



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# Synthèse et étude de la formation de pyramides et cônes de graphite par gravure en plasma radiofréquence argon/hydrogène

## THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 24 octobre 2014

pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université de Lorraine**

**(Physique)**

par

Xavier Glad

### Composition du jury

<i>Rapporteurs :</i>	M J.-N. ROUZAUD	Directeur de Recherche, École Normale Supérieure
	M R. CLERGEREAUX	Chargé de Recherche, Université de Toulouse (habilité à diriger des recherches)
<i>Examineurs :</i>	M T. MINEA	Professeur, Université Paris Sud 11
	M J. BOUGDIRA	Professeur, Université de Lorraine
	M L. de POUQUES	Maître de conférences, Université de Lorraine (habilité à diriger des recherches)
<i>Directeur de thèse :</i>	M L. de POUQUES	

---

Institut Jean Lamour — UMR 7198

Département de Chimie et de Physique des Solides et Surfaces

Équipe Expériences et Simulations des Plasmas Réactifs - Interactions plasma-surface et  
Traitement des Surfaces

Faculté des Sciences et Technologies - Campus Aiguillettes

54506 Vandœuvre-lès-Nancy

Mis en page avec la classe thesul.

## Remerciements

Si mon nom apparaît comme seul auteur sur la couverture de ce mémoire, c'est bien le pronom "nous" qui revient le plus souvent dans les pages qui le composent. En effet, ce manuscrit est le fruit de nombreuses heures de travail et son écriture n'aurait été possible sans l'aide, les conseils et le soutien de nombreuses personnes. Je tiens donc à les remercier dans les pages qui suivent.

Tout d'abord, il m'apparaît judicieux de remercier celui qui m'a accompagné pendant ces 159 semaines : mon directeur de thèse Ludovic de Poucques. La réussite implique parfois un peu de chance et je crois que j'en ai eu beaucoup en t'ayant comme directeur de thèse. Tu m'as appris énormément et j'espère que tu auras l'occasion de m'en apprendre encore. Merci infiniment pour le temps et la confiance que tu m'as accordés.

Mes remerciements vont aussi aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Jamal Bougdira, merci pour ton accueil au sein du laboratoire Jean Lamour. Tiberiu Minea, merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir permis de collaborer avec le synchrotron SOLEIL, ce fut une riche expérience. Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement Jean-Noël Rouzaud et Richard Clergereaux, les rapporteurs de ce manuscrit, pour le temps qu'ils ont bien voulu me consacrer, dans la lecture de ma thèse mais pas seulement. Nos longues discussions m'ont apporté beaucoup.

Je tiens ensuite à remercier les personnes que j'ai côtoyées pendant ces 3 années au sein de l'institut Jean Lamour avec qui j'ai passé de très, très bons moments et, je vais l'avouer, qui vont beaucoup me manquer. L'équipe 201-FST : Mohammed Belmahi (mon chef préféré, sosie officiel de Julien Clerc), Jean-Luc Briançon (mon buveur de thé préféré), Damien Genève (champion départemental de cassage de sucre 1992), Frédéric Brochard (qui m'aime bien au fond), Robert Hugon (qui se délectera du café d'un autre désormais), Jean-Luc Vasseur (champion cantonale de lasermass 1996), Amanda Thouvenin (qui n'ose pas l'avouer mais elle a maigri), Ahmad Ahmad (qui me piquera sans doute mon miroir), Mikaël Desecures (prince du champagne) et Andreï Shalpegin (who's probably a russian spy). Il ne faut pas oublier les anciens : Simon Dap (qui m'a visiblement manqué puisque je m'en vais le retrouver), Sébastien Bardin (qui, d'après mes sources, vend des BZ chez St Maclou), Simon Bulou et Thomas Bieber. Merci aussi à tous ceux que je rencontre, par hasard ou non, dans les couloirs du labo : Philippe Pigeat (Mister France 1938, qui va certainement me manquer terriblement), Stéphane Heuraux (vosgien aussi viril que moi), Eric Faudot (qui devrait se méfier de Stéphane D., cet individu est fourbe et l'entraînera vers le fond), Thomas Easwarakhtan (sans faute) et Jojo (très portée sous-vêtements visiblement) sans oublier Isabelle Boucher, Guillaume Vasseur, Fred Breton et les anciens thésards Guillaume Bousselin et Jordan Cavalier.

Merci aussi à la partie Mines de l'équipe 201 et tout particulièrement à Grégory Marcos (qui a des interprétations étonnantes de certaines photos MEB), Thierry Czerwiec, Gérard Henrion et Thierry Belmonte ; un grand merci pour vous être intéressés à mes recherches. Mes remerciements côté Mines s'adressent aussi au CC-MEM à qui je dois mes connaissances en microscopie : Jaafar Ghanbaja (pour les magnifiques clichés de MET résultats de journées passées dans le noir à chercher des pyramides nanométriques), Syl-

vie Migot (pour m'avoir formé à la MET), Christine Gendarme (pour m'avoir formé à la MEB) et enfin Élodie Boucard.

Travailler au sein d'un laboratoire scientifique, cela peut aussi être un calvers administratif et sans l'aide précieuse de Valérie Tamburini, Vanessa Binet, Nathalie Brenon ou encore Anne-Sophie Latreille, la tâche aurait été bien plus ardue. Merci pour votre efficacité et votre gentillesse.

La source plasma que j'ai utilisée a souffert des nombreuses campagnes expérimentales menées au cours de ce doctorat. En son nom, je tiens à remercier chaleureusement Jean-Georges Mussot (et ses posters), Emmanuel Vatoux et Dominique Mussot pour leur grande réactivité, leur travail et leur bonne humeur. Je vous en ai demandé beaucoup et vous étiez toujours présents.

Un petit mot pour les personnes avec qui j'ai collaboré. Toute ma gratitude aux membres de la ligne ANTARES de SOLEIL, Maria-Carmen Asensio, Jose Avila et Stéphane Lorcy pour m'avoir permis d'effectuer ces deux journées d'expériences. Un grand merci à Edward McRae et Emmanuel Dossot pour l'intérêt que vous avez porté et portez encore pour mes nanostructures. A special thanks to John Jaszczak for the time he dedicated to our article and to me. I hope that, one day, we will know how these natural crystals from Moshi were formed.

I will stick with the language of Shakespeare a little longer and thanks all the interns we had in the lab, especially Vladimir Kvon and Jurriaan Kloek, whose work has been greatly appreciated, and also Ana, Stephanie and Lukas.

Je tiens ensuite à remercier les personnes qui ont marqué mon parcours scolaire et scientifique, je pense surtout à mes anciens professeurs : Gérard Bonhomme de l'université de Lorraine mais aussi Nadine Kühnapfel, Catherine Pederzoli et Jean-Marie Parisi du lycée Henri Loritz.

Cette thèse "en carton", comme ils aiment à l'appeler, ne serait pas ce qu'elle est sans mes amis : Lulu, Soussou, Jul, Vincent Beral, Nadia, Sam, Pepette, Julia, Emel, Sash, Roro, Fanou, Dudu, Fanne Faure, Quentoche, Tomtom, Louloute, Quickie, Mamar... sans oublier Étienne, Gautier, Maudot, Chrys, Tutur, Alex et les autres. On s'est bien marrés et il me semble que c'est loin d'être fini.

Laurine, toi et ta famille êtes vraiment des personnes exceptionnelles. Merci pour votre soutien inconditionnel. J'ai hâte que tu me retrouves.

Pour finir, je tiens à remercier ma famille : mes grands-parents, mes frères, dont je suis particulièrement fier, et bien évidemment mes parents pour tout ce qu'ils m'ont toujours donné.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 Graphite : hybridation, nanostructures et traitement par plasma</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction . . . . .	7
1.2 Rappels d'atomistique . . . . .	7
1.2.1 Modèle atomique de Rutherford-Bohr . . . . .	7
1.2.2 Modèle moderne de l'atome . . . . .	8
1.2.3 Hybridation . . . . .	10
1.3 Allotropes du carbone . . . . .	13
1.3.1 Diamant . . . . .	13
1.3.2 Carbone amorphe . . . . .	15
1.3.3 Graphite . . . . .	17
1.3.4 Fullerène . . . . .	21
1.3.5 Nanotube de carbone . . . . .	22
1.3.6 Graphène . . . . .	23
1.4 Nano- et microcristaux de graphite . . . . .	25
1.4.1 Nanofibres de carbone . . . . .	26
1.4.2 Cônes et polyèdres de graphite . . . . .	29
1.5 Interactions plasma-carbone . . . . .	31
1.5.1 Plasma . . . . .	31
1.5.2 Gravure physique . . . . .	38
1.5.3 Gravure chimique : plasmas réactifs . . . . .	45
1.6 Conclusion . . . . .	48
<b>Chapitre 2 Dispositif expérimental et méthodes de caractérisation</b>	<b>51</b>
2.1 Réacteur hélicon . . . . .	54

2.1.1	Éléments passifs . . . . .	54
2.1.2	Génération du plasma . . . . .	56
2.1.3	Modes de couplage . . . . .	58
2.2	Techniques de caractérisation du plasma . . . . .	73
2.2.1	Sondes de Langmuir . . . . .	73
2.2.2	Spectroscopie optique d'émission . . . . .	77
2.2.3	Spectroscopie d'absorption par diode laser . . . . .	80
2.3	Techniques de caractérisation des structures carbonées . . . . .	86
2.3.1	Microscopie électronique à balayage . . . . .	87
2.3.2	Microscopie électronique en transmission . . . . .	95
2.4	Conclusion . . . . .	104
<b>Chapitre 3 Synthèse et caractérisation de cônes graphitiques à hélices</b>		<b>105</b>
3.1	Préambule . . . . .	108
3.1.1	Choix de la pression et de la température de surface . . . . .	108
3.1.2	Protocole . . . . .	110
3.2	Caractérisation des conditions de gravure en fonction des paramètres plasma	111
3.2.1	Contrôle des températures du gaz et du substrat : absorption résonnante par diode laser et thermocouple . . . . .	112
3.2.2	Sondes de Langmuir : énergie et densité des ions . . . . .	116
3.2.3	Vitesse de gravure . . . . .	120
3.3	Description des structures obtenues . . . . .	123
3.3.1	Conséquences de la gravure . . . . .	123
3.3.2	Hydrogène pur : cônes graphitiques à hélices . . . . .	132
3.3.3	Hydrogène-argon : transition de cônes à hélices ( $H_2$ à pyramides hexagonales (Ar) de graphite . . . . .	140
3.4	Conclusion . . . . .	143
<b>Chapitre 4 Étude de la formation de pyramides hexagonales de graphite</b>		<b>145</b>
4.1	Description des pyramides à base hexagonale de graphite . . . . .	148
4.1.1	Importance du chauffage de pré-traitement . . . . .	148
4.1.2	Morphologie . . . . .	151
4.1.3	Cristallographie . . . . .	154
4.1.4	Cristaux naturels . . . . .	158
4.2	Description des processus de formation des PHG . . . . .	161

---

4.2.1	Réflexion sur les conditions de formation . . . . .	161
4.2.2	Formation par gravure avec masque . . . . .	163
4.2.3	Formation par gravure de défauts topographiques . . . . .	166
4.3	Vers un contrôle de la taille des structures . . . . .	174
4.3.1	Modes inductif et TG . . . . .	174
4.3.2	Traitement sur HOPG . . . . .	177
4.4	Conclusion . . . . .	179
	<b>Conclusion générale</b>	<b>181</b>
	<b>Table des figures</b>	<b>185</b>
	<b>Liste des tableaux</b>	<b>197</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>199</b>



# Introduction générale

Le carbone est un des éléments les plus présents sur Terre et dans nos vies, jouant un rôle central dans la matière organique. Il est étudié par les scientifiques depuis des centaines d'années [1] et continue pourtant de surprendre par les différentes formes qu'il peut prendre. En effet, il est rare de voir un seul et même élément générer autant de structures différentes. Le carbone peut avoir une forme amorphe, que l'on retrouve dans le charbon, mais aussi s'organiser en diamant transparent ou en graphite opaque, deux de ses configurations cristallines. Plus récemment, la découverte des fullerènes [2], nanotubes [3] et du graphène [4] a étendu la liste de ses allotropes et offre depuis 30 ans des perspectives d'innovations nanotechnologiques pouvant porter sur d'innombrables applications.

Ces nouveaux matériaux possèdent, tout comme le graphite, une hybridation  $sp^2$ . Cependant leur synthèse présente de nombreux défis car les applications requièrent souvent des cristaux sans défaut et de taille conséquente, deux caractéristiques souvent antagonistes [5]. Une autre alternative est la formation de structures verticalement alignées [6]. Il est en effet possible d'obtenir des propriétés très intéressantes en recouvrant de façon homogène un substrat de nanostructures orientées ayant une morphologie unique. Des techniques souvent utilisées pour la formation d'une telle structuration de la surface sont le dépôt [7–9] ou la gravure [10–13] grâce à des traitements par plasmas. Dans ce dernier cas, les atomes et ions d'un gaz ionisé réagissent avec le substrat et la topographie qui en résulte dépend grandement des conditions. On parle alors d'interactions plasma-surface.

Ces travaux de thèse se situent au cœur de cette thématique. Ils introduisent la découverte de nouvelles configurations cristallines du graphite : les pyramides hexagonales de graphite (PHG), jusqu'alors observées dans la Nature, mais jamais étudiées, ainsi que les cônes graphitiques à hélices (CGH). Ces cristaux submicroniques sont obtenus par traitement par plasma Ar (PHG) ou Ar/H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> pur (CGH) à partir de substrats de graphite. La découverte de telles structures impose un protocole expérimental spécifique dans le but d'investiguer leur mécanisme de formation. L'objectif est à terme de contrôler la création

de ces cristaux et d'apporter des informations fondamentales pour mieux comprendre les interactions plasma-graphite.

Ce protocole commence par la caractérisation des conditions de formation et des structures observées. Des diagnostics plasmas, aussi bien électriques qu'optiques, et des analyses de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) ont donc été utilisés. La microscopie électronique en transmission de haute résolution (HRMET) révèle le caractère hautement ordonné des cristaux synthétisés. De plus, on constate que la surface des pyramides hexagonales formées en plasma d'argon est constituée de plans de graphène liés deux à deux par des boucles s'apparentant à des demi-nanotubes. Des études cinétiques par MEB ont permis de suivre directement l'évolution des PHG et de proposer un modèle de formation argumenté. Nous avons également pu maîtriser la structuration de la surface des substrats de graphite hautement orienté (HOPG) en créant une densité importante et homogène de pyramides dont la taille peut être contrôlée.

Ainsi, cette thèse traite de la découverte de ces nouveaux cristaux graphitiques à travers quatre parties bien distinctes.

Le premier chapitre expose les hybridations possibles de l'atome de carbone qui sont responsables des propriétés physiques et structurales de ses formes allotropiques. Ces dernières seront détaillées dans une synthèse bibliographique axée sur la structure, les propriétés, ainsi que les applications et procédés de synthèse des principaux allotropes du carbone. Les procédés plasmas y tiennent une place prépondérante. Nous présentons donc ensuite les bases de la problématique des interactions plasma-surface carbonée, particulièrement les processus de gravure physique et chimique en plasmas dans le mélange Ar/H<sub>2</sub>.

Le chapitre 2 est consacré au dispositif expérimental. Le réacteur à plasma radiofréquence (rf) utilisé au cours de nos travaux et les différents modes de couplage de la puissance rf sont décrits. Les diagnostics de caractérisation des plasmas, comme les sondes de Langmuir (flux et énergie des ions), l'absorption résonante par diode laser (température du gaz qui s'avère bien être en équilibre avec les surfaces), et spectroscopie optique d'émission (hydrogène atomique), ainsi que des échantillons (MEB et HRTEM), sont développés.

Le troisième chapitre est d'abord dédié à la caractérisation des différentes conditions expérimentales (température de la surface des échantillons, flux et énergie des ions, pollution par l'oxygène...). Ces mesures, corrélées avec les vitesses de gravure, permettent

---

d'identifier les régimes d'érosion en fonction de la proportion d'hydrogène dans le mélange. Ce chapitre présente ensuite les analyses des échantillons. Les effets des gravures chimique assistée par ions (ECAI) et physique (I3D) sont étudiés, en fonction du temps de traitement par plasma, sur des substrats de graphite afin de mettre en évidence une gravure préférentielle des défauts topographiques (plans de bords). Nous montrerons que cette inhomogénéité (ou anisotropie) locale de vitesse de gravure semble être liée à la formation des CGH dont les propriétés morphologiques et les paramètres cristallins sont déterminés par MEB et HRMET. Enfin, l'observation des substrats obtenus en faisant varier le mélange gazeux montrera que les CGH sont synthétisés en mélange Ar/H<sub>2</sub>, dès les premiers pourcents d'H<sub>2</sub>, et les PHG en Ar pur uniquement.

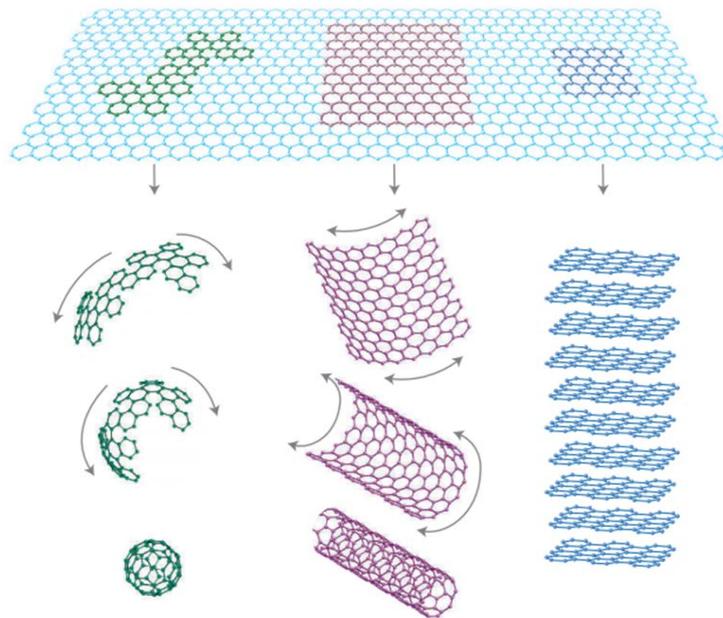
Le chapitre 4 se focalise alors sur les PHG et décrit leurs propriétés morphologiques et cristallines. L'imagerie en HRMET révélera des boucles liant les plans de bords le long des facettes des structures dont le diamètre est de l'ordre de la distance interréticulaire  $d_{002}$  du graphite. Des études cinétiques par MEB, sur des substrats de graphite flexible et de graphite hautement orienté (HOPG), permettront de proposer, pour les PHG uniquement, un modèle de formation basé sur les variations locales de la vitesse de gravure au niveau des défauts topographiques, des impuretés ou des joints de grain. Enfin, nous verrons qu'avec un prétraitement à plus faible énergie ionique et de durée déterminée, il est possible de générer une structuration de surface sur HOPG caractérisée par une haute densité de structures et un contrôle en taille.

Ce mémoire se terminera par une conclusion générale qui reviendra sur les points clés de ces travaux de thèse et proposera quelques-unes des nombreuses perspectives envisageables.



# Chapitre 1

## Graphite : de l'hybridation du carbone aux nanostructures formées en traitement par plasma



## Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>1.2</b>	<b>Rappels d'atomistique</b>	<b>7</b>
1.2.1	Modèle atomique de Rutherford-Bohr	7
1.2.2	Modèle moderne de l'atome	8
1.2.3	Hybridation	10
<b>1.3</b>	<b>Allotropes du carbone</b>	<b>13</b>
1.3.1	Diamant	13
1.3.2	Carbone amorphe	15
1.3.3	Graphite	17
1.3.4	Fullerène	21
1.3.5	Nanotube de carbone	22
1.3.6	Graphène	23
<b>1.4</b>	<b>Nano- et microcristaux de graphite</b>	<b>25</b>
1.4.1	Nanofibres de carbone	26
1.4.2	Cônes et polyèdres de graphite	29
<b>1.5</b>	<b>Interactions plasma-carbone</b>	<b>31</b>
1.5.1	Plasma	31
1.5.2	Gravure physique	38
1.5.3	Gravure chimique : plasmas réactifs	45
<b>1.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>48</b>

---

## 1.1 Introduction

Ce chapitre introduit le contexte scientifique de notre étude portant sur la création par traitement par plasma de nouveaux cristaux graphitiques. Pour cela, il est important de comprendre comment interagissent les atomes dans une structure carbonée et pourquoi cela mène à autant d'allotropes. Les procédés de conception de ces formes allotropiques sont développés. Nous verrons que des techniques assistées par plasma y jouent un rôle prépondérant. Enfin, nous détaillons les phénomènes liés aux interactions entre plasma et surfaces carbonées et donc à l'origine de la formation des structures que nous observerons dans les chapitres suivants.

