage pulse repetition frequency and the Ar percentage in the N_2/Ar mixture is presented and discussed in this section. The evolution of E_d per voltage pulse as a function of the voltage pulse repetition frequency is shown in figure 3(c) for a discharge generated in pure N_2 . An increase in the energy deposited in the plasma is observed with increasing repetition frequency; it increases from $45 \pm 6 \mu\text{J}$ at 10 kHz to $82 \pm 8 \mu\text{J}$ at 40 kHz. This results from the increase in the discharge current obtained with increasing voltage pulse repetition frequency (see figure 3(b)), given that the variation of the discharge voltage is almost null (see figure 3(a)). This can be explained by memory effects leading to a more conductive medium (and, thus, to a higher discharge current),

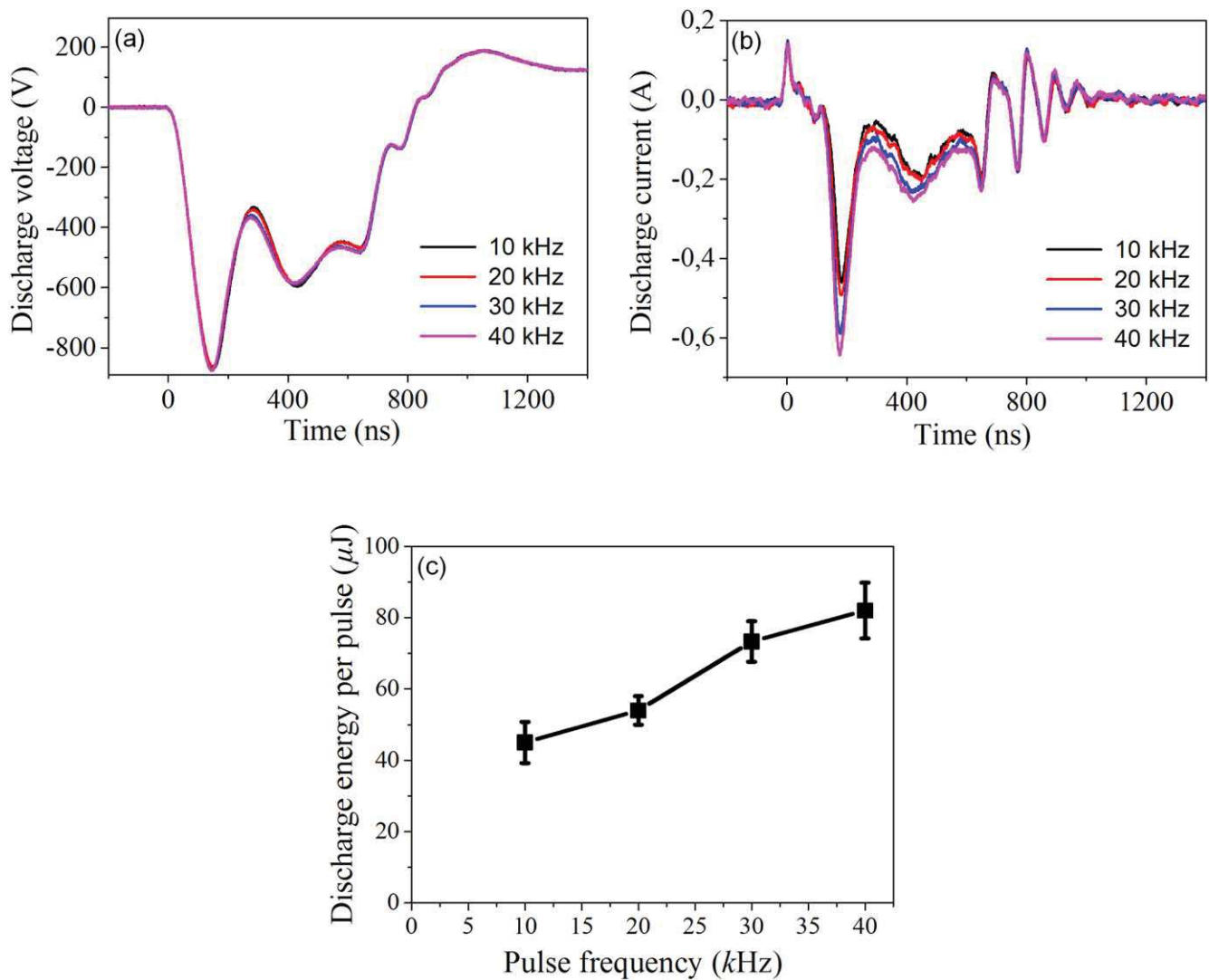


Figure 3. Temporal evolution of (a) the discharge voltage and (b) the discharge current, for different voltage pulse repetition frequencies. (c) Variation of the energy deposited in the plasma per voltage pulse as a function of the voltage pulse repetition frequency. The seven-MHCD array operates in pure N_2 . Similar tendencies are observed for the other gas mixtures considered in this study (not shown herein).

as a higher residual electron density remains in the gas gap between two consecutive discharges at greater repetition frequency [31]. It has to be noted that the observed effects of the repetition frequency on E_d per voltage pulse are quite similar for all the N_2/Ar mixtures studied in this work (not shown in figure 3).

The evolution of the energy deposited in the plasma per voltage pulse as a function of the Ar percentage in the N_2/Ar mixture is shown in figure 4(c) for a voltage pulse repetition frequency of 10 kHz. A linear increase of E_d per voltage pulse is revealed when the Ar fraction in the mixture rises from 0 to 80%, and, then, a saturation around 300 μJ is reached for a greater Ar fraction. The effect of the Ar admixture on the E_d per voltage pulse is much more significant (eight-times increase) than that of the voltage pulse repetition frequency (twofold increase)—compare figures 3(c) and 4(c). This is related to the increase in the discharge current with the Ar fraction in the N_2/Ar mixture, as shown in figure 4(b) (temporal evolution of the discharge current for different gas

mixtures). The increase in the discharge current with the Ar fraction in the N_2/Ar mixture (at constant amplitude of the DC voltage, set to 54 V) is remarkable, inducing the observed increase of the E_d per voltage pulse, the variation of the discharge voltage being weaker (see figure 4(a)). The decrease in the discharge current when more N_2 is added into the gas mixture is related to the increase in the number of loss channels of electrons with nitrogen species compared to a pure argon discharge. Given the evolution of the energy deposited in the plasma over a voltage pulse versus the voltage pulse repetition frequency (figure 3(c)) and the Ar fraction in the N_2/Ar mixture (figure 4(c)), only a small increase in the electron density is expected with increasing voltage pulse repetition frequency, while the effect of increasing the Ar fraction in the gas mixture should be much more significant. To study the effect of these parameters on N_2 dissociation in the MHCD array, we performed space-and-time integrated OES as described in the following section.