## 1.2 Rappels d'atomistique

Afin d'établir comment un simple élément peut présenter autant d'allotropes, il est important de revenir à la base même des liaisons atomiques, c'est-à-dire de présenter succinctement la configuration des orbitales atomiques et moléculaires du carbone. Cette section s'appuie principalement sur trois ouvrages de référence par Herzberg [14], Pauling [15] et Cohen-Tannoudji *et al.* [16].

### 1.2.1 Modèle atomique de Rutherford-Bohr

Au XIX<sup>e</sup> siècle, l'atome était considéré comme l'entité indivisible qui composait la matière. En 1897, Joseph John Thomson montra l'existence des électrons et proposa un modèle atomique où les charges négatives sont noyées dans un milieu uniforme de charges positives. L'expérience de Rutherford, conduite en 1909 par Hans Geiger et Ernest Marsden, montra que ce modèle était erroné. Rutherford proposa alors un modèle atomique où les charges négatives, les électrons, orbitent autour d'un noyau de charges positives, telles des planètes gravitant autour d'une étoile. Le modèle fut amélioré par Niels Bohr en 1913 afin d'expliquer les spectres d'absorption et d'émission atomiques déjà observés à cette époque. Le modèle de Rutherford-Bohr stipule qu'un électron orbite autour d'un noyau de protons avec une énergie constante correspondant à un rayon constant. Chaque orbitale possible équivaut à un niveau d'énergie précis, quantifié. Ainsi, l'électron peut migrer entre les orbitales si son énergie, donc sa vitesse, varie précisément de la différence d'énergie entre deux niveaux. L'électron peut par exemple absorber un photon, migrer sur une orbitale plus énergétique et émettre un photon en se désexcitant vers une orbitale de plus faible énergie. Les photons absorbés et émis ont une énergie correspondant exactement à la différence d'énergie entre les orbitales. Cette différence est caractéristique de

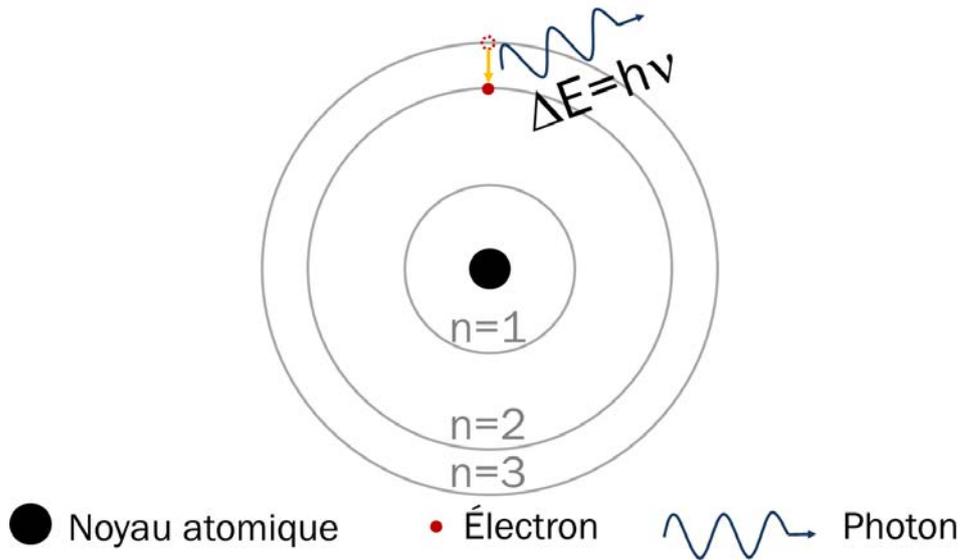


FIGURE 1.1 – Représentation schématique du modèle atomique de Bohr. L'électron orbite autour d'un noyau chargé. Les orbitales ont des énergies bien définies et la migration des électrons entre ces dernières requiert l'absorption ou l'émission de l'énergie de transition correspondant à la différence énergétique entre ces niveaux.

l'élément considéré. Les niveaux d'énergie sont nommés par un nombre  $n$  entier positif,  $n = 1$  correspondant à l'énergie la plus basse, donc à l'orbitale la plus proche du noyau.

### 1.2.2 Modèle moderne de l'atome

Cette interprétation était suffisante pour comprendre, à l'époque, les raies spectrales connues de l'hydrogène. Néanmoins, elle ne pouvait expliquer les raies des éléments plus lourds comprenant plusieurs électrons. En 1926, avec l'avènement de la physique quantique et la découverte de la dualité onde-particule, Max Born stipula que, pour une énergie donnée, la position des électrons n'est pas déterminée précisément. Cependant, il est possible, à partir d'une fonction, appelée fonction d'onde, de calculer la probabilité de présence d'un électron en un point donné. Cette fonction est solution de l'équation de Schrödinger, analogue à la seconde loi de Newton appliquée à la mécanique quantique. La fonction d'onde (complexe) est étroitement liée à l'orbitale atomique. Elle s'apparente à une onde stationnaire dont le module au carré équivaut à la densité de probabilité de présence de l'électron en fonction de la distance au noyau atomique. L'exemple de l'hélium est montré figure 1.2.

L'atome d'hélium comprend 2 électrons répartis sur le niveau d'énergie  $n = 1$  et  $l = 0$  de l'atome à l'état fondamental :

- $n$  est appelé nombre quantique principal. Il définit l'énergie d'un électron et la taille

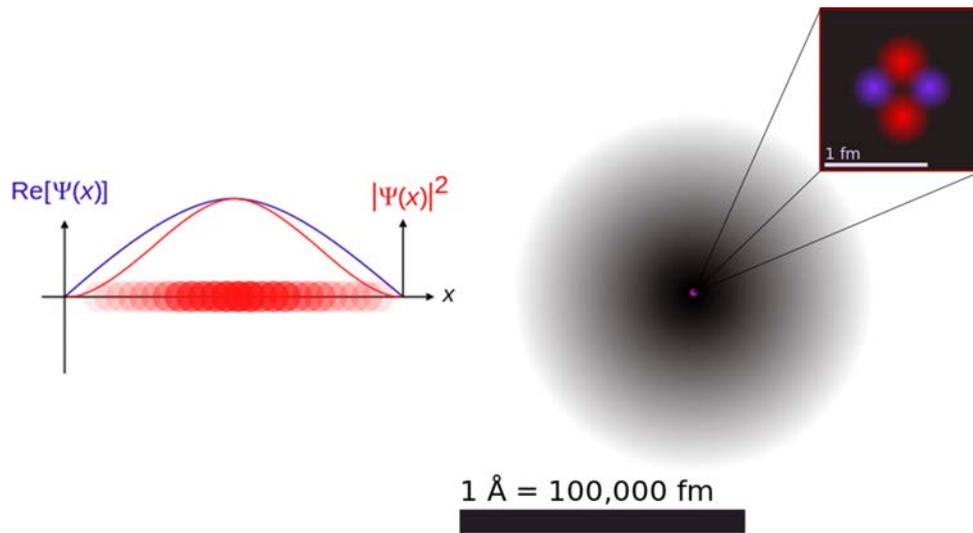


FIGURE 1.2 – Cas de l'atome d'hélium ( $n = 1, l = 0$ ) [17]. (**gauche**) Graphique de la partie réelle de la fonction d'onde  $\psi(x)$  et de la densité de probabilité  $|\psi(x)|^2$  associée en fonction de la position, centrée sur le noyau atomique. La probabilité de présence sur l'axe  $x$  est imagée par des cercles contrastés rouges. (**droite**) Représentation schématique de la densité de probabilité électronique autour du noyau d'hélium.

de l'orbitale.

- $l$  est le moment angulaire orbital ou nombre quantique azimutal et définit la forme de l'orbitale.

Les atomes plus lourds ont des électrons sur différents niveaux électroniques ( $n = 1, 2, 3, \text{etc.}$ ) et avec différentes orbitales ( $l = 0, 1, \dots, n - 1$ ; notation correspondante  $spdfghi\dots$ ) d'énergie croissante. Les niveaux  $l$  contiennent, lorsque remplis, un nombre  $2(2l + 1)$  électrons, soit 2, 6, 10 et 14 pour les orbitales  $spdf$ . Deux autres nombres quantiques permettent de définir complètement l'état quantique d'un électron :

- $m_l$ , le nombre quantique de moment magnétique, définit l'orientation spatiale de l'orbitale. Il prend les valeurs  $-l, -l + 1, \dots \leq m_l \leq \dots, l - 1, l$ .
- $m_s$ , le nombre quantique de spin, spécifie l'orientation de l'axe de spin d'un électron

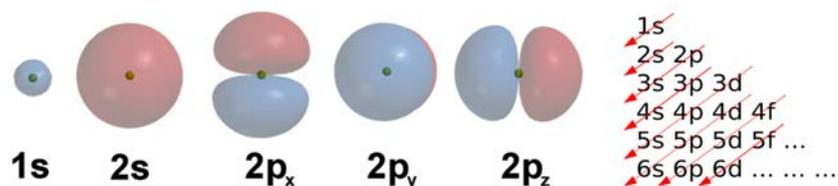


FIGURE 1.3 – Représentation des fonctions d'onde associées aux cinq premières orbitales atomiques (atome de néon). Le diagramme représente l'ordre de remplissage des orbitales  $l$  selon la règle de Klechkowski. [17]

(propriété magnétique intrinsèque de l'électron). Il peut être positif (*up*,  $m_s = +1/2$ ) ou négatif (*down*,  $m_s = -1/2$ ).

De plus, deux électrons ne pouvant pas avoir la même configuration quantique (principe de Pauli), ils présentent un spin différent pour un même  $n$ ,  $l$  et  $m_l$ . Par exemple, sur un niveau  $p$ , les 3 paires d'électrons (une paire par  $m_l$ ) ont des orientations spatiales de l'orbitale différentes, selon les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  (Fig. 1.3)<sup>1</sup>, et chaque paire contient un électron de spin up et un de spin down. Ces niveaux sont remplis selon la règle de Klechkowski (Fig. 1.3). Par exemple, l'orbitale  $p$  ( $l = 1$ ), apparaissant à partir du niveau électronique  $n = 2$  (notation  $2p$ ), est rempli après l'orbitale  $2s$ . Ainsi, l'atome de carbone ayant 6 électrons, il est de configuration électronique  $[C] = 1s^2 2s^2 2p^2$  soit 4 électrons sur son niveau électronique périphérique ( $n = 2$ ), caractérisé par le  $n$  le plus élevé. Il est dénommé niveau de valence et ses électrons (de valence) interviennent dans les liaisons chimiques dits covalentes. Dans le cas du carbone, ces liaisons interatomiques ont différentes énergies car elles peuvent être simples ( $\sigma$ ), doubles ( $1 \sigma, 1 \pi$ ) ou triples ( $1 \sigma, 2 \pi$ ) grâce à ces 4 électrons de valence. Dans une liaison  $\sigma$ , les orbitales des électrons mis en jeu pointent l'une vers l'autre, le recouvrement des orbitales, formant une orbitale moléculaire, contient l'axe de la molécule (Fig. 1.4). Pour une liaison  $\pi$ , le recouvrement est moindre car latéral. L'orbitale

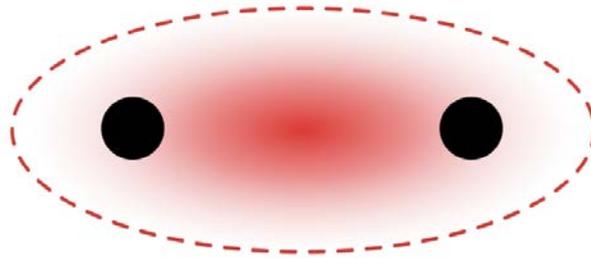


FIGURE 1.4 – Représentation de la probabilité de densité électronique dans une liaison  $\sigma$  entre deux atomes [17]. L'orbitale moléculaire contient l'axe passant par les deux noyaux atomiques.

moléculaire est donc décalée par rapport à l'axe de la molécule. On parle d'hybridation des orbitales atomiques car les liaisons modifient ces dernières en des orbitales moléculaires dites "hybrides".

### 1.2.3 Hybridation

La raison de l'existence de tant d'allotropes du carbone est sans aucun doute ses nombreuses hybridations possibles. En effet, chaque type de liaisons engendre une géométrie

1. On ne parlera pas ici des directions des niveaux  $l$  avec des nombres  $m_l$  plus importants (*dfg...*) car nous sommes focalisés sur le carbone qui, dans son état fondamental, n'a pas d'électrons sur des niveaux  $l > 1$ .

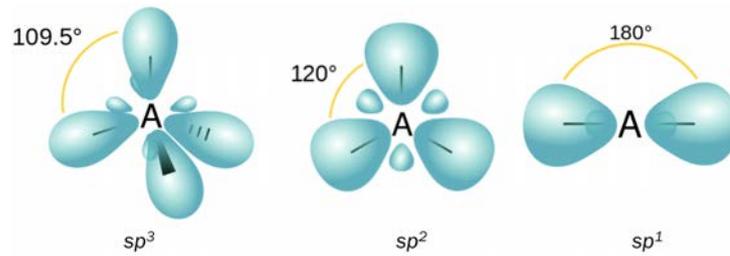
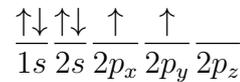


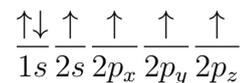
FIGURE 1.5 – Représentation des orbitales moléculaires hybridées  $sp^1$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$  [17].

qui lui est propre menant à différents arrangements atomiques, cristallins ou non. Appliqué au carbone, les 6 électrons sont répartis de la façon suivante :



Les flèches représentent le spin de l'électron, *up* ou *down*. Cette configuration est celle de l'atome de carbone dans son état fondamental, isolé de toute interaction. En phase condensée, les 4 électrons de valence interagissent avec les noyaux des atomes voisins et forment des orbitales moléculaires hybrides avec les électrons de valence des éléments proches. Une liaison est possible lorsqu'il y a recouvrement des orbitales atomiques des électrons de valence des deux atomes participant à la liaison.

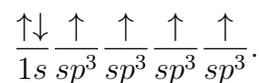
Lorsqu'un atome de carbone est en phase condensée, les électrons de valence se réorganisent afin que chaque niveau  $m_l$  de l'orbitale  $l$  non remplie soit occupé :



Cette configuration demande un certain apport d'énergie : l'atome est dans un état dit "excité". Cependant, cette configuration, qui doit être maintenue, est favorable car elle est entretenue par la liaison interatomique elle-même. Plus précisément, à travers les liaisons, les atomes s'échangent leurs électrons afin de compléter ou de réorganiser en permanence leur niveau de valence.

### Hybridation $sp^3$

Dans la configuration  $sp^3$ , l'atome de carbone est lié à 4 atomes voisins et s'organise dans la configuration électronique suivante :



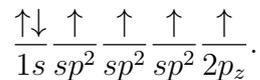
Les 4 électrons de valence de l'atome de carbone considéré se lient avec un seul élec-

tron de chaque atome voisin. Les 4 liaisons formées sont covalentes de type  $\sigma$  et les paires d'électron se séparent le plus possible pour minimiser l'énergie de répulsion. Les liaisons s'organisent donc en un tétraèdre régulier (Fig. 1.5), ce qui implique des contraintes géométriques fortes expliquant notamment la maille cristalline et les formes diverses des cristaux de diamant. La dénomination  $sp^3$  provient du fait qu'un électron de l'orbitale  $s$  et 3 électrons des orbitales  $p$  participent aux orbitales moléculaires de type  $\sigma$ , soit  $s$ - $p$ -trois.

## Hybridation $sp^2$

Dans la configuration  $sp^2$ , l'atome de carbone n'est lié qu'à 3 atomes voisins. Dans une telle situation, un tétraèdre ne peut être obtenu. Comme montré figure 1.5, les liaisons portées par un atome hybridé  $sp^2$  forment un triangle contenu dans un plan. La présence de 4 électrons de valence pour seulement 3 liaisons impliquent une liaison double, *i.e.* une liaison faisant partager 2 électrons de chaque atome.

Pour cela, l'atome de carbone s'organise selon la configuration électronique suivante :

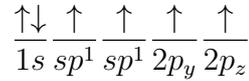


Un électron de l'orbitale  $s$  et deux électrons des orbitales  $p$  participent donc aux liaisons sigma ( $s$ - $p$ -deux). L'électron restant, situé donc sur l'orbitale  $2p_z$ , est dit "non-hybridé" (ou délocalisé) et crée une orbitale moléculaire de type  $\pi_{p-p}$  avec un électron de valence de l'orbitale  $2p_z$  d'un des atomes de carbone voisins. Les orbitales atomiques respectives de la liaisons  $\pi$  se recouvrent dans un plan normal à l'axe de la liaison passant par les deux noyaux. Ceci explique l'impossibilité de créer une liaison  $\pi_{s-s}$ , *i.e.* à partir des orbitales atomiques  $s$ , car le recouvrement de telles orbitales contient toujours l'axe de la liaison ( $\sigma$ ).

La liaison double est donc composée d'une liaison  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$ . De plus, une liaison  $\sigma$  est plus stable énergétiquement (en faisant le ratio par rapport aux nombres d'électrons composant la liaison) car l'énergie de liaison est de 3.8 eV pour une liaison simple  $\sigma$  contre 6.6 eV pour une liaison double  $\sigma + \pi$ , soit moins du double. Ceci provient du fait que les recouvrements d'orbitales atomiques sont moins importants dans une liaison  $\pi$ . Enfin, l'hybridation  $sp^2$  étant contenue dans un plan, les matériaux carbonés principalement hybridé  $sp^2$  sont composés d'un empilement de plans lamellaires (graphite, nanofibres, *etc.*) ou courbés (nanotubes,  $C_{60}$ ...).

## Hybridation $sp^1$

L'hybridation  $sp^1$  suit le même raisonnement et l'atome de carbone prend la configuration électronique suivante :



Un atome hybridé  $sp^1$  est lié à deux atomes voisins, l'une des liaisons est simple ( $\sigma$ ), l'autre triple. La liaison triple est composée d'une liaison  $\sigma$  et de deux liaisons  $\pi$  entre des orbitales atomiques  $p$  non-hybridées, impliquant donc 3 électrons pour chaque atome de la liaison. Cette configuration avec deux atomes voisins favorise la formation de chaînes de carbone où les liaisons  $\sigma$  ont tendance à s'aligner. La liaison triple implique donc l'alignement des orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  des deux atomes de carbone.

Les liaisons triples sont les plus courtes et les moins stables énergétiquement par nombre d'électrons impliqués (9.0 eV pour 6 électrons mis en jeu). Ce type de liaison linéaire est à l'origine de matériau comme le carbyne, composé uniquement de carbone hybridé  $sp^1$  [18], mais se retrouve aussi en faible proportion dans certains carbones amorphes [19].

## 1.3 Allotropes du carbone

Les allotropes carbonés peuvent être listés en fonction de leur hybridation. Certains d'entre eux sont composés d'une seule hybridation comme le diamant, le graphite ou le carbyne. D'autres présentent plusieurs hybridations au sein d'un même allotrope comme le montre la figure 1.6 [19]. Nous décrivons dans cette section une liste non exhaustive des principaux allotropes du carbone en fonction de leur hybridation.

### 1.3.1 Diamant

De part sa mise en valeur en joaillerie, le diamant est très certainement l'allotrope carboné le plus connu du grand public. Son hybridation de forme tétraédrique est à l'origine de sa maille cristalline, illustrée Fig. 1.7. Cette maille cubique de 0.36 nm de côté représente le motif qui se répète dans les 3 dimensions du cristal. Le diamant étant exclusivement composé de carbone hybridé  $sp^3$ , chaque atome présente 4 proches voisins auxquels il est lié par des liaisons  $\sigma$  de longueur 0.15 nm. Comme précédemment énoncé, ces dernières ont une très forte énergie de liaison et sont à l'origine de la dureté du diamant (10 sur l'échelle de Mohs). Elles permettent aussi au diamant de transmettre facilement toute vibration de la matrice cristalline et donc d'avoir une très bonne conduction thermique : environ  $2000 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  à 80 K [21]. Cependant, ces 4 liaisons  $\sigma$  ne permettent pas

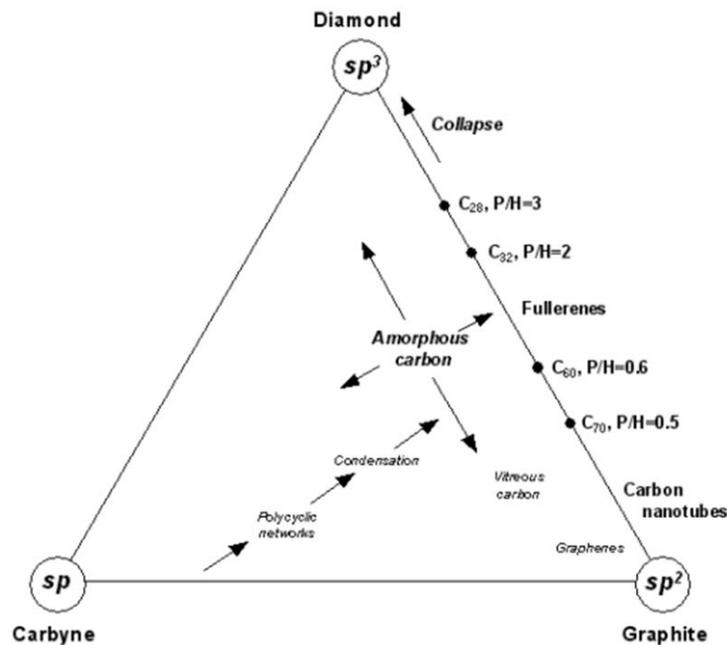


FIGURE 1.6 – Diagramme de phase ternaire des différents allotropes du carbone en fonction de leur hybridation [19]. P/H représente le rapport de cycles pentagonaux sur cycles hexagonaux. La liste des allotropes est non exhaustive.

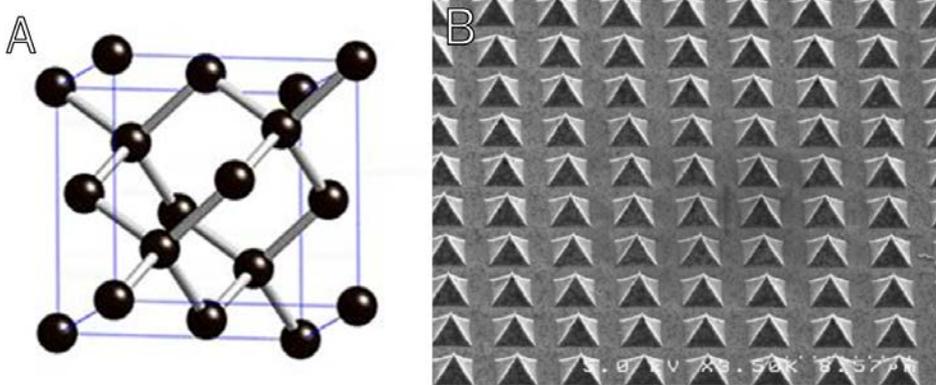


FIGURE 1.7 – (A) Maille cristalline du diamant. Ce motif se répète dans les 3 dimensions de l'espace pour former les cristaux de diamant. Une seule maille est représentée, ce qui explique l'absence de liaison pour certains atomes. [17] (B) Cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) de pyramides de diamant verticalement alignées formées par CVD [20].

d'électrons délocalisés (ou non-hybridés). Par opposition avec un métal où les électrons sont libres de se déplacer, ce cristal est donc un semi-conducteur avec une large bande interdite de 5.5 eV [22, 23]. Ceci signifie qu'une énergie de 5.5 eV doit être transférée à un électron situé sur le niveau de valence d'un atome (électron de la bande de valence) afin qu'il puisse être considéré comme un porteur libre de charge (électron de la bande

de conduction). Cela implique aussi qu'aucun état électronique n'est possible entre ces deux bandes, *i.e.* un électron ne pourra absorber une énergie inférieure à 5.5 eV. Une telle énergie se situe dans le spectre ultraviolet de la lumière. Les photons peuvent aussi être absorbés par les modes vibratoires des liaisons mais ceux-ci se situent à de faibles énergies : dans le rayonnement infrarouge. Ainsi, un diamant n'absorbe pas la lumière du visible, cependant il la réfracte. C'est la raison pour laquelle les diamants ont un aspect transparent et extrêmement brillant. En joaillerie, la couleur de certains diamants est due à l'existence d'impuretés, modifiant les propriétés électroniques et vibratoires du matériau. Les propriétés optiques du diamant lui confère un large usage en joaillerie alors que son usage industriel est principalement porté sur sa dureté (outils d'usinage, lames de diamant, enclumes de diamant...).

Le diamant existe à l'état naturel et est très largement exploité. Néanmoins, plusieurs méthodes de synthèse sont possibles, notamment la technique HPHT (haute pression/haute température) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). La HPHT forme des cristaux à partir de carbone et solvants métalliques portés à 1400°C et 5 GPa, conditions où le diamant est l'état thermodynamiquement stable du carbone. La CVD est pratiquée à faible pression en présence de dihydrogène (H<sub>2</sub>) et de quelques pourcents de méthane (CH<sub>4</sub>). Un filament de tungstène chauffé (craquage ou thermolyse) [24] ou un plasma (radiofréquence [25] ou micro-ondes [26]) permet de dissocier les espèces moléculaires et de créer des radicaux (C, H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, *etc.*)<sup>2</sup> et ions pouvant se déposer sur un substrat chauffé aux alentours de 1000°C. Lorsque plasma et CVD sont couplés, on parle généralement de PECVD (*plasma-enhanced* CVD). Ce type de procédés implique l'injection d'hydrocarbures dans la phase gazeuse et peut utiliser différents types de plasma : courant continu, arc, flamme, micro-onde, radiofréquence, *etc.* [27]. Le carbone déposé prend différentes hybridations mais les radicaux d'hydrogène étant plus réactifs avec les hybridations  $sp^1$  et  $sp^2$ , seule l'hybridation  $sp^3$  subsiste [28]. Cette technique permet l'obtention de films et monocristaux de diamant de quelques micromètres [20] à quelques centimètres de diamètre [29].

### 1.3.2 Carbone amorphe

Le carbone amorphe (*a-C*) est un matériau non cristallin présentant différentes hybridations, principalement  $sp^2$  et  $sp^3$ , couplé ou non avec de l'hydrogène (*a-C:H*). La variation des proportions de carbone  $sp^2$ ,  $sp^3$  et d'hydrogène engendre des propriétés différentes. On représente généralement les différents types de carbone amorphe hydrogéné

---

2. Un radical est une espèce chimique instable. Par exemple, l'hydrogène moléculaire stable est H<sub>2</sub> où la liaison est assurée par l'électron (de valence) de chaque atome. H atomique est un radical, une espèce dite active car elle cherche à réduire son état énergétique instable en se liant à une autre espèce.

sur un diagramme de phase ternaire  $sp^2$ ,  $sp^3$  et H (Fig. 1.8). La figure contient aussi un tableau présentant la largeur de bande interdite ainsi que la dureté de certains allotropes carbonés dont différents carbones amorphes, classés en fonction de leur pourcentage de carbone hybridé  $sp^3$  et d'hydrogène.

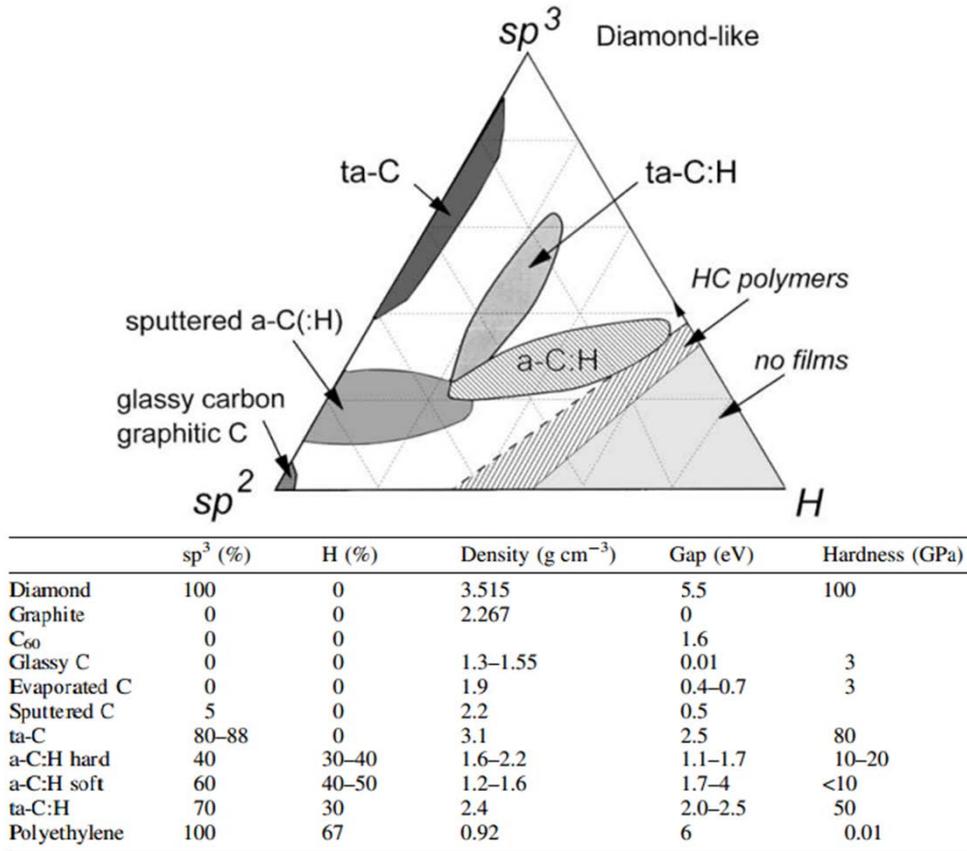


FIGURE 1.8 – Diagramme de phase ternaire et quelques propriétés des différents types de carbone amorphe hydrogéné [23].

Les applications du carbone amorphe sont multiples [23]. Le *tetrahedral amorphous carbon* (ta-C) contient une forte proportion de carbone hybridé  $sp^3$  et a des propriétés similaires au diamant tout en étant moins cher à synthétiser. Il est principalement utilisé en tant que couche mince appliquée sur le matériau à traiter par ablation laser [30], dépôt physique en phase vapeur (*physical vapor deposition* ou PVD) ou CVD assistée par plasma (PECVD) [31]. Par exemple, son caractère chimiquement inerte est utilisé contre la corrosion de divers matériaux ou contre le grippage (usure par abrasion) de l'acier inoxydable afin d'augmenter drastiquement sa durée de vie. On retrouve aussi le carbone amorphe en film continu de fine épaisseur (5 – 10 nm) sur les grilles utilisées en microscopie électronique à transmission (MET). Leur caractère très amorphe permet d'utiliser des techniques de détermination des paramètres cristallins sur l'échantillon en

minimisant la contribution du film. Aussi, l'interaction entre carbone amorphe hydrogéné et plasma a été très largement étudiée pour comprendre l'érosion des parois carbonées des futurs réacteurs à fusion nucléaire [32]. Nous reviendrons sur ce sujet dans la dernière section du chapitre.

### 1.3.3 Graphite

Le graphite est une structure cristalline fortement anisotrope. Cette anisotropie se retrouve dans les propriétés du matériau. Afin de mieux la comprendre, nous exposons quelques brefs rappels de cristallographie.

#### Rappels de cristallographie

Le graphite est un matériau cristallin où les atomes de carbone hybridés  $sp^2$  sont organisés en cycles hexagonaux et séparés de 0.142 nm. La maille graphitique (Fig. 1.9i) se répète tout au long du cristal et présente une structure tridimensionnelle de type hexagonal compact (Fig. 1.9ii).  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  sont les vecteurs directeurs de la maille et, par extension, du réseau cristallin appelé réseau direct (RD). Ils caractérisent la position des

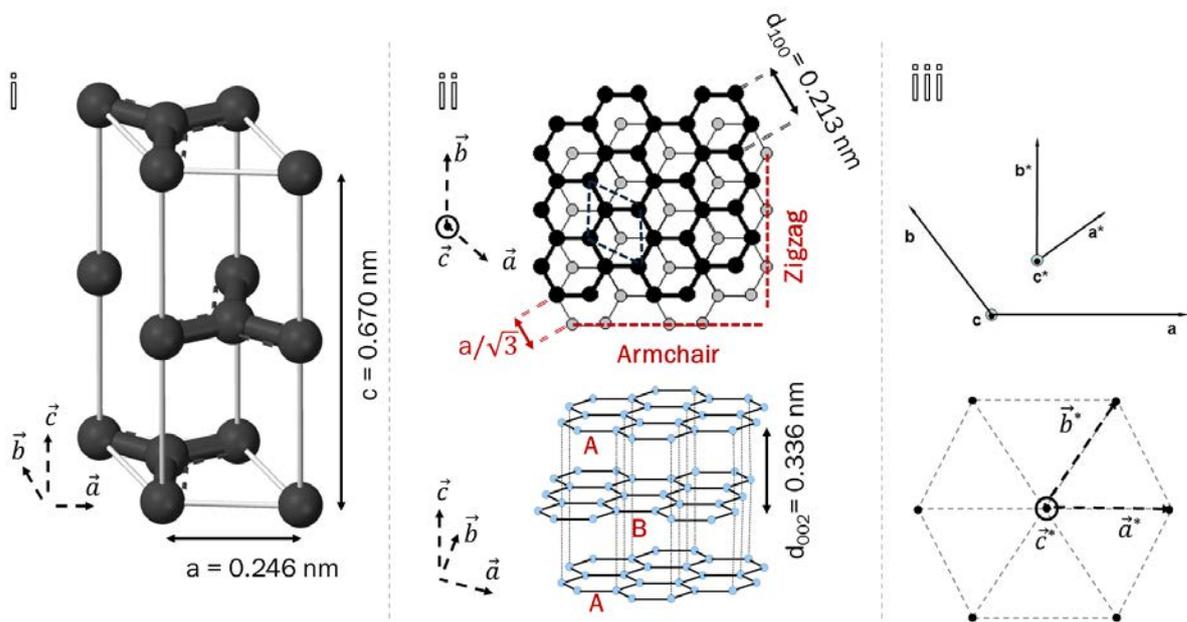


FIGURE 1.9 – Maille (i) et réseau direct (ii) et réciproque (iii) du graphite [17]. Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  et les vecteurs de base  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  du réseau direct et  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  du réseau réciproque sont indiqués. Le losange en pointillés représente la maille dans le réseau direct. La configuration de bord des plans graphitiques, armchair ou zigzag, ainsi que deux distances interréticulaires  $d_{hkl}$  sont indiquées.

atomes  $\vec{r}$  dans le RD tel que :

$$\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (1.1)$$

où  $u$ ,  $v$  et  $w$  sont des entiers relatifs. Dans le graphite,  $\|\vec{a}\| = \|\vec{b}\| = a = 0.246$  nm et  $\|\vec{c}\| = c = 0.670$  nm sont les paramètres de la maille. Ces coefficients  $u$ ,  $v$  et  $w$  sont utilisés pour caractériser les directions  $[uvw]$  au sein du RD. Par exemple, l'axe  $c$  est analogue à la direction  $[001]$ .

Un cristal est une structure périodique et, en tant que telle, il est possible d'identifier des couples de plans parallèles équidistants. Chaque famille de plans est repérée par ses indices de Miller  $h$ ,  $k$  et  $l$  (entiers relatifs) et la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  séparant deux plans parallèles de la famille de plans  $(hkl)$ <sup>3</sup>. La détermination des indices de Miller est la suivante : prenons, dans une famille, le plan contenu dans la maille d'origine  $O$ . Ce plan intercepte le réseau direct  $(O, \vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  aux points  $a/h$ ,  $b/k$  et  $c/l$  (Fig. 1.10). On comprend ainsi les appellations  $d_{100}$  et  $d_{002}$  des distances interréticulaires observées Fig. 1.9. Notons que pour la distance  $d_{002}$ , nous parlerons de distance interplanaire car elle sépare les plans basaux du graphite. Dans les exemples de plans présentés figure 1.10 [33], on remarquera que les barres horizontales au-dessus de certains indices indiquent que ces derniers sont des entiers négatifs.

Les  $d_{hkl}$  peuvent être révélés par des techniques de diffraction des rayons X ou diffraction

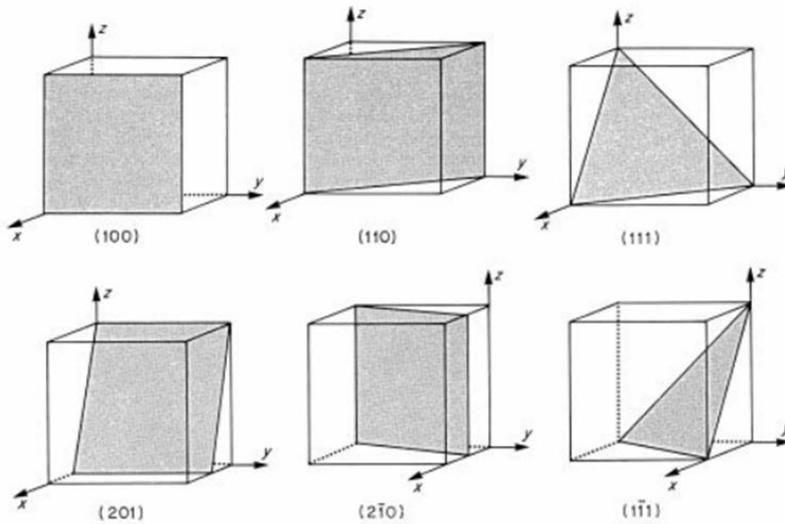


FIGURE 1.10 – Exemples de plans cristallins repérés par leurs indices de Miller  $hkl$ . Les vecteurs  $\vec{x}$ ,  $\vec{y}$  et  $\vec{z}$  sont analogues aux vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  du réseau direct. [33]

3. Par convention, les directions  $[uvw]$  sont entre crochets alors que les plans  $(hkl)$  sont entre parenthèses.

électronique (voir chap. 2, sec. 2.3.2, p. 95). De telles techniques permettent d'imager une section du réseau réciproque (RR) du graphite (Fig. 1.9iii). Chaque point (ou nœud) du RR, caractérisé par sa position  $\vec{r}^*$ , correspond à un plan diffractant dans le RD. Les liens entre réseaux réciproque et direct sont les suivants :

$$\begin{aligned}\vec{a}^* &\perp (\vec{b}, \vec{c}), \\ \vec{b}^* &\perp (\vec{a}, \vec{c}), \\ \vec{c}^* &\perp (\vec{a}, \vec{b}), \\ \vec{a}\vec{a}^* = \vec{b}\vec{b}^* = \vec{c}\vec{c}^* &= 1, \\ \vec{r}^* &= h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*.\end{aligned}\tag{1.2}$$

$$\tag{1.3}$$

On retrouve les indices de Miller  $h, k$  et  $l$ , témoin de l'analogie entre plan diffractant ( $hkl$ ) et nœud du RR  $\vec{r}^*$ . À noter que le RR est la transformée de Fourier du RD.

Sachant que les réseaux direct et réciproque de la géométrie hexagonale compacte ne sont pas orthogonaux, il n'est pas rare d'utiliser 4 indices de Miller :  $h, k, i$  et  $l$  où  $i = -(h + k)$  est la coordonnée selon le vecteur  $-(\vec{a}^* + \vec{b}^*)$ . Par exemple, les plans (111) et (11 $\bar{2}$ 1) sont similaires.

Le graphite est donc un empilement, selon l'axe  $c$  (ou la direction [001]), de plans (002) composés d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ . Un plan isolé est appelé graphène. Dans le volume du graphite, on parle de plan  $ab$ , plan basal ou feuillet graphitique. L'écart dans la direction  $[hk0]$  entre deux plans (002) consécutifs est une translation de  $\pm a/\sqrt{3}$ , avec  $a = 0.246$  nm paramètre de la maille graphitique (Fig. 1.9ii), comme indiqué Fig. 1.9ii. L'empilement des plans basaux du graphite est donc de type  $ABAB^4$ , où un atome de carbone sur deux est situé dans un puit de potentiel, *i.e.* il n'a pas de voisin direct dans les plans basaux l'entourant (atomes gris visibles sur Fig. 1.9ii). Il est à noter que les bords des plans de graphite sont caractérisés par leur terminaison, de type zigzag ou fauteuil (*armchair* en anglais, Fig. 1.9ii).