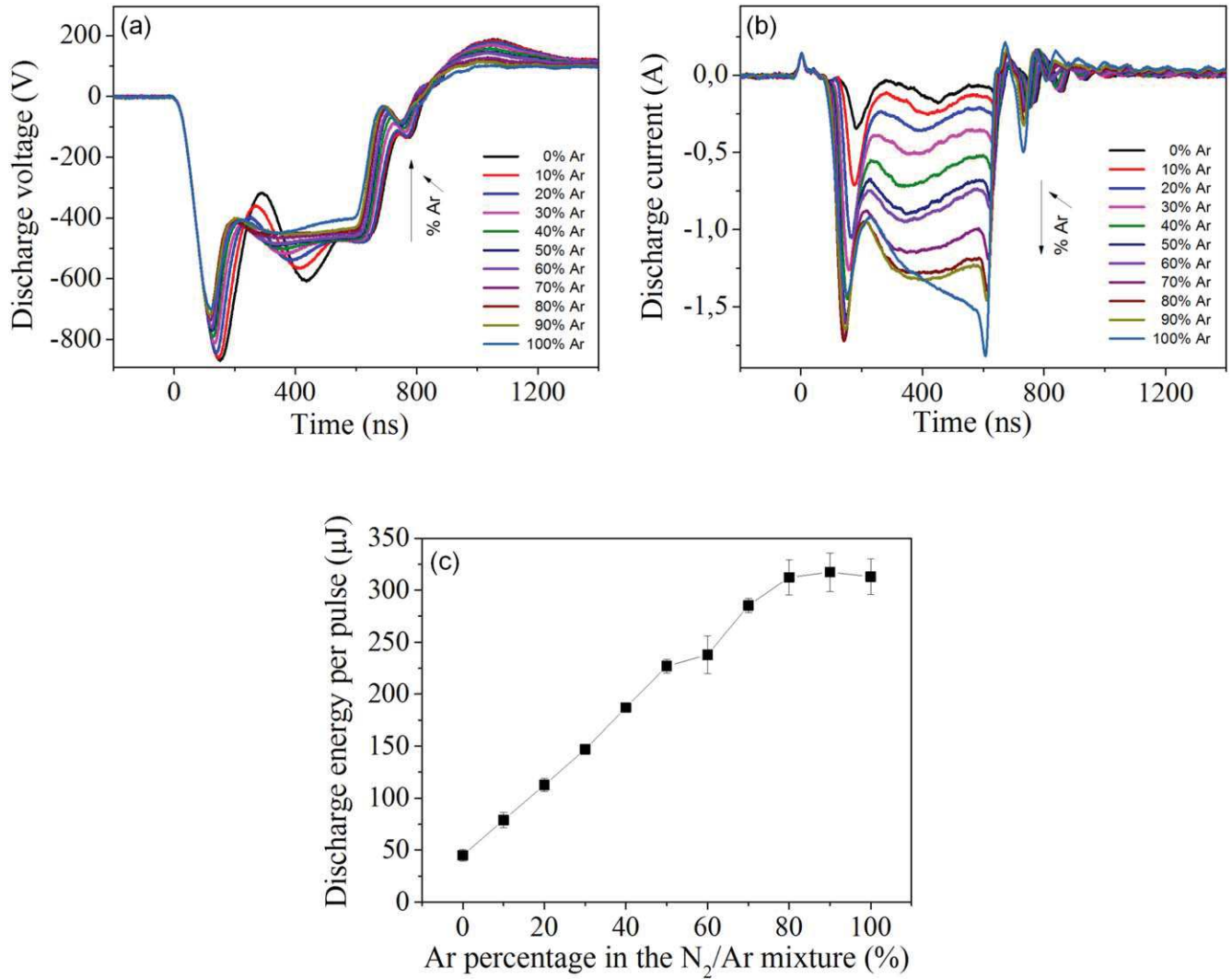


Figure 4. Temporal evolution of (a) the discharge voltage and (b) the discharge current, for different N₂/Ar mixtures. (c) Variation of the energy deposited in the plasma per voltage pulse as a function of the Ar percentage in the N₂/Ar mixture. The voltage pulse repetition frequency is fixed at 10 kHz. Similar tendencies are observed for the other frequencies considered in this study (not shown herein).

3.2. Optical diagnostics

3.2.1. Optical emission spectroscopy

3.2.1.1. Wide emission spectrum: identification of emissive species and effect of the repetition frequency and the Ar fraction in the gas mixture. Two characteristic time-averaged wide emission spectra (UV-NIR spectral region: 300–800 nm) originating from the discharge operating at a fixed voltage pulse repetition frequency of 40 kHz in pure N₂ (blue dots) and in a gas mixture of 20% N₂–80% Ar (red line) are shown in figure 5(a). In pure N₂, emissions of the second positive system N₂ (N₂(SPS), C³Π_u → B³Π_g) are clearly visible in the spectral region 300–400 nm. Moreover, the first positive system N₂ (N₂(FPS), B³Π_g → A³Σ_u⁺) is also detected in the region 550–800 nm (see the characteristic spectrum in figure 5(b)), although with much lower emission intensity. As expected, when Ar is added into the N₂/Ar mixture and, thus, the N₂ fraction decreases, the emission intensity of the second positive system of N₂ decreases significantly and two Ar I atomic lines arise at 751.46 and 763.51 nm (see

figure 5(a), red spectrum). Moreover, the emission of the first positive system of N₂ increases up to 50% N₂–50% Ar, and, then, decreases for higher Ar percentages in the N₂/Ar mixture. Note that in both cases (pure N₂ or different N₂/Ar mixtures) neither the emission of the excited atomic nitrogen nor the emission of the first negative system N₂⁺ (N₂(FNS), B²Σ_u⁺ → X²Σ_g⁺) are observed. However, this does not mean that the atomic nitrogen in the ground state is not produced with the present MHCD reactor. This could be verified by combining quantitative electron and ground-state atomic nitrogen density measurements through OES (electron density can be determined via the Stark broadening of the atomic hydrogen lines [15, 32]) and two photon absorption laser induced fluorescence (TALIF [33]) experiments, respectively. This is a challenging task given the small dimensions of the microplasma device, and work is still in progress towards this direction. The fact that the emission of the atomic nitrogen in the excited state is not observed in our experiments might be due to either (i) a three-body recombination forming vibrationally excited nitrogen

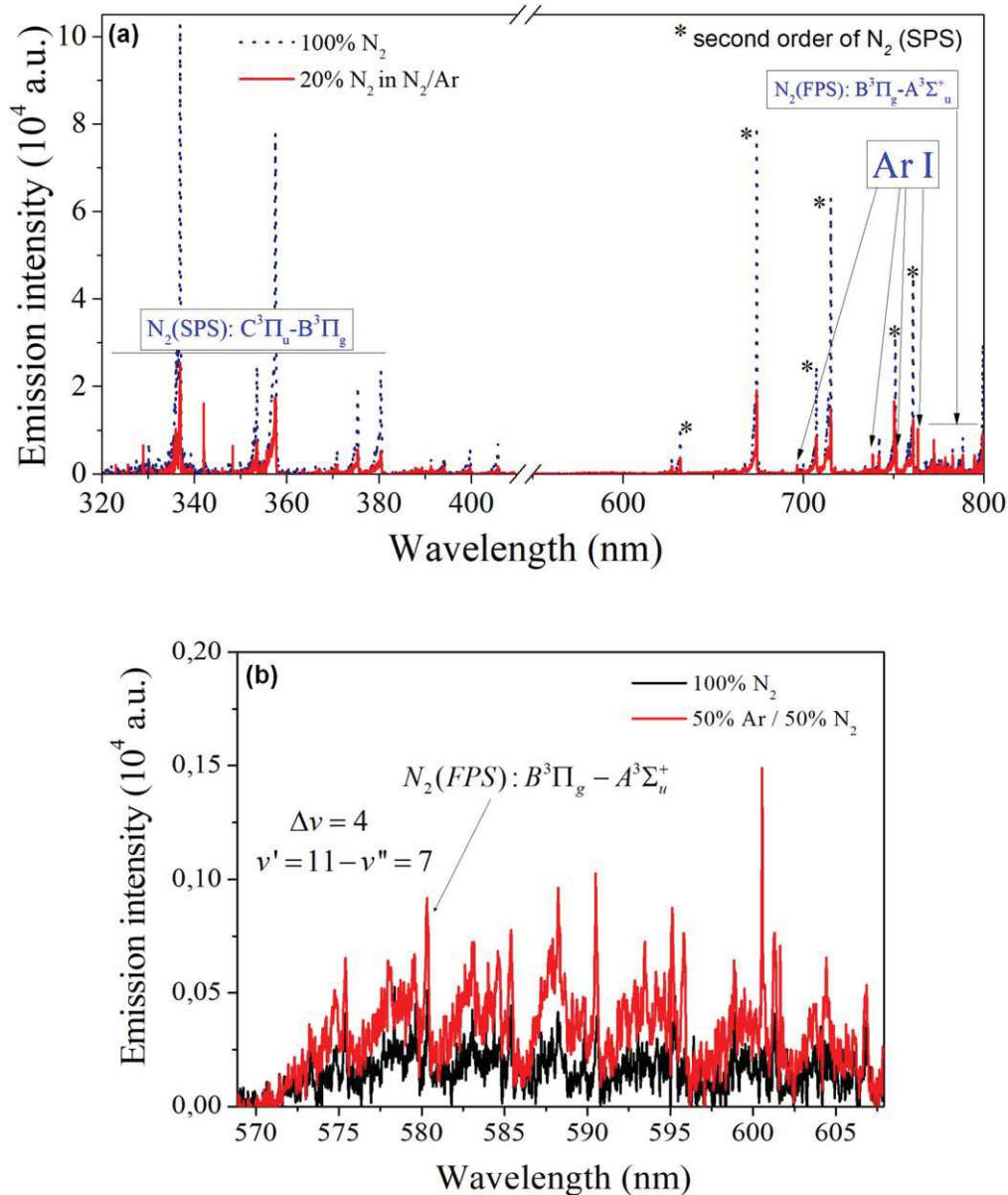


Figure 5. (a) A time-averaged wide emission spectrum originating from the seven-MHCD array, showing the intensities of radiative excited species in the spectral region 300–800 nm (UV-NIR spectral range). The seven-MHCD array operates at a fixed voltage pulse repetition frequency of 40 kHz in pure N₂ (blue dots) and in a gas mixture of 20% N₂–80% Ar (red line); (b) a zoom of the spectral region 570–610 nm, revealing the emission bands of the N₂(FPS) (particularly the $v' = 11 - v'' = 7$ transition following three-body recombination of N(⁴S)) in pure N₂ (black line) and in a gas mixture of 50% N₂–50% Ar (red line). The integration time is 20 s.

molecules (i.e. N₂(FPS) at 580.4 nm, which is actually detected in the emission spectrum of the discharge in our case, see figure 5(b)) [34], or (ii) a diffusion towards the walls forming ground-state molecular nitrogen (N₂(X)) [35]. It is important to note that the emission of the N₂(FPS) at 580.4 nm ($v' = 11 - v'' = 7$) is detected in the recorded spectra, even when the S/N ratio of the spectra is small. The presence of this band in the emission spectrum is already a first indication that N(⁴S) is generated in the discharge, as it is demonstrated in [36, 37]. In [37], a reliable method using absolutely calibrated emission spectra of N₂(FPS) at 580.4 nm [38] is used for the measurement of the N₂(B³Π_g, $v = 11$) absolute density following three-body recombination of N(⁴S). The evaluation of N(⁴S) density is possible by

measuring the absolute density of N₂(B³Π_g, $v = 11$), given that its recorded emission intensity is proportional to $[N(^4S)]^2$, as had already been shown in [36]. The S/N ratio of the spectra presented in [37] is much higher than that in our case due to better optical access of the discharge region. Indeed, in our experimental setup, the distance between the optical fiber and the seven-MHCD array is 16 cm (see figure 1). This distance is considerable, and, therefore, the emission signal reaching the optical system is low. For that reason, our spectroscopic measurements have to be performed with relatively long integration times (20 s), which prevent time-resolved spectroscopy, and results in emission intensities averaged over some 10⁵ voltage pulses (and the same number of discharge and post-discharge phases). This limitation is