## Propriétés

L'anisotropie structurale du graphite explique l'anisotropie de ses propriétés. Prenons un plan  $ab$  isolé : un cristal de graphène. Son hybridation  $sp^2$  induit l'existence d'un électron délocalisé par atome de carbone expliquant l'absence de bande interdite dans les plans basaux. On retrouve donc une forte conductivité électrique dans les directions  $[ab0]$  expliquant l'aspect opaque du cristal. Les électrons délocalisés participent aussi à la

4. Il existe aussi une forme rare de graphite dite "rhomboédrique" en empilement  $ABCABC$ . Ce cas n'est pas développé ici.

bonne conduction thermique dans les plans basaux. Enfin, le graphène possède une très bonne résistance mécanique. Nous détaillons cette propriété dans la section suivante.

En revanche, dans un cristal de graphite pur, les plans  $ab$  sont liés entre eux par des liaisons de Van der Waals, avec une distance interréticulaire  $d_{002} = 0.3354$  nm. Ces liaisons effectives à courte distance sont beaucoup moins fortes que les liaisons covalentes situées dans les plans  $ab$ . Ainsi, la séparation de ces plans selon l'axe  $c$  est facile : le graphite se clive très facilement, une propriété que l'on observe régulièrement en écrivant avec un crayon de papier [34]. Cela implique également une moins bonne conductivité selon la direction [001], aussi bien électrique [35] que thermique [36]. Il faut noter que lorsque les feuillets graphitiques sont parallèles entre eux mais présentent un défaut d'orientation (rotation d'axe  $c$ ), l'empilement  $ABAB$  n'est plus respecté et l'agencement atomique impose une plus forte distance interréticulaire  $d_{002}$  ( $> 0.344$  nm) [37] car les atomes de  $A$  ne sont plus dans les puits de potentiel de  $B$ . On parle alors de graphite turbostratique.

## Synthèse et applications

La taille des cristaux naturels de graphite ne dépasse généralement pas les quelques mm de diamètre. Beaucoup d'applications requièrent des cristaux de plus grandes dimensions. Les procédés impliquent généralement de très hautes températures car le graphite a une température de sublimation élevée ( $3650^{\circ}\text{C}$ ). En 1896, Acheson [38] déposa un brevet pour sa méthode de synthèse : chauffer certains matériaux carbonés à une température suffisante pour ne laisser que l'élément carbone qui se réorganise en graphite (p. ex. le graphite peut être obtenu à partir du carbure de silicium en le chauffant à  $4150^{\circ}\text{C}$  [38]). La forme de graphite la plus pure fabriquée de nos jours est le graphite pyrolytique hautement orienté (ou HOPG de son acronyme anglais). Ce type de graphite est de faible mosaïcité signifiant que les plans basaux sont presque parfaitement parallèles entre eux. De plus, leur distance interréticulaire est inférieure à 0.34 nm donc le HOPG n'est pas turbostratique. Il est synthétisé à haute pression et très haute température ( $> 3000^{\circ}\text{C}$ ) à partir de carbone déposé par craquage thermique d'hydrocarbures [39]. Ce processus implique cependant une restriction sur le volume de graphite synthétisé [40]. Afin de pouvoir utiliser des substrats de taille plus conséquente, de nombreux industriels et scientifiques achètent plutôt des feuilles de graphite. Elles sont obtenues à partir de l'exfoliation de graphite naturel pressé en feuille de graphite flexible ou rigide [41]. Ce type de graphite contient plus d'impuretés et de défauts topographiques que le HOPG. Ayant utilisé ces deux types de substrats, nous détaillons ce point chapitre 2, section 2.3.1.

Bien connu pour son utilisation en graphie, les propriétés du graphite sont mises à profit pour d'autres applications. L'une des plus importantes est certainement la lubrification industrielle en exploitant ses propriétés de clivage mécanique. De plus, les nouvelles tech-

nologies et les progrès nécessaires à la viabilité d'une industrie de l'automobile électrique ont poussé au développement de batteries toujours plus performantes. C'est pourquoi, le graphite est depuis longtemps utilisé comme matériau d'électrodes dans les batteries Li-Ion [42–44]. Parmi les autres usages du graphite, qu'il soit synthétique ou naturel, on peut citer les substrats pour la recherche (p. ex. graphite flexible, pyrolytique hautement orienté), les modérateurs dans les réacteurs à fission nucléaire [45] ou encore les électrodes dans les fours d'aciérie électrique [46].

Malgré un vaste usage industriel, les recherches sur le graphite continuent car les feuillets qui le composent peuvent s'arranger de multiples façons. Comme nous le verrons dans la section suivante, les cristaux et structures résultants de ces différents agencements intéressent aussi bien l'industrie que la recherche fondamentale.

### 1.3.4 Fullerène

Les fullerènes ont été découverts par ablation laser de blocs de graphite par Kroto *et al.* en 1985 [2]. Cette découverte fut couronnée du prix Nobel de chimie en 1996. Ces molécules sont composées de 12 cycles carbonés pentagonaux et  $n$  cycles carbonés hexagonaux. Par exemple, le  $C_{60}$  (Fig. 1.11A) possède 20 cycles hexagonaux et ce nombre augmente avec les autres types de fullerènes :  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{80}$ ... Les cycles pentagonaux permettent une forme sphérique et induit une hybridation mixte des atomes de carbone appelée  $sp^{2+\epsilon}$  où les liaisons entre atomes sont de deux longueurs différentes : 0.140 et 0.145 nm [48]. Cette forme sphérique lui donne une dimension 0 (0D) car un fullerène ne possède pas de bord ; les appellations zigzag ou armchair n'ont ici aucun sens. Une telle configuration implique de larges modifications au niveau des orbitales moléculaires [49, 50] et une augmentation de la densité électronique à l'intérieur du fullerène [51]. Il est à noter que les fullerènes

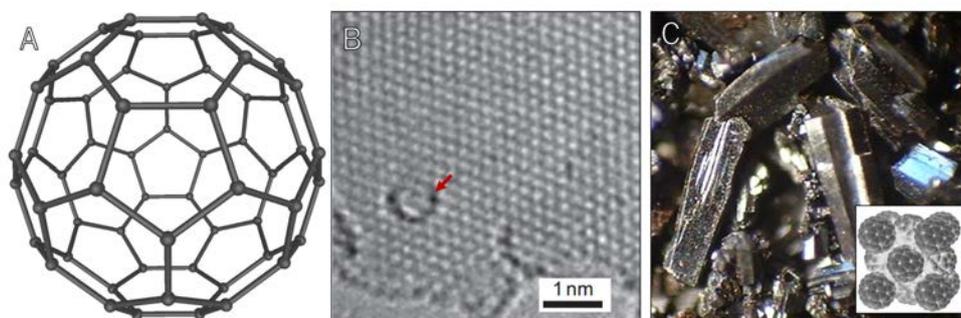


FIGURE 1.11 – (A) Représentation schématique d'un fullerène  $C_{60}$  possédant 12 cycles carbonés pentagonaux et 20 cycles hexagonaux [17]. (B) Imagerie par MET haute résolution d'un  $C_{60}$  (flèche rouge) sur une monocouche de graphène [47]. (C) Photographie de cristaux de fullerène  $C_{60}$ . L'encadré présente l'arrangement cristallin. [17]

peuvent s'organiser en cristaux, comme montré figure. 1.11C.

Cet allotrope carboné existe à l'état naturel, notamment dans la suie, en proportion infime, et au sein des nébuleuses planétaires [52]. Les fullerènes sont synthétisés à partir de graphite ou de suie par arc électrique [53] ou par combustion [54]. Sa formation a aussi été observée par irradiation électronique de graphène en microscopie électronique en transmission (MET) (Fig. 1.11B) [47]. Diverses applications sont envisageables [55,56] bien qu'aucune ne soit encore développée à notre connaissance.

### 1.3.5 Nanotube de carbone

Travaillant sur des substrats de carbone traités par arc électrique, Iijima découvrit en 1991 les nanotubes de carbone (CNT) [3]. Ces structures 1D hybridées  $sp^2$  peuvent être assimilées à un ou plusieurs feuillets de graphite enroulés sur eux-mêmes afin d'en créer un tube (Fig. 1.12), on parle de nanotube mono- ou multifeuillets (acronymes anglais SW- ou MWCNT). La distance séparant chaque tube concentrique dans les MWCNT est proche de la distance interréticulaire  $d_{002}$  du graphite. Les dimensions des tubes peuvent varier de quelques Å [57,58] à quelques centaines de nm de diamètre (voire quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  pour les tubes de carbone géants [59]) et jusqu'à plusieurs cm de longueur [60]. Les SWCNT sont généralement fermés à leurs extrémités grâce à des demi-fullerènes comme

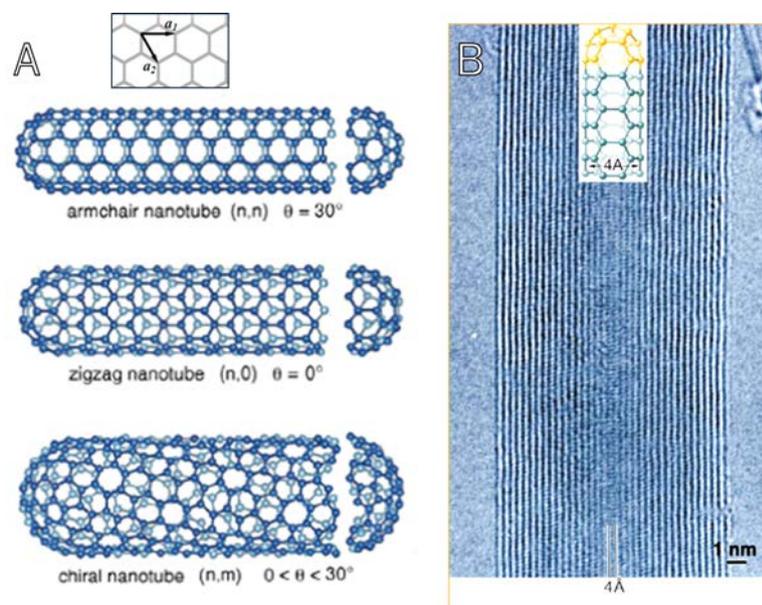


FIGURE 1.12 – (A) Représentation schématique de nanotubes de carbone simple paroi. En fonction de la chiralité du tube, ce dernier possède des propriétés différentes. (B) Cliché de microscopie électronique en transmission haute résolution d'un nanotube simple paroi de 0.4 nm de diamètre inclus dans un nanotube multi-parois [57].

montré sur la figure 1.12A. Un nanotube est caractérisé par son axe d'enroulement  $\vec{C}_h$ , appelé axe de chiralité, qui est une combinaison linéaire de vecteurs directeurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  du feuillet de graphène à l'origine du nanotube (Fig. 1.12A, encadré) tel que  $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ , où  $n$  et  $m$  sont des entiers positifs ou nuls. Le nanotube est armchair si  $n = m$ , zigzag si  $m = 0$  et chiral sinon.

Les CNT possèdent d'exceptionnelles propriétés physiques, aussi bien mécaniques, électriques que thermiques. Ces propriétés donnent lieu à de vastes applications envisageables, résumées dans la review de De Volder [61]. Les propriétés des nanotubes dépendent de leur diamètre mais aussi de leur chiralité [62]. Par exemple, si  $(2n + m)$  est un multiple de 3 alors le CNT sera métallique (conducteur électrique), sinon il sera semi-conducteur (présence d'une bande interdite). Tout cela explique le fait que les nanotubes de carbone soient les premiers produits industriels issus de la nanotechnologie. On peut par exemple retrouver des composites CNT dans les vélos des coureurs du Tour de France [61] ou dans les boucliers électromagnétiques pour l'aviation et les satellites [63].

Les nanotubes sont généralement produits par CVD en utilisant des hydrocarbures se dissociant sur des substrats à moyenne et haute température avec l'aide de nanoparticules métalliques jouant le rôle de catalyseur [64]. La technique peut aussi être couplée à un plasma [65]. On peut noter deux modes de croissance : *tip-* et *root-growth* [58] où le catalyseur est retrouvé en bout de CNT (le carbone a diffusé dans le catalyseur et le tube se forme en dessous) ou à la base du CNT (le tube se forme sur le catalyseur), respectivement. La production actuelle est basée sur des matériaux composites et films minces contenant des CNT non-organisés, ce qui en limite les propriétés. Cependant, de nouvelles solutions de synthèse permettent aujourd'hui la production de vastes réseaux de nanotubes dits superalignés [6], une solution prometteuse pour des applications futures.

### 1.3.6 Graphène

Isolé en 2004 par Geim et Novoselov [4], le graphène est un plan (2D) monoatomique de carbone : un unique feuillet graphitique (Fig. 1.11B) qui peut être considéré comme à l'origine des trois derniers allotropes présentés (Fig. 1.13 [66]). Pour leurs travaux novateurs, les deux scientifiques furent récompensés par le prix Nobel de physique en 2010. Depuis cette découverte, les propriétés exceptionnelles de ce matériau ne cessent de surprendre : un cristal de graphène parfait est plus conducteur que le cuivre, plus résistant que l'acier, plus élastique que les fibres de carbone et plus transparent que l'oxyde d'indium et d'étain utilisé notamment dans les écrans plats et écrans tactiles [66]. De plus, ces propriétés dépendent de différents facteurs comme la présence d'un champ électrique ou magnétique, le dopage chimique, le nombre de plans ( $< 10$ ) et la configuration des atomes de bord (armchair ou zigzag) [67, 68]. Ceci en fait un matériau idéal pour de nombreuses applica-

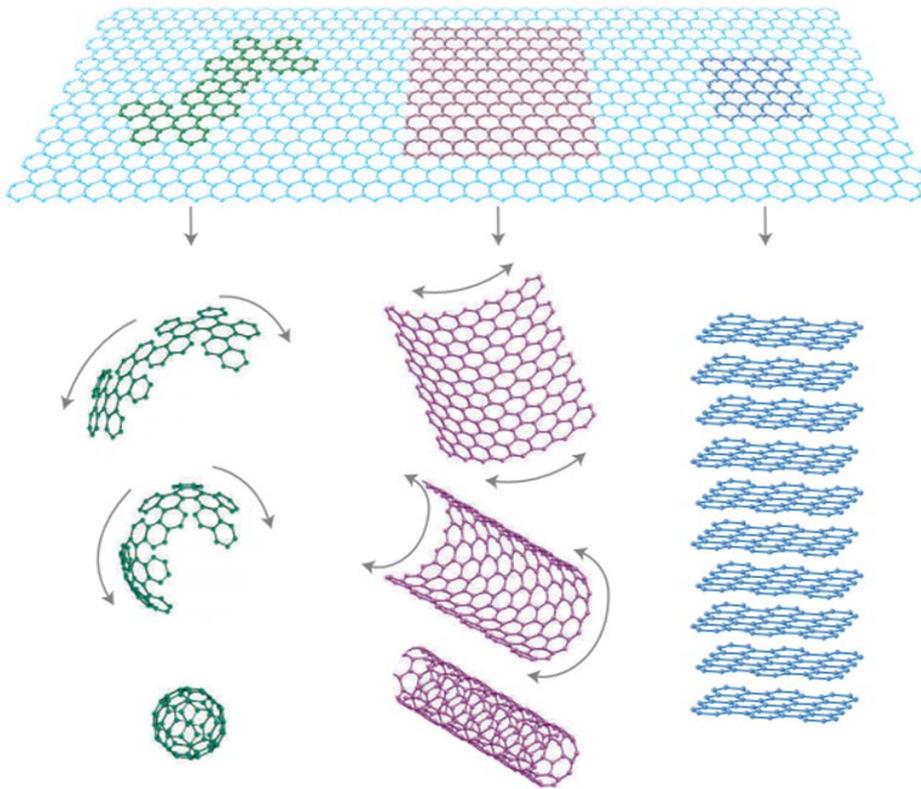


FIGURE 1.13 – Schéma du graphène : plan infini en 2D de cycles hexagonaux carbonés. Il peut être considéré comme la base de tous les allotropes hybridés  $sp^2$  : enveloppé en fullerène 0D, roulé en nanotube 1D ou bien encore empilé en graphite 3D [66].

tions [69, 70] telles que des panneaux solaires transparents [71], une meilleure acoustique pour les écouteurs [72], en passant par les applications d'émission de champ nécessitant de forts courants [8]. Cependant, les propriétés physiques de cet allotrope carboné sont extrêmement dépendantes de sa concentration en défauts et les méthodes de production actuelles ne permettent pas de créer de cristaux parfaits alliant taille conséquente et prix modeste.

Deux grandes méthodes existent pour synthétiser le graphène : l'exfoliation et le dépôt chimique en phase vapeur assistée ou non par plasma.

L'exfoliation est la technique qui a été utilisée par Geim et Novoselov, appelée méthode du scotch. Ces derniers ont positionné des masques sur un substrat de HOPG traité ensuite par plasma d'oxygène. La gravure par masque, décrite brièvement en fin de chapitre, a permis d'obtenir des plots de graphite de  $5\ \mu\text{m}$  de hauteur et de  $20\ \mu\text{m}$  à  $2\ \text{mm}$  de diamètre [4]. Ces derniers ont été ensuite fixés à une résine photosensible permettant leur séparation du reste du substrat. Les plots graphitiques ont alors été clivés avec du

ruban adhésif pour obtenir des cristaux de quelques dizaines ou centaines de feuillets graphitiques et de faible diamètre. Ces couches ont été à nouveau clivées à répétition avec du scotch qui a finalement été dissout dans de l'acétone, libérant des monocristaux de quelques plans, et parfois un seul plan, de graphène. Une autre technique, l'exfoliation en phase liquide, consiste à disperser de la poudre de graphite dans des solvants chimiques (N-méthyl-pyrrolidone [73] ou sodium dodécylbenzène sulfonate [74]) puis de plonger le tout dans un bain d'ultrason pour exfolier le graphène. Ces techniques sont prometteuses mais, même si l'exfoliation en phase liquide permet de produire des cristaux de grande taille, la densité de défauts est très importante.

Des procédés CVD ont également été développés. Ils utilisent un précurseur (gaz d'hydrocarbures) qui se décompose sur un substrat chauffé à moyenne ou haute température. Pour la synthèse du graphène, un substrat de nickel ou de cuivre chauffé entre 800 et 1100°C est préféré [70, 75]. Utilisant une technique CVD sur feuille de cuivre, Bae *et al.* ont réussi à produire des films de graphène pour électrodes transparentes d'une taille de 75 cm aux propriétés intéressantes pour l'industrie [5]. La technique CVD est très souvent couplée à un plasma permettant de synthétiser des films à plus basse température. Cette méthode fut utilisée pour synthétiser des feuillets de graphène verticalement alignés sur différents type de substrats en plasma rf [7]. Couplée à un plasma micro-ondes, la technique a permis l'obtention de graphène plus pur et à une vitesse de croissance plus rapide qu'avec n'importe quelle autre méthode, à une température de seulement 500°C sur des substrats d'acier inoxydable et en mélange méthane-hydrogène [76]. La présence du plasma implique que la matière déposée soit gravée par les radicaux d'hydrogène H, qui sont réactifs. Nous détaillons ce phénomène dans la dernière section de ce chapitre.

Tous ces allotropes carbonés s'organisent en de larges cristaux de dimensions nano- (haute pureté), micro- et même macrométrique. Cependant, comme nous le détaillons section suivante, l'allotrope présentant le plus grand nombre de formes géométriques cristallines est le graphite.

## 1.4 Nano- et microcristaux de graphite

Les allotropes du carbone sont à l'origine d'une multitude de structures et cristaux différents. On parle de structure graphitique lorsqu'une structure carbonée est très largement composée de carbone hybridé  $sp^2$ . Existant aussi bien à l'état naturel que synthétique, les géométries de tels cristaux sont très variées et très ordonnées, même à l'échelle micrométrique. On peut citer les flakes [77], dentrites [78], whiskers [79], cônes [80, 81], oignons [82], sphères [83] et cristaux polyédraux [84–86] de graphite. Ces structures peuvent être vues comme un empilement ordonné de feuillets de graphène mais pas seulement car beaucoup

de cristaux graphitiques présentent des boucles sur leurs facettes, c'est-à-dire des demi-nanotubes liant des plans de graphène voisins entre eux. Parmi ces cristaux, on compte les nanofibres de carbone ainsi que les cônes et polyédres de graphite.

### 1.4.1 Nanofibres de carbone

Le caractère versatile du carbone et du graphite se retrouve dans les différentes configurations possibles des nanofibres de carbone (CNF), comme illustré figure 1.14 [87]. Pour résumer, une nanofibre de carbone est un empilement de plans de graphène menant à un très large facteur de forme (rapport longueur sur largeur). C'est d'ailleurs pour cela que l'on trouve les CNT dans la famille des CNF. L'arrangement des feuillets peut se faire par enroulement (nanotubes); par empilements perpendiculaire (plaquettes), incliné (à

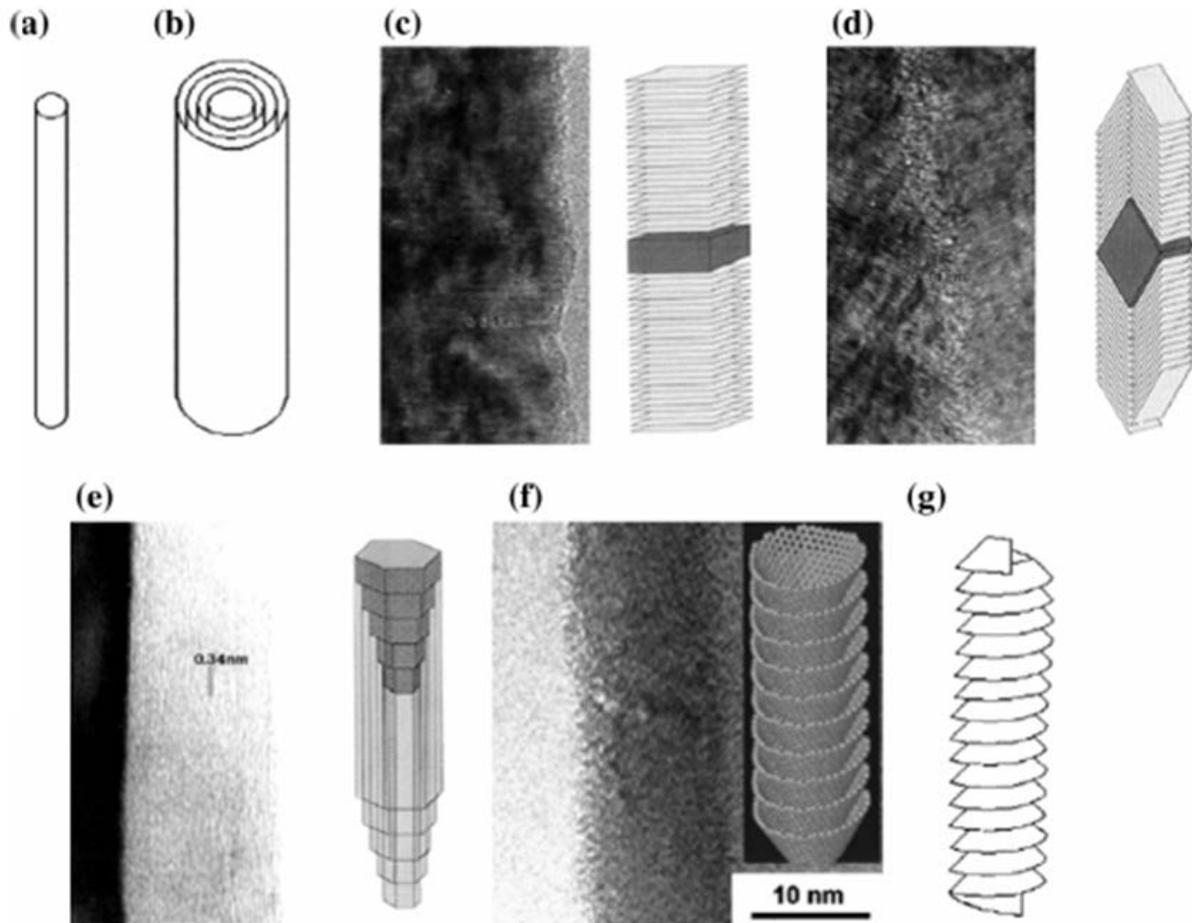


FIGURE 1.14 – Représentations schématiques et/ou clichés MET des différentes configurations des nanofibres de carbone [87]. (a) SWCNT, (b) MWCNT, (c) en plaquettes (*platelet*), (d) à chevrons (*herringbone*), (e) tubulaire, (f) en cornets empilés (*stacked-cup*), (g) et en cône-hélice (*cone-helix*).

chevrons) ou parallèle (tubulaire) à l'axe de la fibre ou encore par empilements de cornets ou en cône à hélice.

La méthode principale de synthèse des CNF est la CVD par injection d'hydrocarbures (ou CO) sur un catalyseur (métal de transition : fer, nickel ou cobalt) à des températures comprises entre 500 et 1200°C en atmosphère hydrogène [87]. Le processus de formation peut se résumer en 3 étapes : décomposition des hydrocarbures puis transport sur la surface du catalyseur, dissolution du carbone et diffusion dans le cœur de la particule métallique, précipitation dans la forme graphitique à l'autre extrémité du catalyseur. Les atomes de carbone "poussent" la particule de métal et la fibre croît en dessous (Fig. 1.15, analogue à la *tip-growth* des CNT) [88]. Le choix du type de CNF est gouverné non seulement en contrôlant les paramètres CVD de traitement mais aussi en agissant sur les fibres après traitement, par exemple par gravure plasma ou recuit. Ce procédé a d'ailleurs été très largement étudié car chauffer à plus de 2800°C permet d'augmenter considérablement la graphitisation du produit obtenu [89].

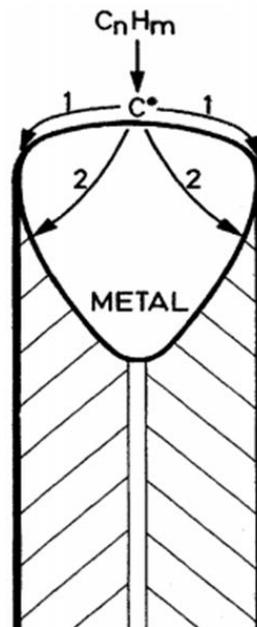


FIGURE 1.15 – Représentation schématique de la croissance d'une nanofibre de carbone par CVD sur un catalyseur. (1) Diffusion en surface et (2) dans le catalyseur [88].

Les applications des CNF sont globalement similaires à celles des CNT : émission de champ, additifs pour polymères afin de former des matériaux composites avec de meilleures propriétés thermique, mécanique ou électrique, anodes pour batteries lithium-ion et électrodes pour piles à combustibles [87]. Notre intérêt pour les études sur les nanofibres s'oriente principalement sur une des techniques de post-traitement : la graphi-

tisation à très haute température en atmosphère neutre. Cette dernière est connue pour créer des boucles joignant les bords de plans de graphène situés sur les flancs des CNF (Fig. 1.16) [90]. Comme l'expliquent Endo *et al.* [91], en chauffant, la désorption de l'hy-

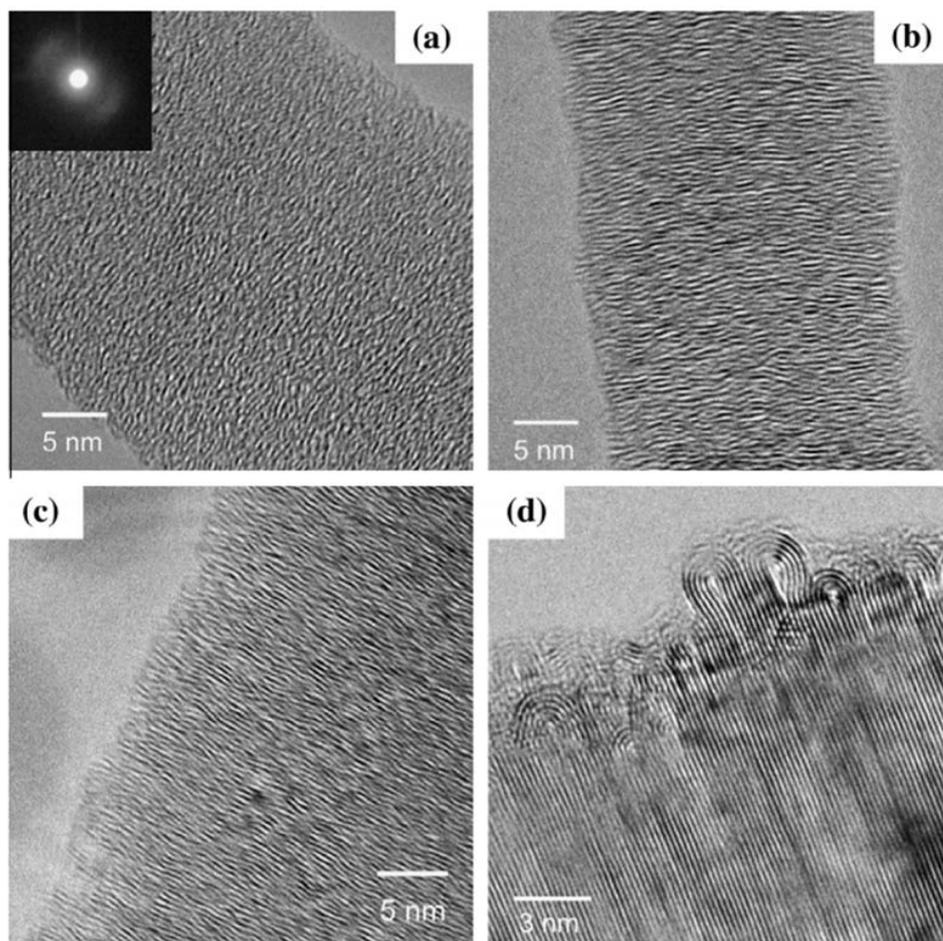


FIGURE 1.16 – Images MET de CNF avant (a) et après traitement thermique à 1000 (b), 1500 (c) et 2800°C (d) [90]. Le cliché de diffraction en (a) montre le caractère plus amorphe de la fibre avant le traitement thermique.

drogène provoque l'apparition de liaisons pendantes le long des flancs des CNF, les bords de plans ne sont alors plus passivés et se lient entre plans voisins afin de minimiser leur énergie de surface par un phénomène de *zipping* [92]. À partir de 1200°C, des boucles simples apparaissent, liant deux plans de graphène consécutifs (Fig. 1.16c). À plus haute température, la configuration simple boucle n'est plus stable, des boucles multiples sont donc observées (Fig. 1.16d).

Ces boucles se retrouvent dans d'autres types de structures graphitiques : les cônes [80] et polyèdres de graphite [84].

## 1.4.2 Cônes et polyèdres de graphite

### Cristaux microscopiques

Les cônes et cristaux polyédraux de graphite (Fig. 1.17) sont formés aussi bien dans la Nature [81, 93, 94] que par synthèse [80, 84, 86, 95, 96]. Tout comme les CNF, on peut distinguer les structures tubulaires, où les plans de graphène sont parallèles à l'axe du cône, des cristaux en plaquette, où les plans de graphène lui sont perpendiculaires. Comme mentionné ci-dessus, les terminaisons des bords de plans graphitiques présentent très souvent des boucles (Fig. 1.17BD). On confère à ces cristaux des applications telles que des émetteurs de champ et des pointes de microscope à sonde locale. Leur grande rigidité et stabilité chimique sont souvent évoquées.

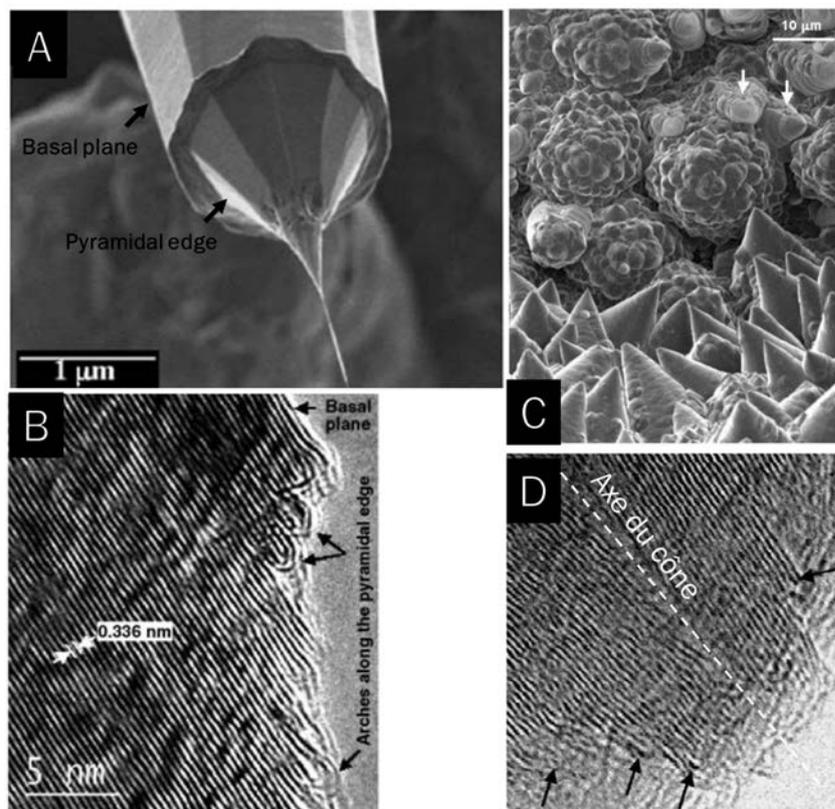


FIGURE 1.17 – Cônes et cristaux polyédraux de graphite. (A) Cliché MEB d'un cristal polyédral de graphite de type tubulaire avec un nanotube en son centre [96]. (B) Imagerie MET d'un tel cristal avec des boucles (ou arches) le long de ses facettes [84]. (C) Cônes de graphite à l'état naturel, empilement de type cône-hélice [81]. (D) Cliché MET de l'apex d'un cône de type tubulaire. Les flèches indiquent des boucles simples liant les plans de graphène [80].

La production de tels matériaux implique généralement une méthode PECVD alliant, par exemple, azote et méthane [95] ou des conditions extrêmes comme lors d'arcs électriques entre électrodes de graphite en atmosphère hélium-hydrogène [86] ou encore par

torche d'oxy-acétylène sur substrats de molybdène entre 1000 et 1300°C [96]. Ces méthodes permettent l'obtention de larges cristaux graphitiques très ordonnés jusqu'à quelques dizaines de microns mais ne présentant aucune direction d'alignement préférentielle. Il est aussi possible de synthétiser des structures de morphologie similaire par plasma basse pression que nous détaillons ci-dessous.

### Cristaux submicroniques

Certaines applications, comme les émetteurs de champ, requiert des structures nanométriques arrangées selon une direction préférentielle, on parle de nanostructures verticalement alignées. Ces caractéristiques peuvent être obtenues grâce à la synthèse par plasma basse pression [97].

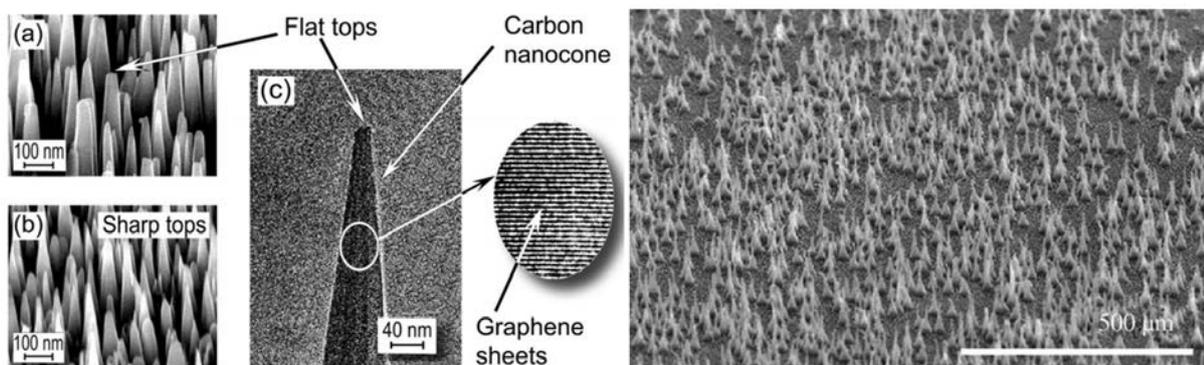


FIGURE 1.18 – Nanocônes de graphite formés par plasma à l'aide de deux processus différents : dépôt (**gauche**) [9] et gravure (**droite**) [11].

Lors d'un traitement par plasma, deux grands phénomènes de formation de structures s'opposent : dépôt et gravure. Lorsque le mélange gazeux contient des hydrocarbures, ces derniers se dissocient dans le plasma et des radicaux carbonés peuvent se déposer à la surface d'un substrat, chauffé ou non. La variation des conditions plasma peut permettre diverses possibilités d'organisation des espèces déposées. La gravure est due à l'irradiation constante des radicaux actifs (p. ex. H et O) et ions (p. ex.  $\text{Ar}^+$ ) du plasma sur la surface du substrat. Cette partie sera détaillée dans la section suivante. Brièvement, les radicaux créés par la dissociation des gaz injectés cherchent à minimiser leur énergie en se liant aux atomes de la surface du substrat. De plus, il existe une différence entre le potentiel régnant au sein du plasma et le potentiel du substrat. Cette différence engendre un champ électrique perpendiculaire à la surface du substrat qui accélère les ions. Ces phénomènes conduisent à la formation de nanostructures verticalement alignées (Fig. 1.18) : des nanocônes formés par dépôt en plasma  $\text{Ar}+\text{H}_2+\text{CH}_4$  sur substrat de silicium [9] ou de nickel [98,99] et par gravure de substrat de HOPG en plasma d'oxygène [11].

## 1.5 Interactions plasma-carbone

La plupart des structures ou allotropes carbonés présentés jusqu’alors peuvent être synthétisés grâce à un plasma, alliant dépôt, si des espèces hydrocarbonées sont injectées, et gravure du substrat ou des espèces déposées. En outre, la gravure par plasma est très utilisée dans la micro-électronique, afin de retirer une ou plusieurs couches de matériaux. Comme nous l’avons vu, cette technique peut aussi être employée pour synthétiser des nanostructures graphitiques verticalement alignées. Lors de ma thèse, j’ai utilisé la gravure par plasma radiofréquence (rf) pour former de nouveaux cristaux de graphite. Il est donc important de donner quelques bases sur les phénomènes d’interactions plasma-carbone.

### 1.5.1 Plasma

Un métal est conducteur car ses électrons de valence sont libres de se déplacer dans le solide et donc capables de conduire un courant électrique. Dans un plasma, l’énergie apportée à un gaz provoque l’ionisation des atomes et molécules libérant des électrons. Le plasma peut donc lui aussi être vu comme un conducteur de courant et est caractérisé par sa densité électronique  $n_e$ . Les applications des plasmas sont multiples et très variées ; en plus de celles déjà données, nous pouvons également évoquer la propulsion spatiale [100] ou encore la fusion thermonucléaire contrôlée [101].

#### Grandeurs fondamentales

Pour créer un plasma, le moyen le plus utilisé est d’apporter de l’énergie aux électrons initialement présents dans un mélange gazeux grâce au rayonnement cosmique. Ils subissent ensuite des collisions avec le gaz environnant. Ces collisions peuvent être élastiques, où l’énergie cinétique est conservée, ou inélastiques, où une partie de l’énergie de l’électron incident est absorbée par l’espèce gazeuse (p. ex. excitation électronique, mode vibratoire moléculaire). De telles collisions peuvent engendrer un gain d’énergie pour un électron d’un atome ou d’une molécule du gaz qui se retrouvera sur une orbitale plus énergétique et possiblement instable. Lors de sa relaxation, ce dernier engendra un photon. C’est pourquoi les plasmas sont générateurs de lumière.

Une collision inélastique peut aussi être ionisante menant à la création d’un électron supplémentaire. Les collisions entre espèces sont généralement décrites par leur section efficace  $\sigma$  qui est liée à la probabilité d’interaction entre l’électron incident et une espèce spécifique pour une réaction donnée. Dû à des propriétés quantiques,  $\sigma$  dépend de l’énergie  $\epsilon$  de l’électron incident, l’autre espèce, beaucoup plus lourde (atome, molécule, ion), étant supposée fixe (cible). La figure 1.19 présente un exemple des sections efficaces des processus élastiques et inélastiques en plasma d’argon en fonction de l’énergie des électrons incidents.