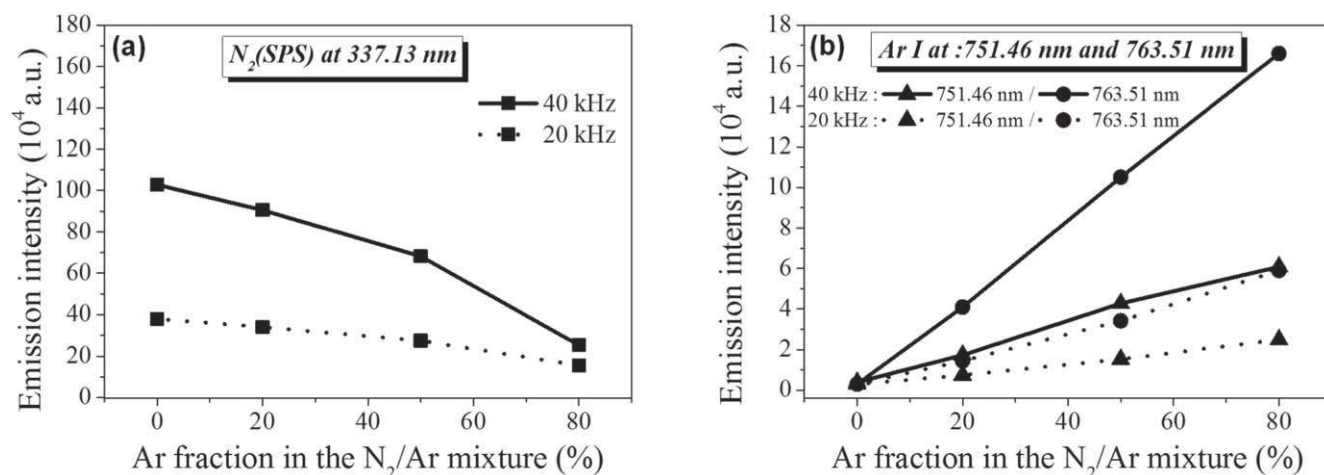


Figure 6. Variation of the time-averaged emission intensity of (a) the N₂(SPS) at 337.13 nm and (b) two argon lines at 751.46 nm and 763.51 nm as a function of the Ar fraction in the N₂/Ar mixture for two different voltage pulse repetition frequencies (20 and 40 kHz). The integration time is 20 s.

imposed by the configuration of our microplasma reactor. The parameters of the ICCD camera (i.e. integration time and number of accumulations) and the ESW of the spectrometer were tuned in an effort to obtain a better N₂(FPS) signal at 580.4 nm. The optimal case corresponds to the results presented in figure 5. The best S/N ratio is obtained for a gas mixture of 50%N₂/50%Ar (see figure 5(b)), while for the other gas mixtures, it is too low to allow for a reliable application of the aforementioned method of quantification of N(⁴S). It should be recalled that an important indicator of the production of atomic nitrogen is the vibrational distribution of the first positive system of N₂. The vibrational distribution of the N₂(B) is sensitive to N+N+M reactions only for higher vibrational levels. To obtain the vibrational distribution of the N₂(FPS) for levels v'=2-12, firstly, the experimental emission spectrum N₂+ (FNS) should be recorded in the wide spectral range between 600 and 800 nm, which is done in the present work (see figure 7(a)). This spectral range is more than sufficient to evidence the influence of N atoms [39]. However, the N(4S) influence on the N₂(FPS) spectra is in our case weak because the spectra of figure 7(a) refer to N₂(FPS) emissions that are integrated over the discharge and post-discharge phases. Furthermore, the spectral region 800–1100 nm cannot be investigated because the transmission of the optical system is practically zeroed above 850 nm. Secondly, appropriate synthetic spectra of N₂(FPS) have to be generated, taking into consideration the different population mechanisms of the N₂(B) state, for comparison, within the region of interest, with those experimentally obtained (see [39]). The generation of such synthetic spectra is, however, not trivial. Nevertheless, the spectroscopic results obtained in this work provide indirect evidence of the production of excited atomic nitrogen in our microplasma reactor, through population of the N₂(FPS) at 580.4 nm.

Concerning the emission of the N₂⁺ at 391.4 nm, its absence in the spectra of figure 5(a) might be due to the following reasons: (i) a significant amount of the energy of the electrons is expected to be lost on the vibrational

excitation of nitrogen molecules (in fact, in our case, various vibrational bands of the N₂(SPS) and the N₂(FPS) are detected and even dominate the wide emission spectra of figure 5(a)), and, thus, direct ionization of the nitrogen molecule is negligible [32, 40], (ii) in the case of a N₂/Ar mixture, the energy of the argon metastables (1s₅ and 1s₃) is not sufficient to induce the Penning ionization mechanism [41, 42]. In fact, the ionization threshold of the N₂⁺(X) state is 15.58 eV, whereas the energies of the argon metastables are equal to 11.5 and 11.7 eV for the 1s₅ and 1s₃ states, respectively [42]. Moreover, an important loss channel for argon metastables is the population of the N₂(C) states through collisions with ground-state nitrogen molecules [43]. In this case, high rotational levels of N₂(C_u³, v'=0) can be very efficiently populated by energy transfer from argon metastable atoms. For the time-integrated spectra, similarly to what is carried out for the N₂(FPS), the parameters of the ICCD camera and the ESW of the spectrometer were also tuned in an effort to detect a possible emission from the N₂⁺(FNS) at 391.4 nm. However, the S/N ratio is very small and the results presented in figure 5 correspond to the best case. Further studies are thus needed to investigate in detail the production of excited nitrogen ions under our experimental operating conditions.

The variation of the time-integrated emission intensity of the N₂(SPS) and two argon lines (at 751.46 nm and 763.51 nm) as a function of the Ar fraction in the N₂/Ar mixture is shown in figure 6 for two different voltage pulse repetition frequencies (20 and 40 kHz). As expected, when Ar is added into the N₂/Ar mixture and, thus, the N₂ fraction decreases, the emission intensity of the N₂(SPS) decreases (over-linearly in our case, see figure 6(a)), and that of the two Ar I atomic lines increases (linearly in our case, see figure 6(b)). Each of these variations of the emission-intensity is greater at higher voltage pulse repetition frequency.

The time-integrated emission bands of the N₂(FPS) in the spectral region 625–785 nm are shown in more detail in figure 7 for different N₂/Ar mixtures (see figure 7(a)) and at