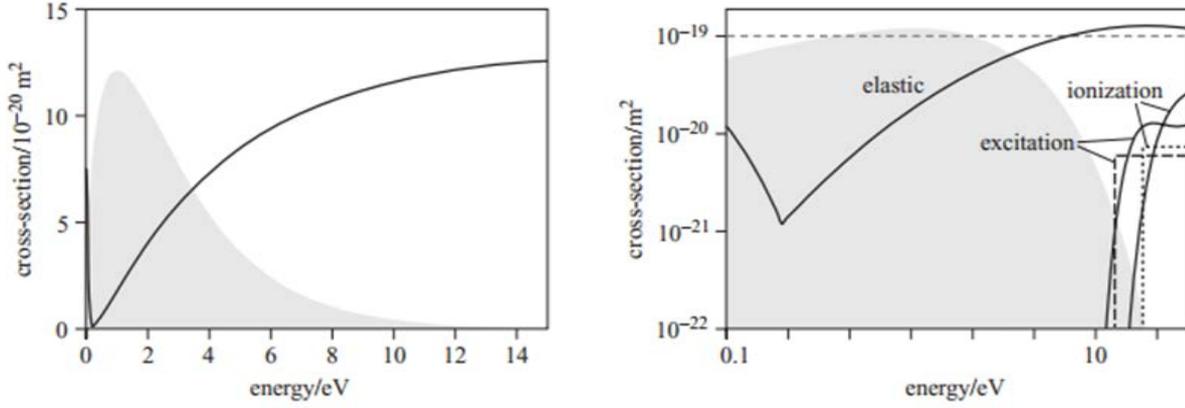


FIGURE 1.19 – Sections efficaces élastiques et inélastiques en plasma d'argon. La courbe grise représente une fonction de distribution en énergie des électrons de type Maxwellienne centrée sur 1 eV [102].

À titre de comparaison, une fonction de distribution en énergie des électrons est donnée. Une telle fonction peut être approximée par une Maxwellienne, centrée sur la température électronique  $T_e$ . Dans l'exemple ci-dessus, elle est de 1 eV. Dans les plasmas utilisés lors de mes travaux, la température électronique varie entre 2 et 7 eV.

Deux paramètres supplémentaires caractérisent les événements collisionnels : le libre parcours moyen  $\lambda$ , distance moyenne entre deux collisions, et la fréquence de collisions  $\nu$ , tels que :

$$\lambda = 1/n_g\sigma(\epsilon) \quad (1.4)$$

$$\nu = n_g\sigma(\epsilon)v \quad (1.5)$$

où  $\epsilon$  et  $v$  représentent l'énergie et la vitesse de l'électron incident,  $n_g$  est la densité d'atomes ou de molécules du gaz. Lors d'une ionisation, un électron incident et un neutre, avant collision, donnent deux électrons et un ion positif, après collision. La neutralité est donc conservée dans un plasma. Ainsi, si un événement provoque un déséquilibre local de la répartition des charges, un champ électrique  $\vec{E}$  s'instaure pour rétablir l'équilibre des charges. Un plasma est donc globalement neutre, on parle de quasi-neutralité : la densité électronique est égale à la densité ionique  $n_e = n_i = n_0$ .

Il existe cependant des régions où cette relation n'est pas respectée, par exemple à l'interface entre le plasma et les parois du réacteur. Pour caractériser les zones de non neutralité, on introduit une longueur caractéristique appelée longueur de Debye  $\lambda_{De}$ . Cette longueur représente la distance caractéristique sur laquelle la quasi-neutralité n'est pas respectée. Au-delà de  $\lambda_{De}$ , le déséquilibre entre  $n_e$  et  $n_i$  (charge d'espace) provoqué par

une surface est écranté. La longueur de Debye est donnée par la relation :

$$\lambda_{De} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 T_e}{qn_0}} \quad (1.6)$$

avec  $T_e$  la température électronique (en électron-volt, eV)<sup>5</sup>,  $q$  la charge élémentaire et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. Dans les plasmas que nous utilisons, elle varie de quelques centièmes à quelques dixièmes de millimètre. Cette longueur caractéristique existe également au sein du plasma, on parle alors de sphère de Debye. Elle est due à la mobilité bien plus grande des électrons par rapport aux ions, qui sont supposés fixes en plasma rf. En raison de ce déséquilibre local, les électrons oscillent autour des ions, comme des oscillateurs harmoniques, à une fréquence caractéristique appelée pulsation plasma électronique  $\omega_{pe}$ . Par exemple, si dans une zone du plasma les électrons sont déplacés, les ions vont exercer sur les électrons une force de Coulomb attractive pour les ramener à leur position initiale. Sachant que les électrons possèdent une grande mobilité, ils peuvent dépasser leur position d'équilibre et ainsi osciller. Cette pulsation peut donc être considérée comme la fréquence caractéristique de réponse des électrons à une perturbation et est donnée par la relation :

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^2 n_0}{\epsilon_0 m_e}}, \quad (1.7)$$

où  $e = -q$  est la charge de l'électron. Une relation similaire existe pour les ions avec  $\omega_{pi} = \sqrt{q^2 n_0 / \epsilon_0 m_i}$ . Les électrons répondent donc bien plus rapidement à une perturbation que les ions car  $m_e/m_i \simeq 1830$ . En plasma rf où le courant circulant dans le circuit varie à la fréquence de 13.56 MHz, les ions ne "voient" que la valeur moyenne des variations du champ  $\vec{E}$  alors que les électrons y répondent instantanément. On parle de chauffage électronique car les électrons sont les seuls à absorber directement l'énergie électrique injectée dans le plasma. Les collisions élastiques entre électrons et espèces lourdes (majoritairement les neutres) étant peu efficaces, en plasma faiblement ionisé (froid), il en résulte que  $T_e \gg T_i = T_n$ <sup>6</sup>.

Cette pulsation caractéristique  $\omega_{pe}$  est aussi une fréquence de coupure car une onde électromagnétique  $\omega = 2\pi f$  de fréquence inférieure à  $\omega_{pe}$  ne pourra se propager dans le plasma qui, sans champ magnétique externe, a pour indice de réfraction  $N$  :

$$N^2 \simeq 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2}. \quad (1.8)$$

5. Le lien entre électron-volt, Kelvin et Joules est donné par l'analogie  $T_e(\text{eV}) = q \cdot T_e(\text{J}) = k_B/q \cdot T_e(\text{K}) \simeq \frac{1}{11600} T_e(\text{K})$  où  $q$  est la charge élémentaire et  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

6. Dans un plasma rf, la température électronique se situe généralement entre 1 et 5 eV alors que la température des ions est de l'ordre de la température du gaz  $T_n$ , soit environ 0.05 eV.

Ainsi,  $\omega < \omega_{pe}$  implique un indice de réfraction complexe. Les perturbations induites par les ondes sont donc évanescentes et diminuent sur l'épaisseur de peau. Ceci justifie par exemple l'utilisation d'ondes radio ayant une fréquence inférieure à la fréquence caractéristique du plasma constituant l'ionosphère. De cette manière, les ondes sont réfléchies sur l'ionosphère, permettant les télécommunications sur de vastes distances.

## Gaines

Les électrons étant bien plus mobiles que les ions, les pertes électroniques sont favorisées. Dans le cas d'une surface isolée, les électrons chargent cette dernière négativement par rapport au plasma de potentiel  $V_p$ , à un potentiel appelé potentiel flottant  $V_f$ . Cette différence de potentiel crée un champ électrique qui accélère les ions vers la surface et repousse les électrons dans le plasma. Ceci permet l'égalité des flux électronique et ionique affectant la surface afin de conserver la quasi-neutralité du plasma (écranage). Cette région de charge d'espace est appelée gaine et se retrouve aux interfaces entre plasma et parois ( $V_f = 0$  car reliées à la terre) ou tout autre objet comme par exemple un substrat isolé (à  $V_f$ ) ou une sonde de Langmuir (potentiel  $V_s$  que l'on fait varier, détaillée chapitre 2). Comme le montre la figure 1.20, en bordure de gaine, un faible champ électrique règne afin d'accélérer les ions qui, pour satisfaire l'équilibre des flux sur la surface, doivent entrer dans la gaine à la vitesse de Bohm [103] :

$$v_B = e^{-0.5} \sqrt{qT_e/m_i} \quad (1.9)$$

avec  $T_e$  en eV et  $m_i$  en kg, la masse de l'ion. On constate sur la figure 1.20, que la densité électronique chute fortement dans la gaine. Ceci est dû au fait qu'en assumant une distribution de Boltzmann, la densité électronique est donnée par :

$$n_e(x) = 0.6 \cdot n_0 \cdot e^{V(x)/T_e} \quad (1.10)$$

où  $0.6 \cdot n_0$  est la densité électronique et ionique à l'entrée de la gaine [102],  $V(x)$  est le potentiel en fonction de la position  $x$ , en V, et avec  $T_e$  en eV<sup>7</sup>. Notons que la densité ionique diminue aussi. Cela provient de l'hypothèse d'une gaine non collisionnelle, impliquant donc des flux électronique et ionique égaux en tout point de la gaine. Ainsi, à l'entrée de la gaine, le flux ionique sera :

$$\Phi_i = 0.6 \cdot n_0 v_B. \quad (1.11)$$

---

7. Avec  $T_e$  en eV et  $V(x)$  en V, il n'est pas nécessaire d'effectuer la multiplication par la charge élémentaire  $q$ .

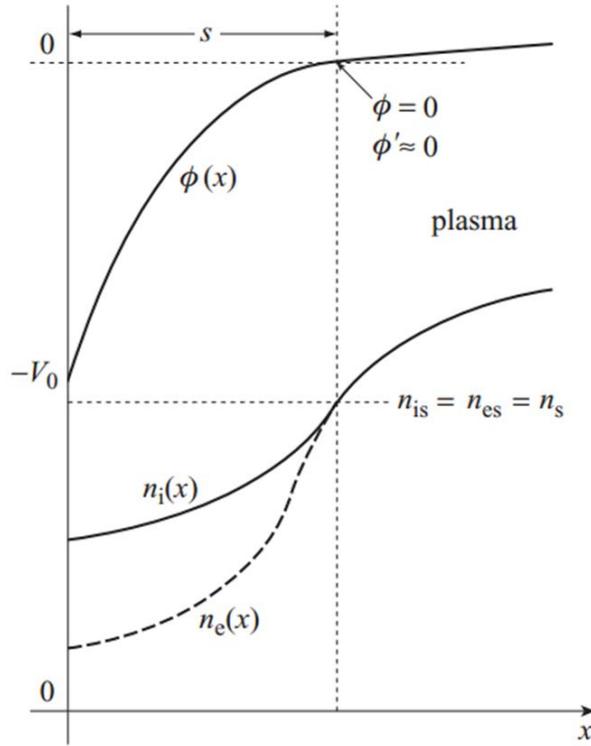


FIGURE 1.20 – Représentation du potentiel  $\phi$  et des densités électronique  $n_e$  et ionique  $n_i$  à l'interface plasma-paroi illustrant la présence d'une gaine d'épaisseur  $s$  [102].  $V_0$  est le potentiel à la paroi.

Sachant que les ions accélèrent dans la gaine, leur vitesse augmente. La conservation du flux, sans ionisation dans la gaine, ce qui est le cas à basse pression, impose donc la baisse de leur densité.

L'épaisseur  $s$  de la gaine dépend bien entendu du potentiel appliqué aux surfaces ainsi que de  $n_e$ ,  $T_e$  et  $m_i$ . Sans polariser la surface, elle est généralement de quelques  $\lambda_{De}$ . On peut estimer la taille moyenne (sur un cycle rf) de la gaine par la relation [104] :

$$s \simeq \lambda_{De} \ln \left( \frac{m_i}{m_e} \right) \quad (1.12)$$

soit, avec  $n_e = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_e = 2.5 \text{ eV}$ ,  $m_e = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$  et  $m_i = 6.64 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$  (argon),  $s \simeq 0.1 \text{ mm}$ .

L'égalité des flux électronique et ionique implique également le fait que les potentiels plasma et flottant soient liés à la température électronique. Ainsi, en plasma d'argon, on a  $V_p - V_f \simeq 5.2 \cdot T_e$  [100]. Cette différence entre  $V_p$  et  $V_f$  est d'importance capitale car, dans nos plasmas de gravure, les substrats sont isolés et sans polarisation supplémentaire, c'est-à-dire qu'ils sont au potentiel  $V_f$ . Il en résulte que les ions sont accélérés vers la surface à

une énergie  $E_{ion} = V_p - V_f$  ( $E_{ion}$  en eV,  $V$  en volts<sup>8</sup>). Notons que cette affirmation n'est valable qu'à basse pression où les collisions entre ions et neutres peuvent être négligées dans la gaine [105]. Dans la mesure où nos expériences se déroulent à 10 mTorr (1.3 Pa), nous considérons cette expression comme étant une bonne approximation.

### Interactions avec la surface

La gaine est un phénomène intrinsèque à l'interface plasma-parois. Cette dernière engendre un flux d'ions sur les surfaces exposées au plasma. Ceci est générateur de problèmes, notamment au sein des réacteurs à fusion nucléaire car les ions très énergétiques sont capables d'endommager la surface par gravure physique ou pulvérisation. Cependant, il est possible d'exploiter cette énergie, et de l'utiliser en procédé pour traiter des surfaces. Il faut noter qu'à cause du champ électrique dans la gaine, à basse pression, les ions arrivent perpendiculairement à la surface des substrats. Il est aussi possible de polariser ces derniers afin de contrôler l'énergie des ions. Rappelons que, dans un plasma, si les électrons peuvent ioniser, ils peuvent aussi dissocier les molécules et ainsi créer des radicaux actifs, p. ex. O et H. Ces derniers s'adsorbent chimiquement à la surface exposée au plasma et permettent une gravure de type chimique.

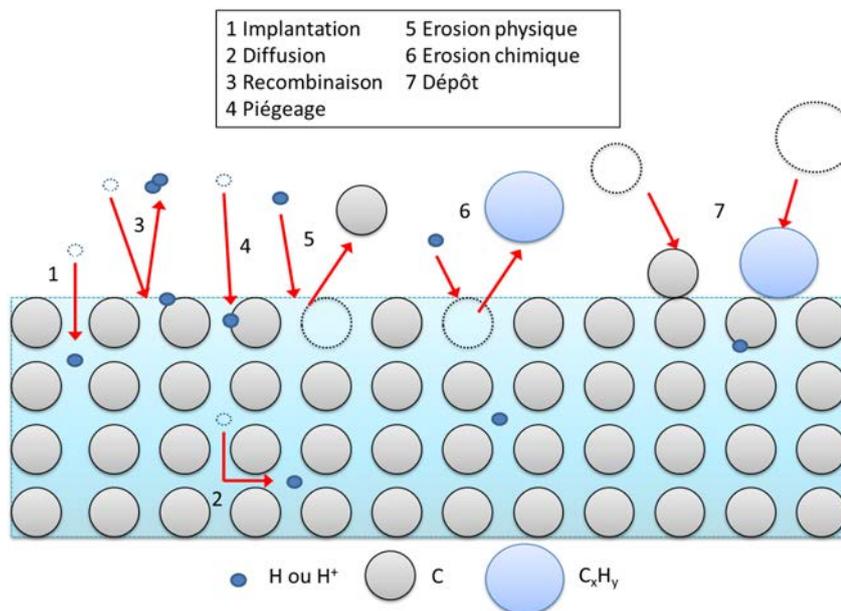


FIGURE 1.21 – Quelques exemples d'interactions entre plasma et surface carbonée dans un plasma d'hydrogène. Les espèces du plasma autres que H et H<sup>+</sup> ne sont pas prises en compte [106].

Lorsqu'une particule du plasma arrive sur la surface, selon sa nature et son énergie, différents phénomènes peuvent se produire. Quelques exemples sont représentés figure 1.21

8.  $E_{ion}$  en joules est donnée par la relation  $E_{ion} = q(V_p - V_f)$  où  $q$  est la charge élémentaire.

entre un plasma d'hydrogène et une surface carbonée [106]. L'hydrogène peut s'implanter en profondeur (dans les premiers nanomètres seulement), diffuser entre les plans atomiques, se chimisorber (création de liaison chimique avec un atome du substrat), se recombiner avec un hydrogène adsorbé, éroder le substrat physiquement (ion) ou chimiquement (atome). La matière éjectée par les processus d'érosion peut ensuite se redéposer. Le schéma omet cependant la réflexion des ions et radicaux incidents, les cascades collisionnelles dans le matériau et la diffusion interstitielle ou de surface des atomes de carbone éjectés de la matrice carbonée. De plus, seuls les atomes H et les ions  $H^+$  sont représentés. Dans un plasma d'hydrogène, différents ions coexistent. Nous détaillons ce point et l'étendons à nos conditions expérimentales dans la section suivante.

### Radicaux et ions en plasma hydrogène/argon

En mélange Ar/ $H_2$  à faible pression ( $p \simeq 10$  mTorr), il existe principalement 5 ions différents. Par ordre de prépondérance, on donne  $ArH^+$ ,  $Ar^+$ ,  $H_3^+$ ,  $H_2^+$  et enfin  $H^+$ . Des mesures ont été réalisées par Sode *et al.* [107] dans un plasma inductivement couplé à  $p = 7.5$  mTorr et  $P_{rf} = 600$  W en mélange Ar/ $H_2$  (proportion d'argon  $f_{Ar}$ ). Elles sont représentées Fig. 1.22A. On constate que  $ArH^+$  est bien l'ion dominant sur toute la gamme

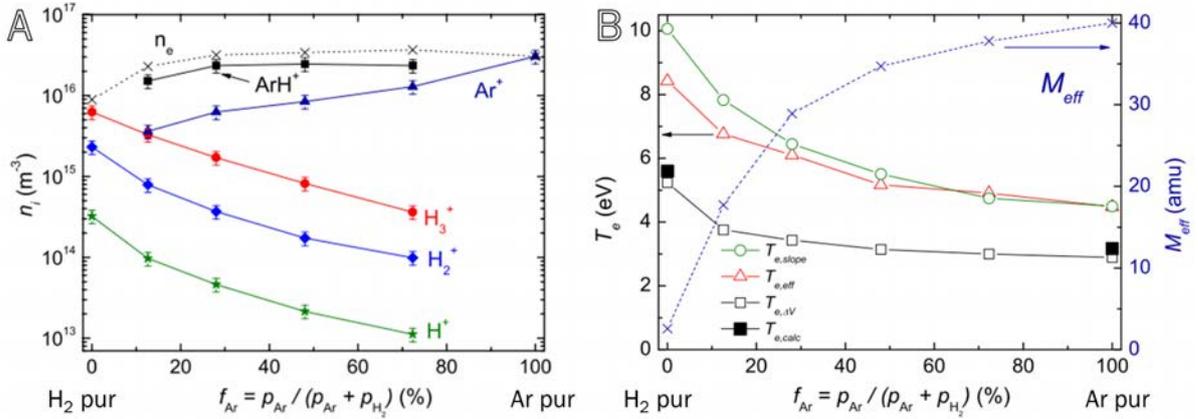


FIGURE 1.22 – (A) Densités ioniques  $n_i$  et électronique  $n_e$  en fonction de la proportion d'Ar  $f_{Ar}$  dans le mélange Ar/ $H_2$  [107]. (B) Température électronique  $T_e$  et masse effective des ions  $M_{eff}$  en fonction de  $f_{Ar}$ .  $T_{e,\Delta V}$  (carrés vides) est la valeur d'intérêt pour notre étude car déterminée par sondes de Langmuir [108].  $p = 7.5$  mTorr,  $P_{rf} = 600$  W.

$f_{Ar}$  sauf bien entendu à très faible pourcentage d'Ar, où  $H_3^+$  possède la plus forte densité, et à très fort pourcentage d'Ar où l'ion  $Ar^+$  est prépondérant. Cette distribution d'ions explique la courbe de la masse effective des ions  $M_{eff}$  dans le mélange Ar/ $H_2$  (Fig. 1.22B) que nous utiliserons chapitre 3. Les ions engendrent une gravure de type physique, en transmettant leur quantité de mouvement au substrat.

Afin d'expliquer la baisse de  $n_e$  (Fig. 1.22A) avec l'ajout d' $H_2$ , nous devons prendre en compte les collisions inélastiques. Celles entre  $H_2$  à l'état fondamental et les électrons ont une section efficace maximale pour  $E_{\text{électron}} = 2 - 3$  eV [109]. Ces valeurs aussi basses sont dues à la possibilité d'exciter les rotations et les vibrations de la molécule. Pour comparer, les collisions inélastiques entre Ar à l'état fondamental et les électrons ont leur maximum aux alentours de 20 eV [110]. Ainsi, en mélange Ar/ $H_2$ , l'hydrogène consomme une partie de l'énergie des électrons à cause des rotations et des vibrations de la molécule. Cette consommation d'énergie, à pression constante, résulte dans la plupart des cas en une baisse de  $n_e$  sans modifier notablement  $T_e$  (excepté lors du passage en plasma d' $H_2$  pur) [108]. La variation de  $T_e$  mesurée par sondes de Langmuir  $T_{e,\Delta V}$  est illustrée figure 1.22B par des carrés vides.