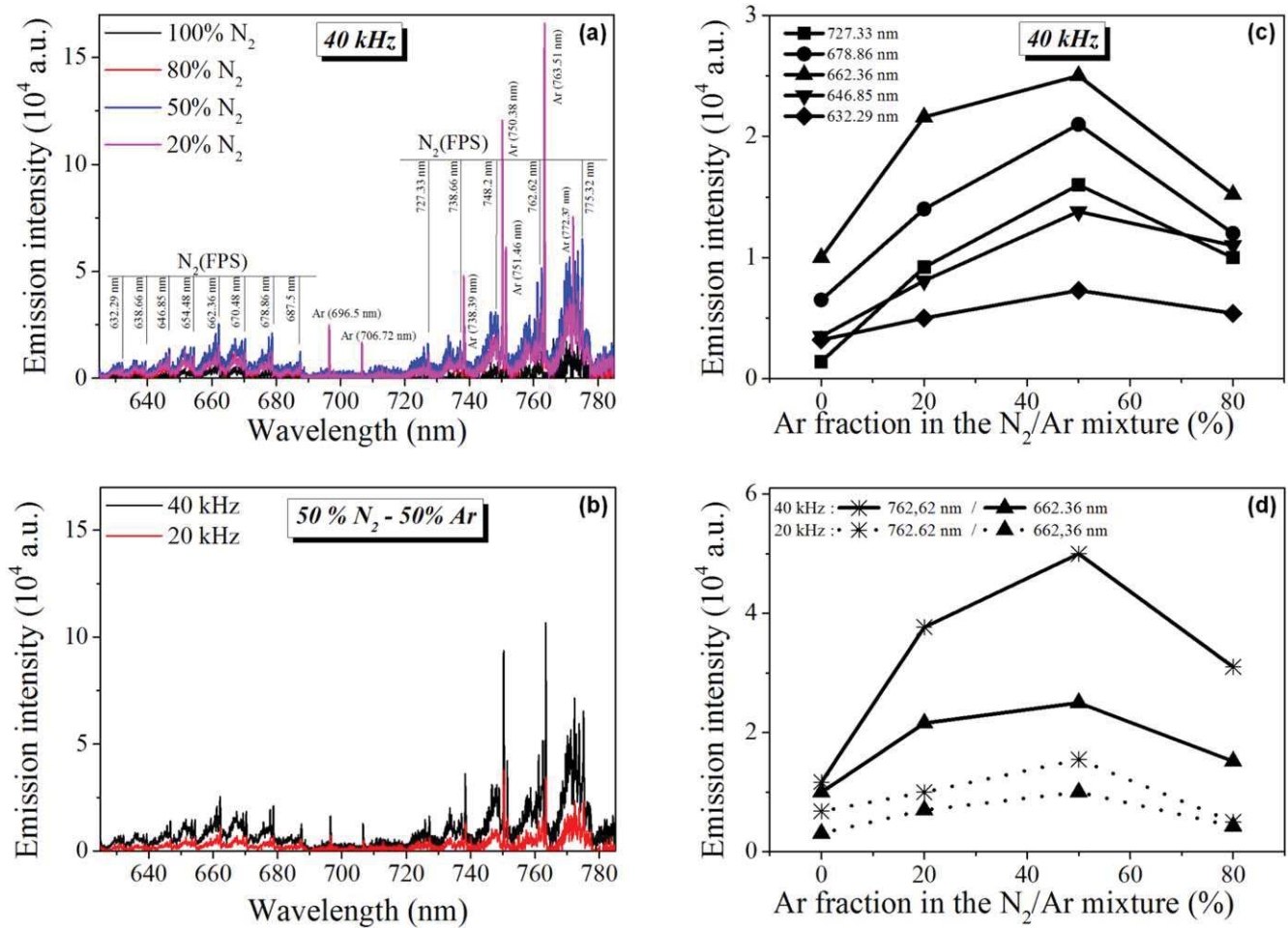


Figure 7. Time-averaged emission spectra originating from the seven-MHCD array obtained with a low-cut filter ($\lambda < 450$ nm), showing the intensities of radiative species in the spectral region 625–785 nm and revealing the emission bands of the $N_2(FPS)$: (a) the seven-MHCD array operates at a fixed voltage pulse repetition frequency of 40 kHz in four different N_2/Ar mixtures, and (b) the seven-MHCD array operates in a gas mixture of 50% N_2 –50% Ar at two different voltage pulse repetition frequencies (20 and 40 kHz). Variation of the time-averaged emission intensity of the $N_2(FPS)$ at different wavelengths as a function of the Ar fraction in the N_2/Ar mixture (c) at a fixed voltage pulse repetition frequency of 40 kHz, and (d) for two different voltage pulse repetition frequencies (20 and 40 kHz). The integration time is 20 s.

different voltage pulse repetition frequencies (see figure 7(b)). The emission intensity of the $N_2(FPS)$ at several wavelengths as a function of the Ar fraction in the N_2/Ar mixture increases up to an admixture of 50% of Ar, decreasing afterwards (see figures 7(c) and (d)). Moreover, this emission is higher at greater voltage pulse repetition frequencies (see figure 7(d)). It should be noted that the data of figures 6 and 7 refer to spectra recorded using a long-pass filter (cut-on wavelength: 450 nm). This is done to eliminate second order spectra of $N_2(SPS)$ and to avoid masking of the $N_2(FPS)$ emission. However, second order spectra were not removed from figure 5 because the second order of $N_2(SPS)$ around 760 nm is used to determine the ro-vibrational temperatures presented in the next section.

3.2.1.2. Rotational and vibrational temperatures. The rotational and vibrational temperatures are determined using time-integrated emission from ro-vibrational bands of the $N_2(SPS)$. Note that this is the only strong emission detected

under our experimental conditions. As previously mentioned, time-resolved experiments are not possible in our experimental conditions (e.g. low pressure (1 mbar), considerable distance between the optical fiber and the microplasma device (16 cm)), as it would result in an extremely low S/N ratio of the emission signal reaching the optical system. Time-resolved emission spectroscopy would offer a better understanding of the physics of the discharge, namely insight into the production mechanisms and the temporal evolution of rotational and vibrational temperatures of different species. This could be done in future work by using adequate photon-counting techniques. Nevertheless, the use of time-averaged spectra for the estimation of ro-vibrational temperatures is a first step in the study of the effect of the voltage pulse repetition frequency and of the Ar fraction in the N_2/Ar gas mixture on the discharge being, thus, useful for a better comprehension of the physics of this new microplasma deposition reactor.

For the determination of the rotational (T_{rot}) and vibrational (T_{vib}) temperatures, the entrance slit of the

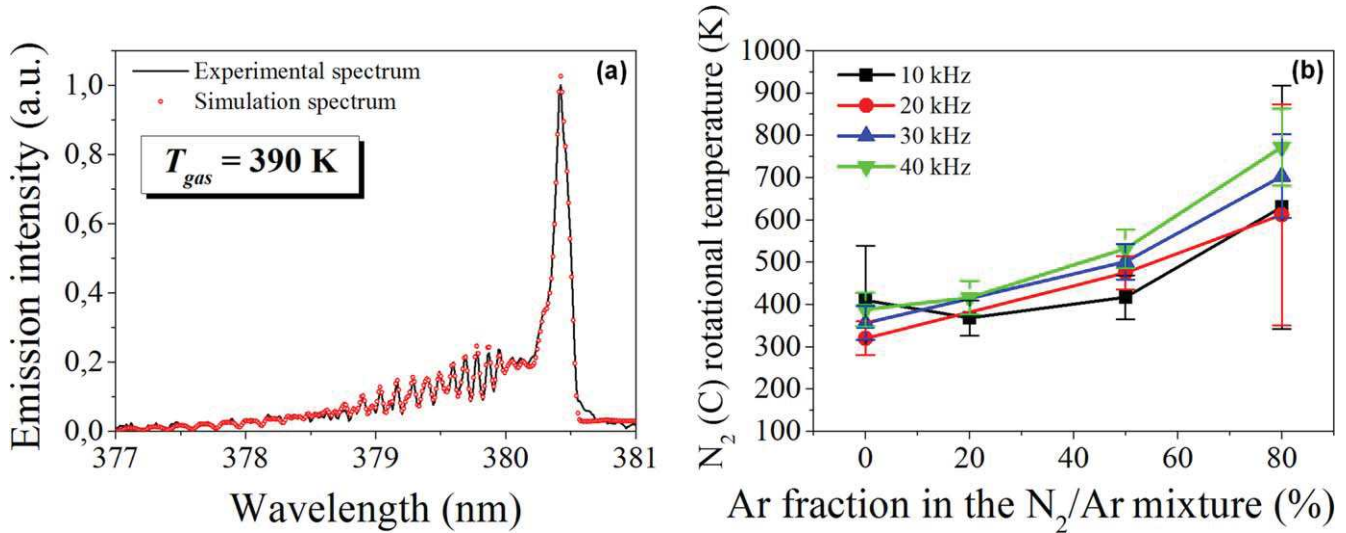


Figure 8. (a) Experimental (black line) and simulated (red dots) time-averaged rotational emission spectra of the $N_2(\text{SPS})$ at 380.49 nm. The seven-MHCD array operates in pure N_2 at a pulse repetition frequency of 40 kHz. (b) Variation of the time-averaged rotational temperature of $N_2(\text{C})$ as a function of the Ar fraction in the N_2/Ar mixture for four voltage pulse repetition frequencies. The integration time is 20 s.

spectrometer is set at $50\ \mu\text{m}$ to maximize the finesse of the recorded ro-vibrational distributions. T_{rot} is deduced from the population distribution in the rotational level of $N_2(C^3\Pi_u)$ by recording the emission spectrum of the second positive system of nitrogen $N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$. The second order emission is used (760.98 nm), as the S/N ratio is higher given the spectral response of the optical system used. Indeed, the spectral response of the ICCD detector, diffraction grating, optical fiber and window of chamber 2 is higher at about 760 nm than at around 380 nm (note, for example, that the diffraction grating used is blazed (i.e. maximum efficiency) at 750 nm). To determine T_{rot} , the recorded rotational emission spectrum is fitted with a simulated spectrum generated by a homemade code [42, 44]. Figure 8(a) shows a representative example of the recorded time-averaged $N_2(\text{SPS})$ rotational spectrum originating from the emission of the seven-MHCD array operated in pure N_2 at a voltage pulse repetition frequency of 40 kHz. The best fitting of the experimental spectrum gives a T_{rot} of $390\ \text{K} \pm 40\ \text{K}$.

The variation of the time-averaged T_{rot} with the Ar percentage in the N_2/Ar mixture and the voltage pulse repetition frequency is presented in figure 8(b). T_{rot} varies from 300 to 800 K in the range of repetition frequency and gas mixture investigated in this study. A significant effect of the Ar fraction in the gas mixture on T_{rot} is observed, while the effect of the voltage pulse repetition frequency is weaker, as it was already observed for the energy deposited in the plasma (see section 3.1). The increase in T_{rot} with the Ar percentage in the N_2/Ar mixture should be due to the concomitant increase in the energy deposited in the plasma per voltage pulse (see figure 4(c)).

When the excitation of the $N_2(\text{C}, v')$ occurs exclusively through electron impact, its rotational distribution is assumed to be in equilibrium with the translational motion of the neutral gas species, and, thus, the T_{rot} of the $N_2(\text{C})$ can be used as an estimation of the gas temperature [24]. In our case,

however, the T_{rot} of $N_2(\text{C})$ might not correspond to the gas temperature since time-integrated emission spectroscopy is performed and the determined temperatures are, thus, integrated in time and averaged over several 10^5 discharge and post-discharge phases. Most probably, there are two different T_{rot} of $N_2(\text{C})$ during the discharge cycle (over a voltage pulse). Indeed, in Ar/N_2 discharges, the main population process of $N_2(\text{C})$ during the discharge phase is through electron impact excitation (fast process). In this phase, the rotational temperature of the upper state $N_2(\text{C})$ reflects that of the ground state $N_2(\text{X})$ (i.e. $T_{\text{rot}} \approx T_{\text{gas}}$), since no significant change in the rotational quantum number is observed [39, 45, 46]. In the post-discharge, however, production of the $N_2(\text{C})$ through metastable energy transfer (i.e. $N_2(\text{A}) + N_2(\text{A}) \rightarrow N_2(\text{C}) + N_2(\text{X})$ [39, 47] and $\text{Ar}^* + N_2(\text{X}) \rightarrow N_2(\text{C}) + \text{Ar}$ [43]) is expected to be dominant (slow process), resulting in a rotational temperature of $N_2(\text{C})$ that is higher than that of the gas [39, 45, 46, 48]. In fact, in this phase, the rotational quantum number is modified due to energy transfer by metastables leading to higher rotational temperatures [32, 45, 46]. As only time-integrated spectroscopy can be performed under our experimental conditions, the different population mechanisms of the $N_2(\text{C})$ (i.e. excitation through impact with electrons and/or metastables) cannot be discriminated. For studying this, besides time-resolved spectroscopy, another solution is to use the $N_2(\text{SPS})$ emission originating from the $v = 3$ and $v = 4$ vibrational levels of the $N_2(\text{C})$, since they are populated predominantly by electron impacts [45, 46, 48]. However, the emission from these transitions is not detected under our experimental conditions.

The estimation of the gas temperature in N_2/Ar mixtures can also be performed using other molecular transitions, e.g. $N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ of the first negative system at 391.4 nm or $\text{OH}(A^2\Sigma^+(0)) \rightarrow \text{OH}(X^2\Pi(0))$ transition at 309 nm [42]. However, the emission from these transitions is not detected when operating our seven-MHCD array.

The gas temperature in discharge setups similar to the present MHCD reactor has been measured by different groups [24, 48–50]. In their cases, however, the rotational temperature of $N_2(C)$ matches quite well with the temperature of the background gas (e.g. the contribution of metastables is negligible [50]). In [24], for example, the gas temperature (estimated using time-averaged rotational spectra of the $N_2(C)$ at 337 nm) varies between 400 and 800 K as a function of the deposited energy per pulse in the discharge (10 μJ to 500 μJ , respectively); $Kr/Cl_2/N_2$ is used as the operating gas at a pressure range of 30–70 mbar. The authors estimate an effective lifetime of $N_2(C)$ of about 10 ns at a total pressure of 50 mbar, which is shorter than the duration of the excitation pulse used in their setup (about 400 ns) and, thus, short enough to prevent any rotational redistribution within this state. On the other hand, thermal equilibrium is reached in the bath gas ($Kr/Cl_2/N_2$) between two pulses, because the frequency of rotation-translation transfers ($5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ at 50 mbar) is much higher than the repetition frequency of the applied voltage pulse (for example, it is 2.5×10^3 times higher at 20 kHz). Furthermore, the energy of Kr metastables (9.9 and 10.6 eV [51]) is not sufficient to excite $N_2(C)$ and, thus, this state is predominantly populated via electron impacts. As a result, they conclude that the rotational temperature of $N_2(C)$ reflects that of the $N_2(X)$, and could thus be used to estimate the gas temperature. In our case, the duration of the voltage pulse (250 ns) and its repetition frequency (10–40 kHz) are comparable to those used in [24] (a few hundred nanoseconds and 1–20 kHz, respectively). The effective lifetime of $N_2(C)$ is estimated to be 36 ns, still short enough to prevent any rotational redistribution within this state. However, in our study, the gas pressure is 50 times lower (1 mbar in chamber 2 versus 50 mbar in [24]) and as a consequence, the collisional frequency is, in our experiments, only 50 to 150 times higher than the voltage pulse repetition frequency (40 to 10 kHz, respectively). Furthermore, here, Ar is used instead of Kr , and, thus, besides electron impact, $N_2(C)$ is also populated via collisions with Ar metastables. This could induce an error in the estimation of the gas temperature based on the T_{rot} of $N_2(C)$. Even though, in figure 4(c), the energy per voltage pulse varied between 50 and 225 μJ and the corresponding averaged rotational temperatures vary between 300 K and 750 K (see figure 8(b)), quite close to the variations obtained in [24]. We could thus reasonably assume that the gas temperature in our microplasma device is close to that obtained in other studies performed on similar discharge sources [24, 48–50]. However, this has to be studied in more detail in a future work by recording the time-resolved rotational spectra of probe molecules. Nevertheless, the time-averaged rotational temperatures of $N_2(C)$ shown in figure 8(b) give some insight into the physics of our device and, interestingly, are within the range of values of the T_{gas} determined in similar setups reported in [24, 48–50].

The lifetime of the microplasma device is reduced at high operating temperature. Thus, to maximize the lifetime of the seven-MHCD array, one should preferably work at a low Ar fraction in the gas mixture (see figure 8(b)). On the other

hand, the electron density is expected to increase with the Ar fraction in the gas mixture (see section 3.1.2). A compromise is therefore needed to maximize the dissociation of N_2 , and, thus, the growth rate of nitride films, while having a reasonable lifetime of the microplasma device. The results obtained in the present study suggest suitable operating conditions for the reliable long-term operation of the seven-MHCD array. Indeed, for Ar fractions up to 50% and low repetition frequencies ($<20 \text{ kHz}$), T_{rot} is kept at relatively low levels ($<450 \text{ K}$), which should provide a longer lifetime of the components of the microplasma device.

T_{vib} is determined using the vibrational sequence $\Delta v = -2$ of the second positive system of N_2 in the wavelength range 365–385 nm, and by assuming that it follows a Boltzmann distribution. The line intensity, $I_{v''}^{v'}$, corresponding to the transition from an upper vibrational level, v' , to a lower vibrational level, v'' , is given by the following formula [52]:

$$I_{v''}^{v'} \propto f_{v''}^{v'} A_{v''}^{v'} \exp\left(-\frac{G_{v'}}{kT_{vib}}\right) \quad (3)$$

where $f_{v''}^{v'}$ is the transition frequency, $A_{v''}^{v'}$ is the Einstein spontaneous emission probability, $G_{v'}$ is the energy of the upper vibrational state of the transition, k is the Boltzmann constant and T_{vib} is the vibrational temperature. The slope of the Boltzmann plot, i.e. $\ln(I_{v''}^{v'} / (f_{v''}^{v'} A_{v''}^{v'}))$ versus $G_{v'}$, gives the vibrational temperature.

Under our experimental conditions, the emission intensities of the $N_2(PS)$ bands corresponding to the vibrational sequence with the quantum number difference $\Delta v = v' - v'' = -2$ are intense enough to be detected (see figure 9(a)). As a result, the three following vibrational transitions are recorded: ($v' = 2 - v'' = 4$) at 371.05 nm, ($v' = 1 - v'' = 3$) at 375.05 nm and ($v' = 0 - v'' = 2$) at 380.49 nm. A typical example of the spectral region containing these vibrational transitions is presented in figure 9(a), originating from the discharge operating in pure N_2 and at a voltage pulse repetition frequency of 40 kHz. The corresponding Boltzmann plot obtained using equation (3) is shown in figure 9(b). As can be seen, the experimental data are well fitted with a linear function giving a T_{vib} value of $3580 \text{ K} \pm 200 \text{ K}$. The characteristic constants corresponding to the three vibrational sequences used are listed in table 1 [53]. It should be noted that the application of this method is possible herein, since the whole optical system is adequately calibrated in terms of relative emission intensities. As a result, the intensities of the emissive species recorded at different spectral regions are fully comparable between them.

The variation of the time-averaged T_{vib} with the Ar fraction in the N_2/Ar gas mixture and the voltage pulse repetition frequency is presented in figure 9(c). T_{vib} varies from 3000 K to 7000 K in the range of repetition frequency and gas mixture considered in this study. An increase in the T_{vib} is observed with increasing Ar fraction in the gas mixture, while the effect of the voltage pulse repetition frequency is weaker; we observe, thus, the same trends as for T_{rot} (figure 8(b)). Once again, these observations can be