Les radicaux H sont majoritairement produits par la dissociation de  $H_2$  par collisions électroniques (section efficace maximale à 15 – 16.5 eV) mais peuvent aussi être formés par collisions entre un niveau vibrationnel de la molécule et un électron de quelques eV seulement [109]. H peut aussi être créé dans les réactions de formation des ions  $ArH^+$  et  $H_3^+$  [107]. On a généralement des rapports  $n_H/n_{ions}$  de l'ordre de une à plusieurs centaines [108, 111–113]. Les radicaux engendrent une gravure de type chimique en se chimisorbant au substrat, formant des hydrocarbures faiblement liés qui désorbent thermiquement ou par irradiation ionique.

Dans les prochaines sections, les processus d'interactions plasma-surface les plus importants pour notre étude (gravures physique et chimique) sont détaillés et appliqués au cas du graphite traité par plasmas d'hydrogène-argon (érosion chimique assistée par irradiation ionique ou dommages induits par irradiation ionique).

## 1.5.2 Gravure physique

La gravure physique est un phénomène où des ions énergétiques, créés par faisceau d'ions ou encore accélérés dans une gaine plasma ou par une polarisation de l'échantillon à traiter, éjectent des atomes de la surface d'un substrat. Ce phénomène est dû à un transfert d'énergie cinétique ; ce n'est donc pas un processus de type chimique. Le transfert maximal d'énergie vers un atome de carbone (de masse  $m_C$ ) du substrat  $T_{trans}$  dépend de l'angle d'incidence  $\theta_{ion}$  et de l'énergie de l'ion  $E_{ion}$ . En incidence normale, il est défini selon l'équation [114] :

$$T_{trans} = \frac{4 m_C m_{ion}}{(m_C + m_{ion})^2} E_{ion} = \gamma E_{ion} \quad (1.13)$$

Dans le cas des ions argon, on a  $\gamma = 0.71$  alors que pour l'hydrogène, ce coefficient est de 0.28. Notons que la lettre  $E$  est liée à l'énergie des particules incidentes alors que la lettre  $T$  implique l'énergie transférée aux atomes du substrat.

La gravure physique existe aussi pour des ions réactifs comme  $H^+$  ou  $O^+$ . Si ces derniers pénètrent dans le substrat, ils peuvent subséquemment se neutraliser et réagir chimiquement avec leur environnement proche. Ces effets ne sont pas considérés dans la sous-section liée à la gravure physique.

## Pulvérisation

La pulvérisation (*sputtering* en anglais) est un régime de gravure physique où la surface (cible) est bombardée par des ions de grande énergie (quelques centaines d'eV) résultant en une éjection des atomes de la cible. Il existe un seuil énergétique  $E_{ion} = E_{pulv}$  en dessous duquel la pulvérisation n'est plus prépondérante. Ce dernier est défini comme l'énergie minimale qu'un (et un seul) ion arrivant perpendiculairement à la surface doit avoir pour qu'il existe une probabilité d'engendrer l'éjection d'un atome de la cible. Pour des  $E_{ion}$  légèrement supérieures à  $E_{pulv}$ , on obtient des taux de pulvérisation théoriques de l'ordre de  $Y \simeq 10^{-7} - 10^{-4}$  [115], c'est-à-dire que pour  $10^4 - 10^7$  ions incidents, 1 seul atome du substrat est éjecté du substrat en moyenne.

$E_{pulv}$  dépend du couple matériau-ion et principalement du rapport  $A$  de la masse des atomes du substrat sur la masse des ions incidents. Il dépend aussi de l'énergie de liaison de la surface ( $T_s$ ), de l'angle d'incidence et, à moindre mesure, des processus de perte d'énergie par collisions inélastiques au sein du substrat [115]. Dans le cas du graphite, ce régime est atteint à une énergie de  $E_{pulv,Ar^+ \rightarrow C} = 56$  eV pour les ions  $Ar^+$  et de  $E_{pulv,H^+ \rightarrow C} = 39$  eV pour les ions  $H^+$  [116]. Ces valeurs peuvent sembler peu intuitives si l'on compare les coefficients  $\gamma = T_{trans}/E_{ion}$  pour ces deux espèces. Elles s'expliquent par le fait que l'irradiation par ions  $Ar^+$  engendre un régime de pulvérisation différent de celui avec des ions  $H^+$ . Nous les détaillons brièvement ci-dessous en prenant l'exemple d'une cible en graphite.

Le régime de pulvérisation requiert des ions de relativement grande énergie car le processus d'éjection d'atomes devient très efficace lors de la présence de cascades collisionnelles. Un tel phénomène existe lorsque la pénétration d'un ion incident dans le substrat génère de multiples collisions ion-atomes et atomes-atomes menant à l'éjection d'atomes de la proche surface. Imaginons un ion arrivant perpendiculairement à une surface (Fig. 1.23). La quantité de mouvement qu'il transfère à un atome du substrat est dirigée vers l'intérieur du substrat (le volume). Dans une cascade collisionnelle, les multiples collisions peuvent provoquer des transferts de quantité de mouvement dans le sens inverse, c'est-à-dire du volume vers la surface du substrat : les atomes mis en mouvement

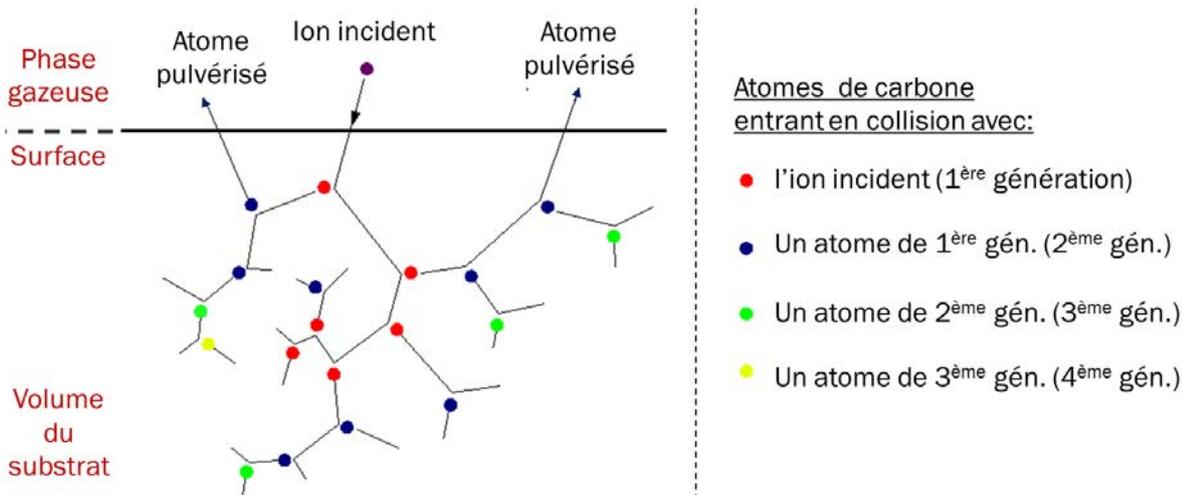


FIGURE 1.23 – Schéma du phénomène de pulvérisation [17]. Une cascade collisionnelle mène à l'éjection d'atomes de la proche surface dits "de collision secondaire" (cas de l'argon,  $A = m_C/m_{Ar}$  faible).

peuvent alors être pulvérisés.

Dans le cas d'une interaction graphite-ions argon, le rapport  $A = m_C/m_{Ar}$  est faible. L'ion  $Ar^+$  peut transmettre une grande partie de son énergie ( $\gamma = 0.71$ ) aux atomes du substrat et il est donc difficile d'inverser la direction de sa quantité de mouvement (rétrodiffusion). Un tel exemple est illustré sur la Fig. 1.23. L'ion (violet) transmet une partie de son énergie à des atomes du substrat (rouge, 1<sup>ère</sup> génération) qui, éjectés du réseau cristallin, engendrent à leur tour des collisions avec des atomes du réseau cristallin (bleu, 2<sup>ème</sup> génération) et ainsi de suite. Pour qu'un atome du volume soit éjecté du réseau cristallin, il faut lui fournir une énergie supérieure au seuil de déplacement des atomes de carbone dans le graphite ( $T_d = 15 - 20$  eV, détaillé section suivante). Pour un atome de surface en revanche, le transfert de l'énergie de liaison de surface  $T_{sub}$  (dans la direction volume  $\rightarrow$  surface) est suffisant [117]. Cette valeur est équivalente à l'enthalpie de sublimation [116] qui est de 7.4 eV dans le graphite [118]. Les atomes pulvérisés dans ce type de cascade collisionnelle sont dits "de collision secondaire" (*secondary knock-on atoms* [117]) car ce sont en majorité des atomes de carbone du volume qui expulsent les atomes de surface.

Au contraire, lors de bombardement par les ions  $H^+$ <sup>9</sup>, le rapport  $A$  est important. Les ions de faible masse transfèrent une plus faible partie de leur énergie ( $\gamma = 0.28$ ) aux atomes du substrat. Il est ainsi plus difficile d'éjecter ces derniers du réseau cristallin. Cependant, les ions peuvent être facilement rétrodiffusés dans le substrat, subir des collisions avec les

9. Nous ne parlons ici que de l'ion  $H^+$ , bien que, dans nos plasmas, les ions  $H_2^+$  et surtout  $H_3^+$  soient prépondérants.

atomes de la proche surface et leur transmettre suffisamment d'énergie, dans la direction volume  $\rightarrow$  surface, pour les pulvériser. Les atomes pulvérisés dans ce cas sont dits "de première collision" [117] car ils interagissent directement avec les particules incidentes rétrodiffusées.

Ces processus très différents expliquent l'écart observé dans les seuils de pulvérisation. À  $E_{ion}$  proche de  $E_{pulv}$ , le mécanisme de première collision ( $A$  important) est très efficace [117]. En effet, une seule collision peut suffire pour inverser la quantité de mouvement de l'ion  $H^+$  qui est ensuite susceptible de percuter un atome de l'extrême surface avec une énergie supérieure à  $T_{sub}$  (d'où  $E_{pulv,H^+ \rightarrow C} < E_{pulv,Ar^+ \rightarrow C}$ ). À de plus fortes énergies, la pénétration de l'ion est plus grande : l'éjection d'atomes de première collision diminue alors que l'expulsion d'atomes de collision secondaire devient importante [117]. Ainsi, pour une cible en graphite, le rendement maximal de pulvérisation par  $H^+$  est  $Y = 7 \cdot 10^{-3}$  à  $E_{ion} = 300 - 400$  eV. Pour  $Ar^+$ ,  $Y \simeq 0.1$  à  $E_{ion} = 300 - 400$  eV,  $Y \simeq 1$  à  $E_{ion} = 10^4$  eV et continue d'augmenter ensuite (Fig. 1.24 [116]) signifiant qu'un seul ion peut engendrer l'éjection de plusieurs atomes du substrat.

Nous ne parlons de pulvérisation qu'en présence de collisions en cascade, ce qui n'est pas le cas dans notre étude.

Dans la section relative à la fabrication du graphène par exfoliation, nous avons évoqué la gravure à l'aide de masque. Cette méthode est beaucoup utilisée en micro-électronique et en *nanopatterning*, dont le principe réside dans la reproduction d'un motif périodique

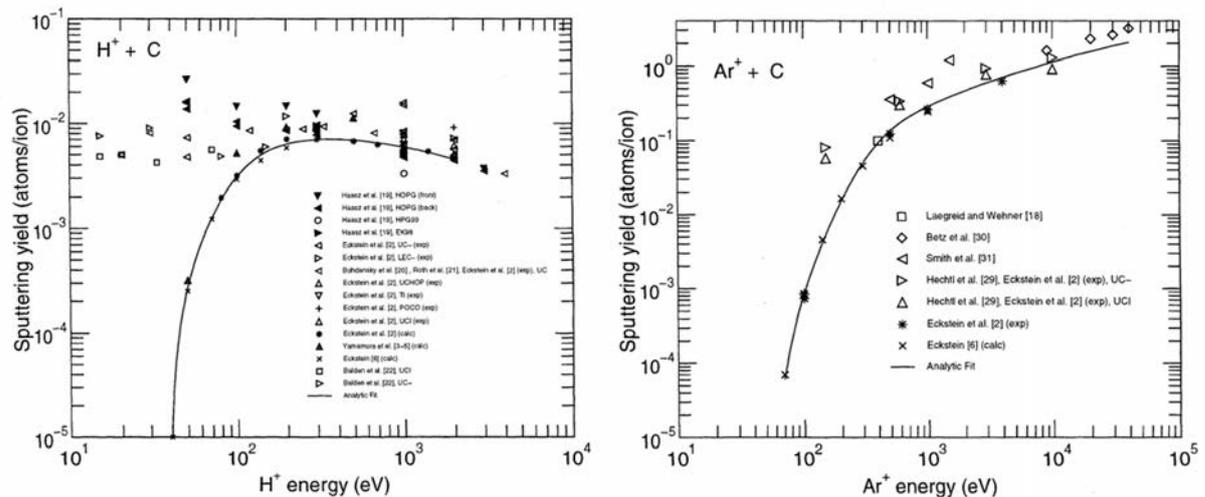


FIGURE 1.24 – Rendements de pulvérisation  $Y$  du graphite par  $H^+$  (**gauche**) et  $Ar^+$  (**droite**) mesurés et simulés en fonction de l'énergie des ions incidents [116]. L'écart entre les résultats expérimentaux et théoriques pour  $H^+$  s'explique par un phénomène de gravure supplémentaire de type chimique.

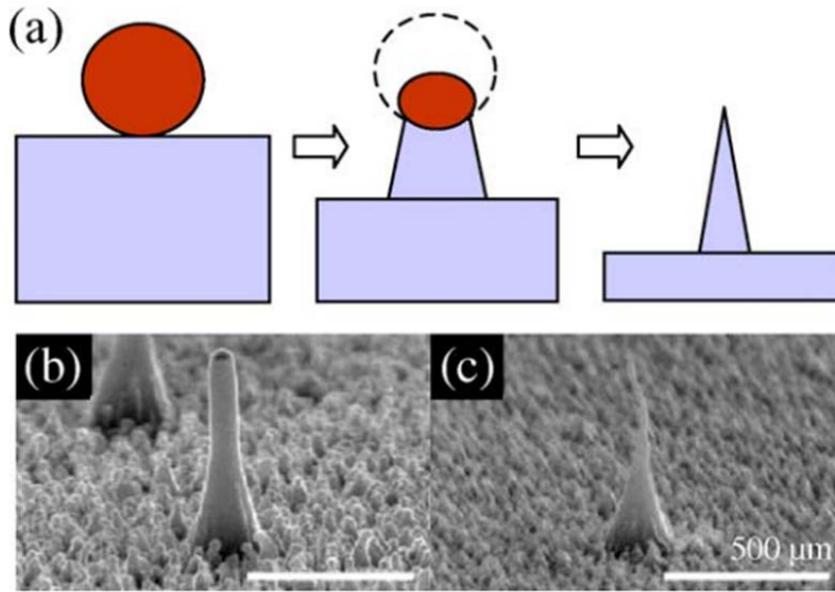


FIGURE 1.25 – Représentation schématique de la fabrication de nanocônes alignés en utilisant des nanoparticules d’or comme masque de gravure (a) et images MEB de nanocônes dans les stades intermédiaire (b) et final (c) de la fabrication [11].

à l’échelle nano- ou submicronique [13]. La technique consiste à déposer sur le matériau à graver des agrégats qui ont un seuil de pulvérisation plus élevé que le matériau. On parle alors de masque car l’irradiation ionique est moins efficace sur ces agrégats qui protègent la partie du matériau sous-jacente (Fig. 1.25). Appliqué au graphite, on peut par exemple déposer des agrégats de silice ( $\text{SiO}_2$ ) [119] ou d’or (Au) [11] sur un substrat de graphite hautement orienté (HOPG). Lors de gravure par plasma, l’échantillon est fortement polarisé afin d’être irradié par des ions de plusieurs centaines d’eV et donc d’être en régime de pulvérisation.

La pulvérisation est généralement peu dépendante de la température du substrat [116]. Cependant, pour les matériaux carbonés, une amélioration soudaine de la vitesse de gravure a été constatée au-delà de  $1000^\circ\text{C}$ , aussi bien pour les ions argon qu’hydrogène [120, 121]. Par exemple, entre 20 et  $1700^\circ\text{C}$ , le taux d’érosion du graphite par des ions  $\text{H}^+$  à 1 keV est amélioré d’un facteur 40. Ce phénomène s’explique car la cascade collisionnelle, créée par un ion, génère de nombreux atomes toujours contenus dans le volume du substrat mais expulsés du réseau cristallin. Un tel atome est dénommé interstitiel et son site cristallin, désormais vacant, est une lacune. L’interstitiel et sa lacune sont appelés paire de Frenkel. La figure 1.26A [122] illustre les sites interstitiels du graphite (atomes a et b). En effet, la distance interplanaire  $d_{002}$  étant importante (0.34 nm) par rapport aux distances interatomiques au sein des plans basaux (0.14 nm), la diffusion des interstitiels est privilégiée dans les espaces inter-plans où leur énergie de migration est

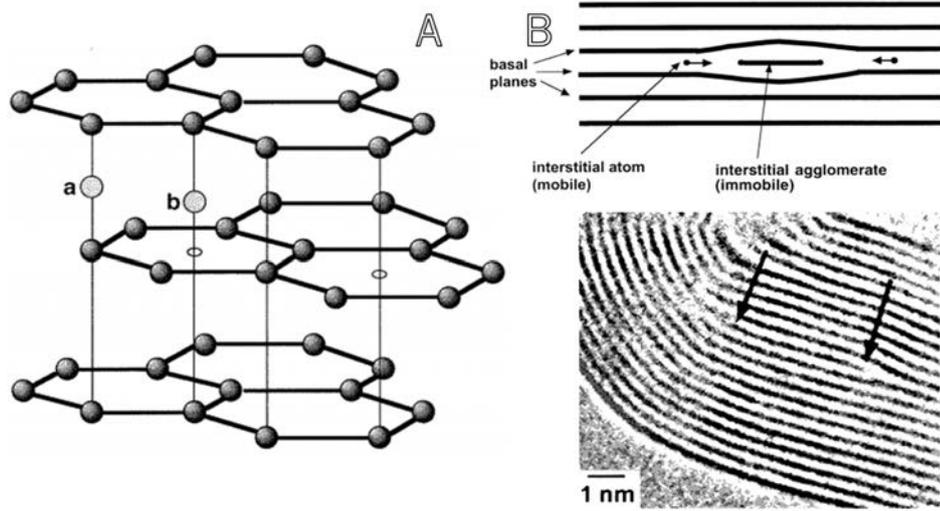


FIGURE 1.26 – (A) Schéma présentant les sites interstitiels du graphite. (B) Représentation schématique et cliché MET d'un agglomérat d'interstitiels entre les plans (002) du graphite. [122]

faible ( $\simeq 1$  eV [114,122]). Cette faible énergie rend leur désorption thermique possible aux environs de  $1000^\circ\text{C}$ . Ce processus de désorption de l'interstitiel est aussi appelé sublimation, c'est pourquoi ce mécanisme d'amélioration de la pulvérisation à haute température est désigné *radiation enhanced sublimation* (RES). Comme le montre la figure 1.26B, les interstitiels peuvent s'agglomérer entre les plans basaux, réduisant ainsi grandement leur mobilité.

### Irradiation par des ions de faible énergie

Les ions sont considérés “de faible énergie” lorsque leur énergie est inférieure au seuil de pulvérisation  $E_{pulv,ion \rightarrow substrat}$ . Cependant, ils doivent être suffisamment accélérés pour pouvoir transférer une énergie supérieure au seuil énergétique de déplacement  $T_d$  des atomes du substrat. Dans le cas du graphite, ce seuil est de l'ordre de  $15 - 20$  eV [114]. Il a été déterminé lors d'études de défauts induits par irradiation électronique prolongée en microscopie électronique en transmission (MET) [122]. En effet, un électron accéléré à une énergie de  $100$  keV peut transmettre environ  $20$  eV à un atome de carbone et, sous un faisceau électronique accéléré à une tension  $V_{acc} = 80$  kV, des déplacements atomiques ont été observés dans le graphite et graphène [123]. Le seuil  $T_d$  correspond à l'énergie à transférer à un atome du réseau cristallin afin de créer une paire de Frenkel qui ne peut se recombiner instantanément, *i.e.* l'interstitiel créé doit être éjecté en dehors de la zone de recombinaison de sa lacune. C'est la raison pour laquelle ce seuil énergétique en volume est plus important que l'énergie de liaison  $T_s$  en surface.