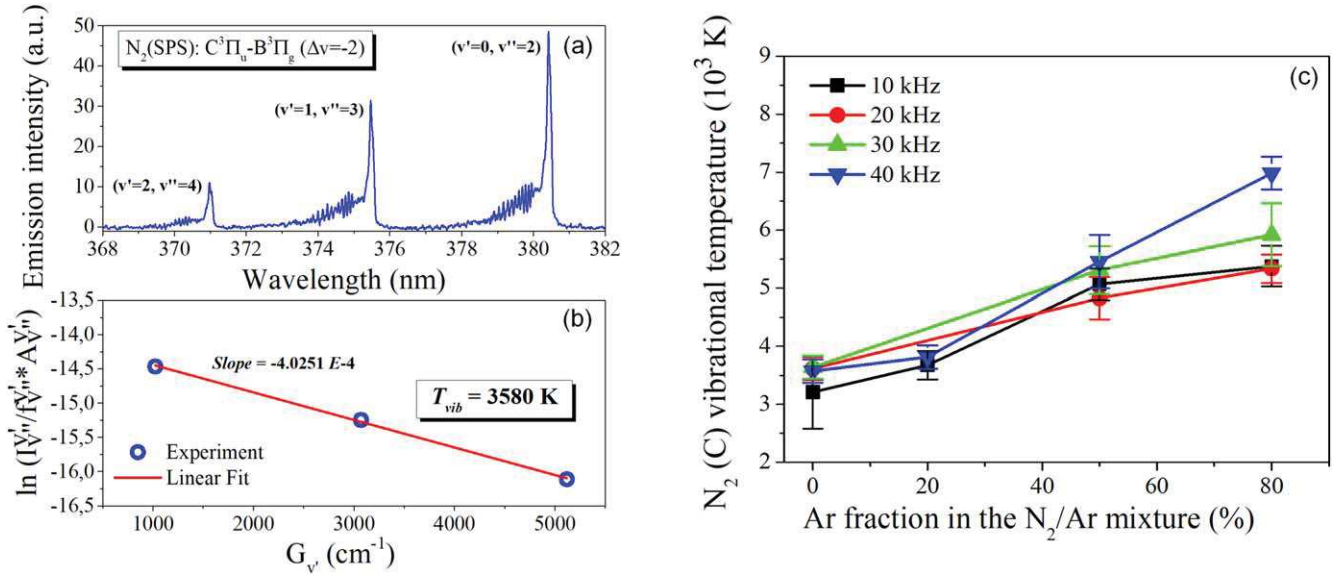


Figure 9. (a) The experimental time-averaged vibrational emission spectrum of the second positive system of N_2 (vibrational sequence $\Delta v = -2$) obtained while operating the seven-MHCD array in pure N_2 at a voltage pulse repetition frequency of 40 kHz, and (b) the corresponding Boltzmann plot used for the determination of the vibrational temperature of $N_2(C)$. (c) Variation of the time-averaged vibrational temperature of $N_2(C)$ as a function of the Ar fraction in the N_2/Ar mixture for four voltage pulse repetition frequencies. The integration time is 20 s.

Table 1. Characteristic constants of the three vibrational bands of the ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) transition of N_2 ($\Delta v = \nu' - \nu'' = -2$) used to determine the vibrational temperature.

λ [nm]	$G_{v'}$ [cm^{-1}]	$A_{v''}^{v'}$ [$10^{10} s^{-1}$]	Vibrational sequence
371.05	4 981.00	4.04	2–4
375.54	3 012.22	4.93	1–3
380.49	1 013.28	3.56	0–2

related to the increase in the energy deposited in the plasma per voltage pulse resulting from increasing the voltage pulse repetition frequency and, mostly, the Ar fraction in the N_2/Ar mixture (see figures 3(c) and 4(c)).

If the vibrational excitations are dominated by electron collisions, an increase in T_{vib} indicates an increase in the electron temperature. However, the electron temperature in this type of discharge can reach up to several eV [26, 45], while the determined T_{vib} shown in figure 9(c) varies between 0.3 and 0.6 eV, which is quite lower. In fact, the vibrational temperature of $N_2(C)$ cannot be used to directly estimate the electron temperature because the excitation of $N_2(C)$ can result from collisions with electrons and metastables. During the discharge phase, vibrationally excited states are mainly obtained via electron impact but, during the post-discharge, they are mostly produced via metastable energy transfers [39, 43, 47]. Therefore, an increment of the vibrational temperature could also indicate an increment in the electron excitation temperature. However, this cannot be verified under our experimental conditions since (as already mentioned) time-resolved emission spectroscopy cannot be performed. Furthermore, we studied the possibility of estimating the electron excitation temperature through the Boltzmann-plot method using sequences of different Ar lines

as is carried out in [54, 55]. But some of the necessary Ar lines were either absent from the spectrum of figure 5 or out of the spectral response of the optical system (above 820 nm). Nevertheless, this study is a first attempt towards the investigation of the effect of the operating parameters of our microplasma reactor (voltage pulse repetition frequency and Ar fraction in the N_2/Ar gas mixture) on T_{vib} (see figure 9(c)).

As the vibrational excitation of $N_2(C)$ is dominated by electron collisions during the discharge phase, one could expect an increase in the electron temperature with the rise of the discharge energy per voltage pulse (which occurs when more Ar is added into the N_2/Ar gas mixture, see figure 4(c)). The nitrogen dissociation is, thus, expected to be higher at high Ar fraction in the gas mixture, not only because of the expected increase in electron density (see section 3.1), but also because of the suggested increase in the electron mean energy (as indicated by the experimental results plotted in figure 9(c)). This statement could be investigated in more detail by studying, for example, the characteristic vibrational distribution function (VDF) of the $N_2(B)$ state, or the N line emission intensity at 820 nm ($3s^4P \ 3p^4P_0$ multiplet). However, this could not be done in the present study for the following reasons: firstly, it is not possible to study the VDF of $N_2(B)$ because we do not have access to an adequate model to be compared with the experimental spectra of figure 7, which, moreover, are integrated in time and, thus, the influence of N(4S) on the $N_2(FPS)$ spectra is weak (as the discharge and post-discharge phases are not discriminated); secondly, we do not observe any N I atomic emission around 746 nm (even at higher acquisition times or when using a combination of band-pass and long-pass filters) nor the N line emissions beyond 820 nm (the spectral response of the optical

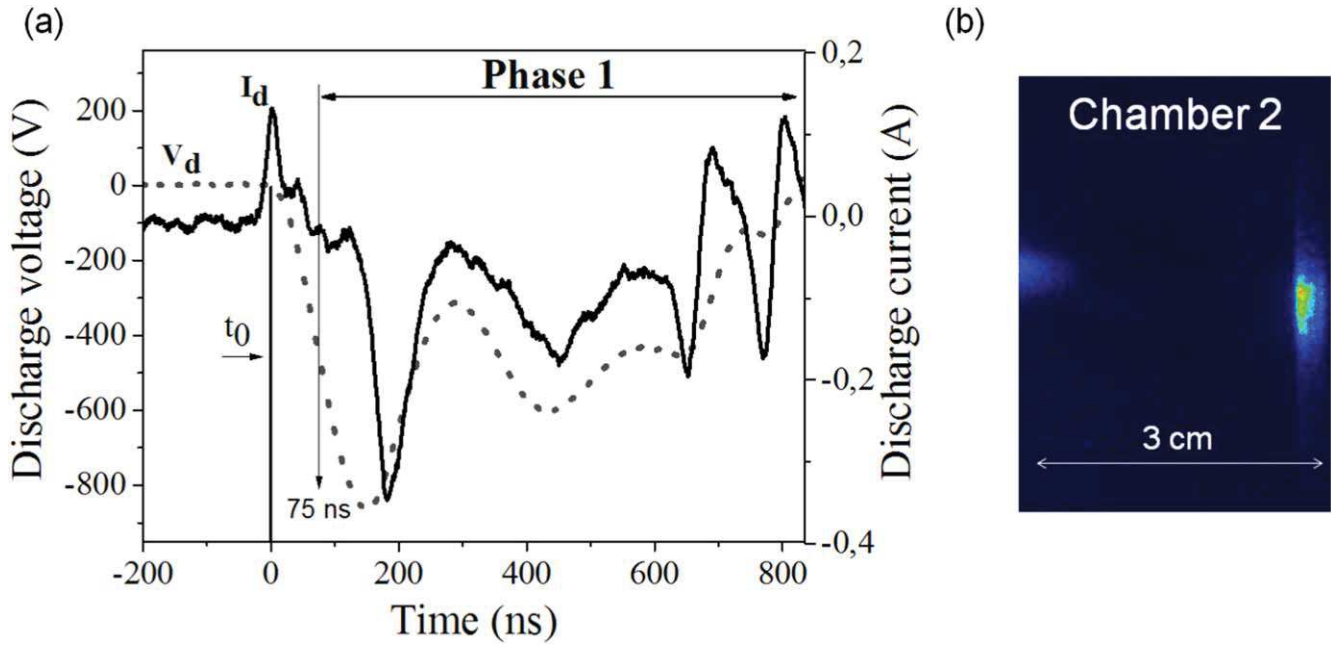


Figure 10. (a) The first phase (phase 1) of the temporal evolution of the discharge electrical signals, and (b) the corresponding ICCD image taken at $t = t_0 + 100$ ns (5 ns exposure time). The seven-MHCD array operates in pure N_2 at a voltage pulse repetition frequency of 10 kHz.

system used is practically zeroed beyond 820 nm). However, as it was discussed before, the emission of N_2 (FPS) at 580.4 nm ($v' = 11 - v'' = 7$) is detected in the present study but the S/N ratio is too low to perform any quantitative analysis. As previously mentioned, the presence of this band in the emission spectrum is already a first indication that $N(^4S)$ can be generated in the discharge.

Once again, there is a trade-off between the nitride deposition efficiency and the lifetime of the microplasma device. The lifetime of our microplasma source (micro-hollow cathode sandwich structure) is typically one month of intensive full-day operation.

3.2.2. Study of the spatio-temporal evolution of the discharge by means of fast ICCD imaging. The spatio-temporal development of the discharge in the lower-pressure chamber (chamber 2 in figure 1(a)) while operating in pure N_2 at a voltage pulse repetition frequency of 10 kHz is studied by a fast imaging technique. The ICCD camera is synchronized with the electrical signals by using the same synchronization signal provided by the pulse generator to trigger both the high-voltage power supply and the ICCD camera. The wavelength-integrated light is collected by placing the optical axis of the ICCD perpendicularly to the plasma propagation axis (see figure 1(a)); the exposure time is fixed at 5 ns. This study reveals four different temporal phases between two consecutive voltage pulses, which are described below. Note that the origin of time is the leading edge of the discharge voltage.

The first phase is shown in figure 10. It begins with the ignition of the discharge ($t = t_0 + 75$ ns) and it ends at the end of the negative voltage pulse ($t = t_0 + 835$ ns). An ICCD image recorded at $t = t_0 + 100$ ns is presented in figure 10(b). As can be seen, throughout the negative voltage

pulse, the discharge emission is located on the MHCD array. Note that the emission observed at the left side of figure 10(b) originates from a reflection of the discharge light on the left window of chamber 2. The second phase of the discharge begins at $t = t_0 + 835$ ns, i.e. at the discharge voltage zero-crossing instant, as is shown in figure 11(a). During this phase, the discharge voltage becomes positive (cathode inversion; the cathode becomes the anode, and vice-versa) and it reaches its maximum positive value of 200 V at $t = t_0 + 1.03 \mu s$. The corresponding ICCD images of the discharge are presented in figure 11(b). At the beginning of phase 2, the emission is located on the MHCD array. Then, it is displaced away from the microplasma device at a velocity of 80 km s^{-1} , which is the typical velocity of a streamer [56]. This phase ends at $t = t_0 + 2.33 \mu s$, which corresponds to the beginning of phase 3, as indicated in figure 11(a). During this phase, the discharge voltage decays slowly until becoming null at $t = t_0 + 6.83 \mu s$. At the beginning of the third phase, three distinct vertically adjacent jets are observed (figure 11(c)), corresponding to the three groups of aligned MHCDs (see figure 1(b)). As the discharge voltage decreases, the emissions from these jets expand slightly perpendicularly and tangentially to the MHCD array. At $t = t_0 + 7.83 \mu s$, corresponding to the beginning of the fourth and last phase of the spatio-temporal evolution of the discharge, the emissions of the jets start to merge. During this phase, both the discharge voltage and the current are equal to zero. The corresponding ICCD images are presented in figure 11(d). Slightly after the beginning of phase 4, the emission of each one of the three jets can no longer be distinguished, since they are merged into a single jet.

During phase 4, the intensity of the wavelength-integrated light decays slowly and the emission is displaced away from the MHCD array with an estimated velocity of

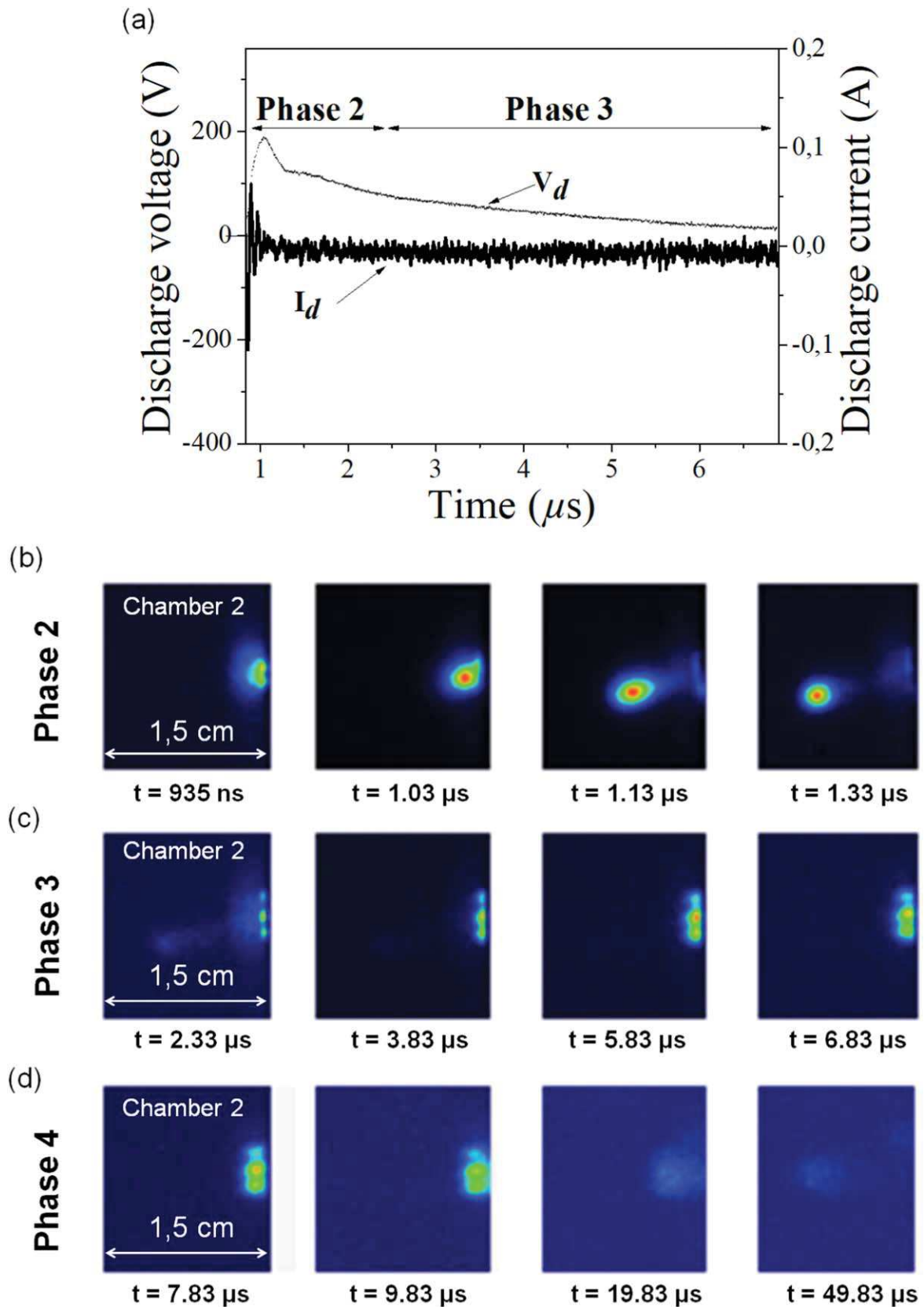


Figure 11. (a) Phases 2 and 3 of the temporal evolution of the discharge electrical signals. (b), (c) and (d) ICCD images corresponding to phase 2, phase 3 and phase 4, respectively. The seven-MHCD array operates in pure N_2 at a voltage pulse repetition frequency of 10 kHz. The exposure time of the ICCD camera is 5 ns. The time indications refer to the voltage leading edge (t_0).

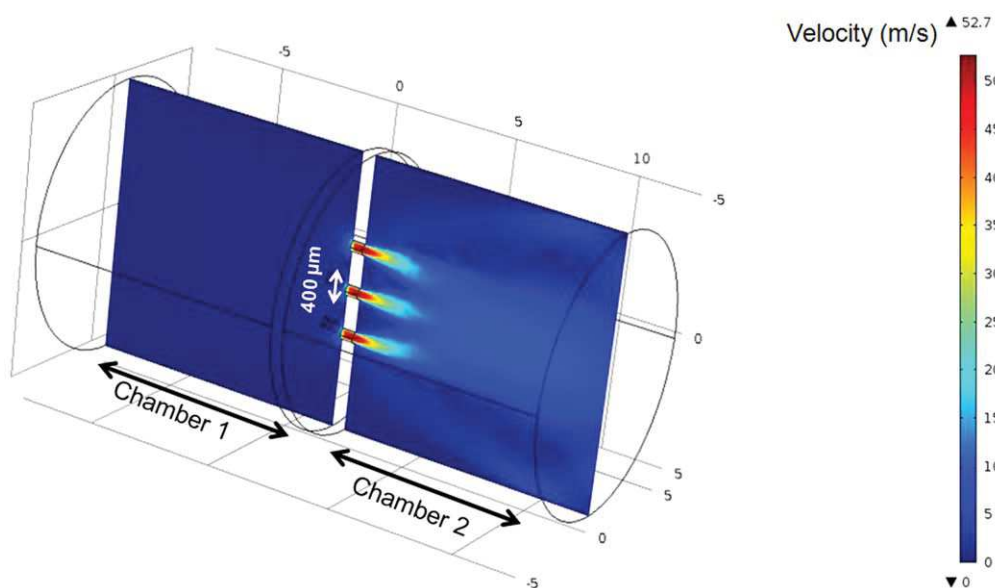


Figure 12. Hydrodynamic simulation of the gas flow velocity profile in the cross-section of the three vertically-aligned holes of the MHCD array (plasma OFF). The model was performed using COMSOL® Multiphysics software, imposing a differential pressure (50 mbar in chamber 1 and 1 mbar in chamber 2).

100 m s^{-1} . This value is close to the gas velocity induced by the pressure difference between the two chambers of the MHCD reactor. The latter is calculated using an adequate hydrodynamic model developed with COMSOL® Multiphysics software (see figure 12). The mechanisms controlling the discharge propagation in phases 2 and 4 are, thus, completely different. In phase 2, the velocity of propagation of the luminous structure is about three orders of magnitude higher than the gas velocity, suggesting a propagation mechanism similar to that of streamer discharges. During phase 4, however, the propagation velocity of the luminous structure is identical to that of the operating gas, as in the case of a glow discharge.

4. Conclusions

In this paper, an array of seven MHCDs is studied experimentally. The MHCDs are operated in different N_2/Ar mixtures and ignited by a nanosecond pulsed high voltage of an adjustable repetition frequency in the kHz range. The experimental investigations focus on the electrical and optical emission characteristics of the MHCDs. The results obtained contribute to a better understanding of MHCD physics, and can, eventually, lead to their optimization for the production of atomic nitrogen. It is worth mentioning that highly efficient plasma sources of atomic nitrogen could help in depositing a variety of thin films with various industrial applications at lower processing temperatures.

Regarding the principal results obtained, the increase in the Ar fraction in the N_2/Ar mixture has a strong influence on the discharge dynamics, leading to a significant increase in the discharge voltage, current and energy deposited in the plasma per voltage pulse. This is also reflected in the time-averaged rotational and vibrational temperatures of probe

molecules ($\text{N}_2(\text{SPS})$) generated in the plasma. The effect of the repetition frequency of the pulsed voltage is found to be less significant within the range of values investigated in this study (10 to 40 kHz). Using ICCD imaging techniques, the spatio-temporal evolution of the discharge between two consecutive voltage pulses is decomposed in four temporal phases (namely, 1, 2, 3 and 4). (i) During phase 1, the discharge voltage is negative and the plasma is located on the array. (ii) During phase 2, the discharge voltage is positive and the wavelength-integrated emission from the plasma is displaced away from the MHCD array with an ultrasonic speed of 80 km s^{-1} (similar to those measured in streamer discharges). (iii) Phase 3 corresponds to the slow decay of the discharge voltage, and, during this phase, three distinct vertically adjacent jets are observed close to the MHCD array. (iv) Finally, in phase 4, where the discharge current and voltage are equal to zero, the three vertically adjacent jets expand transversally to the MHCD array and merge into a single jet; the emission is displaced away from the MHCD array at a speed close to the gas velocity (as in a glow discharge), resulting from the pressure difference between the two chambers.

Based on the results of this study, the electron density and, thus, the nitrogen dissociation are expected to increase with the Ar fraction in the N_2/Ar mixture. However, the excited atomic nitrogen is not detected in the present work. This does not mean that atomic nitrogen is not produced in its ground state in our MHCD reactor under the considered experimental conditions. The fact that the emission of the atomic nitrogen in the excited state is not observed could be due to a fast recombination forming vibrationally excited molecular nitrogen ($\text{N}_2(\text{FPS})$), whose emission is actually detected in this study through OES. Regarding the targeted application of this work, i.e. nitride deposition, as the energy deposited in the plasma per voltage pulse, and, in principle,

the gas temperature as well as the electron mean average energy increase with the Ar fraction in the gas mixture, a compromise is needed to increase the process rate, through the production of atomic nitrogen, while having a reasonable lifetime of the microplasma device, which is reduced at higher operating temperatures. The results obtained in the present study suggest that Ar admixtures up to 50% and lower repetition frequencies (<20 kHz) provide a longer lifetime of the components of the microplasma device, and, thus, a reliable long-term operation of the seven-MHCD array, as the gas temperature is expected to be relatively low (<450 K) at those operating conditions.

Acknowledgments

This work is supported by the French Research National Agency (ANR) through the DESYNIB project (ANR-16-CE08-0004 JCJC).

ORCID iDs

X Aubert  <https://orcid.org/0000-0002-5767-8467>
 C Lazzaroni  <https://orcid.org/0000-0003-0966-560X>
 K Gazeli  <https://orcid.org/0000-0002-5479-0373>
 S Pasquiers  <https://orcid.org/0000-0002-3028-0520>
 J Santos Sousa  <https://orcid.org/0000-0002-6438-7940>

References

- [1] Stoffels E, Flikweert A J, Stoffels W W and Kroesen G M W 2002 *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** 383
- [2] Evju J K, Howell P B, Locascio L E, Tarlov M J and Hickman J J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1668
- [3] Rahul R et al 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 1750
- [4] Perez-Martinez J A, Pea-Eguiluz R, Lopez-Callejas R, Mercado-Cabrera A, Valencia R A, Barocio S R, Bentez-Read J S and Pacheco-Sotelo J 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 5684
- [5] Moselhy M, Shi W and Stark R H 2002 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **30** 198
- [6] Sankaran R M, Giapis K P, Moselhy M and Schoenbach K H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4728
- [7] Higashiguchi T, Terauchi H, Yugami N, Yatagai T, Sasaki W, D'Arcy R, Dunne P and O'Sullivan G 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 131505
- [8] Takao Y, Takahashi K and Eriguchi K 2006 *J. Appl. Phys.* **45** 8235
- [9] Chiang W H and Sankaran R M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 121503
- [10] Nozaki T, Sasaki K, Ogino T, Asahi D and Okazaki K 2007 *Nanotechnology* **18** 235603
- [11] Czerwiec T, Greer F and Graves D B 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 4278
- [12] Schoenbach K H and Becker K 2016 *Eur. Phys. J. D* **70** 29
- [13] Schoenbach K H, Verhappen R, Tessnow T, Peterkin F E and Byszewski W W 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 13
- [14] Schoenbach K H, El-Habachi A, Shi W and Ciocca M 1997 *Plasma Sources Sci. Technol.* **6** 468
- [15] Lazzaroni C, Chabert P, Rousseau A and Sadeghi N 2010 *Eur. Phys. J. D* **60** 555
- [16] Lazzaroni C and Chabert P 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 053305
- [17] Kawai Y et al 2011 *Phys. Status Solidi. C* **8** 2089
- [18] Becker K H, Schoenbach K H and Eden J G 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** R55
- [19] Adler F, Davliatchnine E and Kindel E 2002 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** 2291
- [20] Kurunczi P, Martus K E and Becker K 2003 *Int. J. Mass Spectrometry.* **223** 37
- [21] El-Habachi A, Shi W, Moselhy M, Stark R H and Schoenbach K H 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 6
- [22] Von-Allmen P, McCain S T, Ostrom N P, Vojak B A, Eden J G, Zenhausern F, Jensen C and Olivier M 2017 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2562
- [23] Dufour T, Dussart R, Lefauchaux P, Ranson P, Overzet L J, Mandra M, Lee J B and Goeckner M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 071508
- [24] Martin V, Bauville G, Fleury M and Puech V 2012 *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 065001
- [25] Rusterholtz D L, Lacoste D A, Stancu G D, Pai D Z and Laux C O 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 464010
- [26] Kushner M J 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 1633
- [27] Miclea M, Kunze K, Heitmann U, Florek S, Franzke J and Niemax K 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 1709
- [28] Hopwood J, Hoskinson A R and Gregorio J 2014 *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 064002
- [29] Munoz-Serrano E, Hagelaar G, Callegari T, Boeuf J P and Pitchford L C 2006 *Plasma Phys. Control. Fusion* **48** B391
- [30] Aubert X, Bauville G, Guillon J, Lacour B, Puech V and Rousseau A 2007 *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** 23
- [31] Shishpanov A I, Ionikh Y Z, Meshchanov A V and Dyatko N A 2014 *Plasma Physics Reports* **40** 467
- [32] Laux C O, Spence T G, Kruger C H and Zare R N 2003 *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** 125
- [33] Wagenaars E, Gans T, O'Connell D and Niemi K 2012 *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 042002
- [34] Gueye M 2016 *Thesis* Universite de Lorraine
- [35] Mazzouffre S, Foissac C, Supiot P, Vankan P, Engeln R, Schram D C and Sadeghi N 2001 *Plasma Sources Sci. Technol.* **10** 168
- [36] Berkowitz J, Chupka W A and Kistiakowsky G B 1956 *J. Chem. Phys.* **25** 457
- [37] Salmon A, Popov N A, Stancu G D and Laux C O 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 314001
- [38] Babayan S E, Ding G and Hicks R F 2001 *Plasma Chem. Plasma Process* **21** 505
- [39] Simek M 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 463001
- [40] Laux C O, Pierrot L and Gessman R J 2012 *Chem. Phys.* **398** 46
- [41] Li Q, Zhu X M, Li J T and Pu Y K 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 043304
- [42] Gazeli K, Svarnas P, Held B, Marlin L and Clement F 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 093302
- [43] Nguyen T D and Sadeghi N 1983 *Chem. Phys.* **79** 41
- [44] Cardoso R P, Belmonte T, Keravec P, Kosior F and Henrion G 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 1394
- [45] Xu L, Sadeghi N, Donnelly V M and Economou D J 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 013304
- [46] Bruggeman P J, Sadeghi N, Schram C and Linss V 2014 *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 023001
- [47] Simek M, DeBenedictis S, Dilecce G, Babicky V, Clupek M and Sunka P 2002 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** 1981
- [48] Wang Q, Doll F, Donnelly V M, Economou D J, Sadeghi N and Franz G F 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 4202

- [49] Wang Q, Koleva I, Donnelly V M and Economou D J 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 1690
- [50] Martin V, Bauville G, Sadeghi N and Puech V 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 435203
- [51] Li Q, Zhu X M, Li J T and Pu Y K 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 043304
- [52] Herzberg G 1950 *Molecular Spectra and Molecular Structure: I. Spectra of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand-Reinhold)
- [53] Khan F U, Rehman N U, Naseer S, Naz M Y, Khattak N A D and Zakaullah M 2011 *Spectroscopy. Letters.* **44** 194
- [54] Yambe K, Muraoka S, Nihei T and Abe S 2017 *Phys. Plasmas* **24** 063512
- [55] Kais A, Lo J, Therese L and Guillot P 2018 *Phys. Plasmas* **25** 013504
- [56] Hoder T, Bonaventura Z, Bourdon A and Simek M 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 073302