Lorsque l'énergie transmise aux atomes du substrat par irradiation  $T_{trans}$  (éq. 1.13,

p. 38) est située entre  $T_d$  et  $T_{puls}$ , nous nous situons dans le régime de gravure nommé I3D, acronyme de *ion irradiation-induced damage* (dommages induits par irradiation ionique). Un seul ion incident n'est pas assez énergétique pour provoquer une cascade collisionnelle nécessaire à l'éjection d'un atome de la surface du substrat dans la phase gazeuse. Cependant, la création d'interstitiels est possible dans la profondeur de pénétration des ions. L'irradiation ionique de faible énergie assiste la désorption de ces atomes faiblement liés. Si l'atome atteint la surface, il peut diffuser sur celle-ci et est alors nommé adatome (Fig. 1.27). Notons que la pénétration et le piégeage des ions  $\text{Ar}^+$  dans le graphite sont possibles dès 10 – 20 eV [124] même si limités aux deux premiers plans basaux (002) de la surface [125].

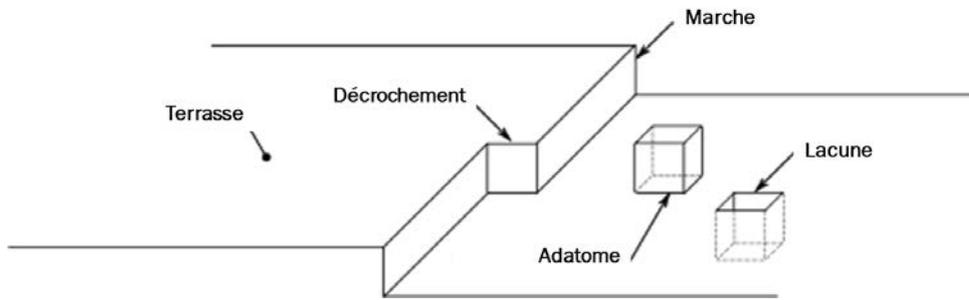


FIGURE 1.27 – La surface d'un substrat et ses défauts topographiques [17].

La libération d'atomes en dehors du réseau cristallin implique que ces derniers soient faiblement liés à la matrice graphitique. En effet, les interstitiels migrent facilement entre les plans basaux jusqu'à agglomération (Fig. 1.26), recombinaison avec une lacune ou encore désorption. Cependant, leur diffusion selon l'axe  $c$  est limitée car les plans (002) agissent comme des barrières de migration ( $E_{diff} = 5$  eV). L'adatome est très faiblement lié à la surface du substrat si bien qu'il peut diffuser même à température ambiante ( $E_{diff} = 0.4$  eV). Sa désorption du substrat (éjection en phase gazeuse) implique un apport énergétique d'environ 1.4 à 2.0 eV [126]. En conséquence, les adatoms se gravent facilement. Ainsi, l'I3D peut se résumer en 3 étapes bien distinctes : création d'une paire de Frenkel (lacune et interstitiel) par transfert d'énergie cinétique de l'ion incident dans les premiers plans graphitiques du substrat ; migration assistée par irradiation ionique de cet interstitiel vers la surface ce qui engendre un adatome ; désorption assistée par irradiation ionique de cet adatome.

Sur beaucoup de substrats, la surface exposée au plasma n'est pas plane et possède de nombreux défauts topographiques. La figure 1.27 illustre un exemple de topographie de surface où les atomes sont représentés par des cubes pour plus de clarté. On y distingue une lacune, un adatome et une marche séparant deux zones très planes : des terrasses. On appellera aussi marche des discontinuités entre deux terrasses dont la hauteur est

pluriatomique. Dans le cas du graphite, l'énergie de liaison est  $T_{sub} = 7.4$  eV si l'atome de carbone comporte trois voisins ( $sp^2$ ), c'est le cas d'un atome de terrasse ou du volume. Un atome de marche ne présente qu'un ou deux voisins et paraît donc logiquement plus facile à graver.

Peu d'études ont été effectuées sur l'impact des ions argon de faible énergie sur le graphite, notamment car la topographie d'un tel substrat n'est pas supposée être grandement affectée par le bombardement. On peut cependant citer l'étude de Rousseau *et al.* [127] sur le traitement des substrats de HOPG avec un plasma inductivement couplé à 100 MHz d'argon ( $E_{ion} = 20$  eV). Les "faibles flux" impliqués ( $10^{17} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  à 5 W de puissance injectée) créent des défauts de surface supposés être de nature  $sp^3$ . À notre connaissance, aucune étude n'a impliqué des substrats de graphite non polarisés traités par plasma rf à "fort flux" ( $\simeq 10^{20} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), ce qui est le cas dans cette thèse.

### 1.5.3 Gravure chimique : plasmas réactifs

La gravure chimique implique des espèces réactives, des radicaux tels que l'hydrogène ou l'oxygène atomique. Ces processus sont supplémentaires aux phénomènes de dépôt, dans les procédés de PECVD. Par exemple pour la synthèse du diamant, l'hydrogène atomique joue un rôle essentiel en gravant préférentiellement les atomes de carbone hybridés  $sp^2$  et  $sp^1$ , favorisant l'agglomération de carbone  $sp^3$  et menant à la croissance de cristaux de diamant [28].

Les processus de gravure chimique du carbone par l'hydrogène ont été extensivement étudiés dans le cadre des interactions plasma-surface pour la synthèse du diamant et des films de carbone amorphe ( $ta\text{-C}$ ,  $a\text{-C:H...}$ ) [23, 31] mais aussi dans les processus plasma-parois pour la recherche liée à la fusion thermonucléaire [128] car la réaction de fusion fait intervenir deux isotopes de l'hydrogène (deutérium et tritium) au sein d'un plasma. Le premier candidat en tant que matériau face au plasma fut le carbone. Les résultats expérimentaux exposèrent cependant la forte création de poussières carbonées poreuses menant à des problèmes de rétention de combustible radioactif comme le tritium. Ainsi, le tungstène est désormais une piste privilégiée.

Dans le cas de l'interaction entre l'hydrogène et le graphite, on distingue deux types de gravure chimique : l'érosion chimique (EC), liée à l'interaction entre radicaux H thermalisés et la surface, et l'érosion chimique assistée par irradiation ionique (ECAI), où des flux de radicaux et d'ions de faible énergie affectent le substrat.

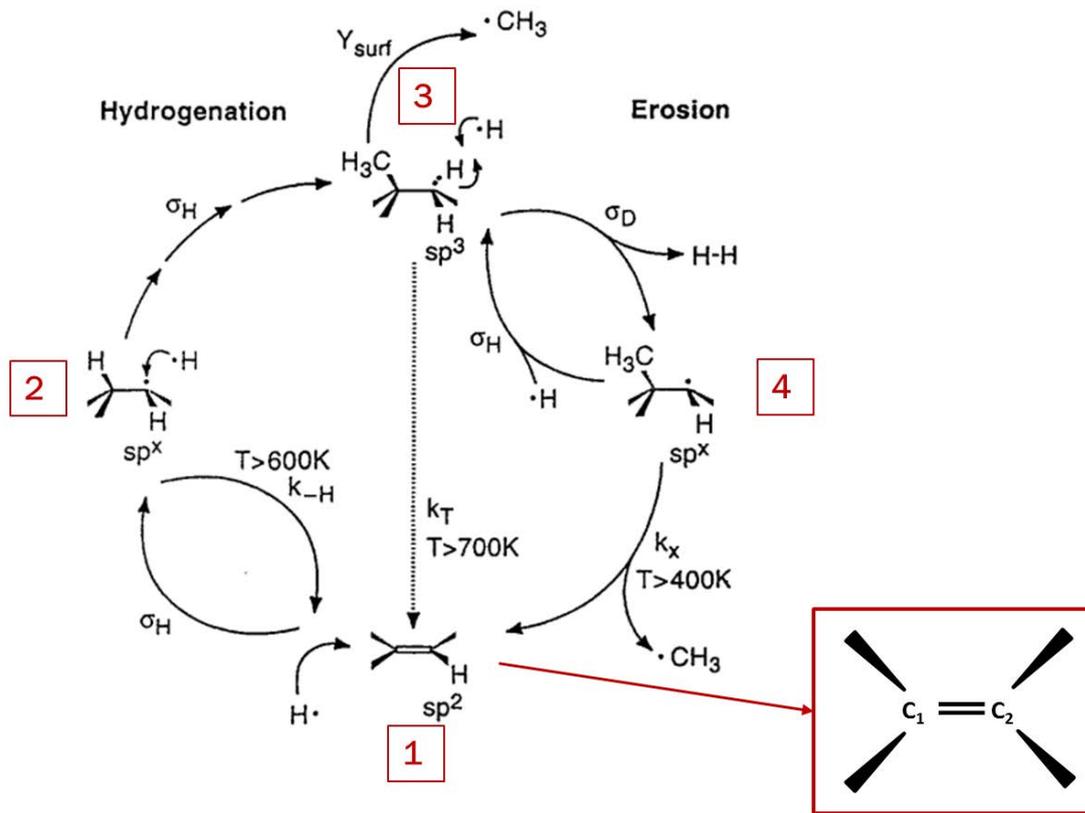


FIGURE 1.28 – Érosion chimique assistée par irradiation ionique : modèle de Horn *et al.* [129] amélioré par Roth et Garcia-Rosales [130]. Le schéma illustre le cas de deux atomes de carbone  $C_1$  et  $C_2$  (encadré). L'hybridation de  $C_2$  est indiquée pour chaque étape.  $Y_{surf}$  est lié à la désorption des groupes méthyle assistée par irradiation ionique.

## Érosion chimique

Les différentes étapes du mécanisme d'érosion chimique ont été proposées par Horn *et al.* [129]. Le modèle a été perfectionné par Roth et Garcia-Rosales (figure. 1.28) [130]. Le processus complet peut être résumé en 4 étapes et est très largement dépendant de la température de surface. Pour rester cohérent avec le reste du manuscrit, nous donnerons les températures en degrés Celsius.

À des températures inférieures à  $300^\circ C$ , l'hydrogénation (chimisorption de l'hydrogène atomique) du substrat est favorable (Fig. 1.28,  $1 \rightarrow 2$ ). Les atomes de carbone en bordure de plans graphitiques ou présentant des liaisons pendantes sont hydrogénés préférentiellement. Ceci résulte en la formation d'hydrocarbures hybridés  $sp^3$  en passant par un stade  $sp^x$  intermédiaire ( $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ ). En effet, si un atome  $C_1$  (voisin d'un atome  $C_2$ ) chimisorbe un atome d'hydrogène, son hybridation devient  $sp^3$  signifiant que l'électron d'une de ses orbitales  $2p$  ne participe plus à la liaison  $\pi$  (voir sec. 1.2.3, p. 10) avec un électron d'une des orbitales  $2p$  de  $C_2$ . En conséquence,  $C_2$  prend l'hybridation  $sp^x$ , un

état excité extrêmement instable assimilable à un radical.  $C_2$  se relaxe avec la chimisorption d'un atome d'hydrogène menant ainsi à la formation d'un nouveau carbone hybridé  $sp^3$ . Cette hydrogénation successive mène à la formation d'hydrocarbures (p.ex. groupe méthyle  $CH_3$ ,  $2 \rightarrow 3$ ), dans la profondeur de pénétration de l'hydrogène. Ainsi, l'extrême surface du graphite est transformée en un film  $a-C:H$  avec un rapport H/C généralement entre 0.3 et 0.5 [131] et sature à environ 0.56 à très fort flux [132]. Ce rapport dépend de la température de surface car au-delà de  $300^\circ C$ , la désorption thermique de l'hydrogène devient non négligeable ( $2 \rightarrow 1$ ) et le rapport H/C diminue. Notons que la profondeur de pénétration de l'hydrogène est d'environ 2 nm (mesurée dans les films de  $a-C:H$  [133]). L'interaction plasma-surface sera donc limitée aux premiers plans atomiques du substrat.

Deux phénomènes contribuent à la désorption de ce groupe méthyle : une désorption thermique directe ( $3 \rightarrow 1$ ) à des températures supérieures à  $400^\circ C$  et une désorption en deux temps possible à partir de  $100^\circ C$  environ ( $3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ ). Cette dernière implique la formation d'une molécule  $H_2$  libérée en phase gazeuse entre un atome d'hydrogène chimisorbé et un atome du plasma (mécanisme Eley-Rideal [134],  $3 \rightarrow 4$ ). L'hydrogène recombiné conduit à un carbone hybridé  $sp^x$ . Comme l'expliquent Horn *et al.*, le gain énergétique causé par la formation d'une double liaison entre  $C_1$  et  $C_2$  est de 1.95 eV (relaxation de  $sp^x$  en  $sp^2$ ) alors que la dissociation d'une liaison C- $CH_3$  nécessite 3.9 eV. Ainsi, l'étape  $4 \rightarrow 1$  est endothermique de 1.95 eV et devient possible (libération de  $CH_3$ ) au-delà de  $100^\circ C$  (activation thermique). En conséquence, en dessous d'une température de surface de  $100^\circ C$ , l'hydrogène se chimisorbe sur le substrat mais aucune érosion n'est observée.

### Érosion chimique assistée par irradiation ionique

Dans un plasma, des ions de faible énergie ( $E_{ion} < E_{puls,ion \rightarrow C}$ ) s'ajoutent aux radicaux d'hydrogène. Ces derniers peuvent assister l'érosion chimique de deux façons différentes. Leur apport d'énergie cinétique peut casser des liaisons créant des sites d'hydrogénation privilégiés (Fig. 1.28,  $1 \rightarrow 2$ ) et désorber les groupes méthyle faiblement liés à la matrice carbonée (Fig. 1.28,  $Y_{surf}$ ) [130]. Les énergies requises pour la dissociation des liaisons C-C et C-H sont de l'ordre de 3 à 5 eV. Cependant, des mécanismes synergétiques entre radicaux hydrogène et ions argon sont observés même à des énergies ioniques de l'ordre de 1-2 eV [113]. Ainsi, l'ECAI (radicaux et ions) présente des rendements de gravure bien supérieurs à l'EC (radicaux uniquement) [130].

Dans la littérature, le terme de "pulvérisation chimique" (*chemical sputtering*) est souvent utilisé. Nous lui préférons le terme d'érosion chimique assistée par irradiation ionique (ECAI) pour deux raisons : aux énergies ioniques observées dans cette thèse, les distinctions faites par la communauté scientifique entre les définitions de ces deux termes sont minimales. À savoir, pulvérisation chimique lorsque le rôle des ions est de favoriser la chi-

misorption de l'hydrogène en cassant des liaisons carbone-carbone et ECAI lorsque le rôle prépondérant des ions est de faciliter la désorption thermique des hydrocarbures [113]. De plus, la présence de cascades collisionnelles semble peu probable dans les conditions de notre étude (à faible énergie) et l'utilisation du terme pulvérisation pourrait être source de confusion avec le processus de gravure physique pur.

L'érosion chimique du carbone (graphite ou  $a$ -C:H) présente un rendement maximal aux alentours de 300°C [129, 130] alors que celui de l'ECAI est de 500-700°C [121, 130, 135–137]. Cette différence est liée à la création de nouveaux sites d'hydrogénation par les ions, augmentant le rendement de l'étape 1  $\rightarrow$  2 (Fig. 1.28). Concernant le flux, la question est toujours ouverte. La gravure semble cependant diminuer lors d'irradiation à flux ionique  $H^+$  très important ( $> 10^{22} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [128, 135]) indiquant une possible supersaturation d'hydrogène en extrême surface ralentissant alors la gravure. Tout comme l'I3D détaillée précédemment, l'adsorption privilégiée de l'hydrogène sur les bords de plan semble indiquer que la gravure est inhomogène entre terrasse et marche. Enfin, on peut noter que, même sans apport d'hydrocarbures en phase gazeuse, il est possible de déposer sur le substrat des espèces précédemment gravées provenant du substrat lui-même. On parle d'un phénomène de redépôt. Ceci est notamment observé dans les plasma d'arcs [138] et plasmas inductivement couplés à haute puissance (15 kW de puissance injectée) [136, 139] avec des flux de particules incidentes très élevés ( $\simeq 10^{24} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) et une pression relativement haute (50–100 Torr). Dans les chapitres 3 et 4, nous montrerons que le redépôt est négligeable dans nos conditions.

## 1.6 Conclusion

En revenant à la base même des interactions entre atomes dans une phase condensée, la versatilité de l'atome de carbone peut se comprendre. Elle explique les nombreux allotropes que peut prendre cet élément ; certains présentent des propriétés électroniques et mécaniques exceptionnelles, comme les nanotubes ou le graphène. Les procédés de production impliquent très souvent l'utilisation de plasmas permettant aussi bien des phénomènes de dépôt que de gravure.

C'est à l'aide d'un tel procédé que nous avons synthétisé des nouvelles formes de cristaux graphitiques à partir de substrats de graphite. L'étude de ces structures et la proposition d'un modèle de formation sont intrinsèquement liées aux processus de gravures chimique et physique à basse énergie. Cela nécessite de longues investigations, aussi bien au niveau des conditions de formation que de la topographie de surface. *In fine*, l'objectif est de mieux comprendre les interactions plasma-graphite et de pouvoir contrô-

ler la formation de telles structures. Cela permettra d'ouvrir la voie à de futures études, focalisées sur la caractérisation des propriétés physiques de ces nouveaux cristaux.

Ce manuscrit retrace, dans les chapitres suivants, les découvertes des pyramides à base hexagonale de graphite (PHG) et des cônes graphitiques à hélices (CGH), deux nouvelles morphologies de cristaux graphitiques submicroniques. Nous commençons par détailler, dans le chapitre 2, la source plasma et l'ensemble des diagnostics employés. Le réacteur hélicon permet l'accès à différents modes de couplage de la puissance rf à basse pression (10 mTorr). Ils sont utilisés dans des mélanges gazeux Ar/H<sub>2</sub> pour permettre différents régimes de gravures chimique (ECAI) et physique (I3D). La caractérisation des conditions expérimentales et l'identification des processus de gravure sont fondamentales pour interpréter la topographie des substrats que nous observons post-traitement par microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission haute résolution (HRMET). Nous avons aussi développé des diagnostics plasma, notamment pour mesurer les flux ioniques affectant les substrats (sondes de Langmuir), vérifier la température de surface (spectroscopie d'absorption par diode laser) et contrôler la pollution lors des décharges (spectroscopie optique d'émission).

Les résultats des mesures de caractérisation des conditions expérimentales sont présentés dans le chapitre 3 et corrélés avec la vitesse de gravure en mélange Ar/H<sub>2</sub> afin d'identifier les régimes de gravure. Les travaux se poursuivent ensuite par l'observation de la topographie en Ar pur et H<sub>2</sub> pur, grâce à la mise au point d'un protocole permettant les études cinétiques en MEB qui révèlent de fortes similarités comme la gravure préférentielle de défauts menant à des structures. Sur les CGH, obtenus en H<sub>2</sub> pur, nous pratiquons des analyses fines de MEB et HRMET pour observer leurs morphologies côniques, parcourues aléatoirement par des sillons (hélices), et déterminer leurs paramètres cristallins. De plus, nous constatons que les sillons et l'amorphisation de la surface sont assignés aux processus de gravure complexes de l'ECAI émanant de l'ajout d'hydrogène dans le mélange gazeux. En effet, les structures obtenues en mélange montrent des densités, tailles et morphologies dépendant des régimes de gravure. La disparition des sillons en Ar pur (I3D) nous a amenés à poursuivre l'étude dans le chapitre suivant en se concentrant sur les plasmas d'Ar pur formant les PHG.

Ainsi, le chapitre 4 est dédié à l'étude MEB et HRMET de ces cristaux qui présentent une configuration géométrique très ordonnée et unique. Ces analyses aboutissent sur un modèle de formation des PHG basé sur des différences locales de vitesse de gravure (anisotropie) engendrées par des défauts topographiques et valable sur substrats de graphite flexible ainsi que sur HOPG. Enfin, nous verrons que la variation du mode de couplage permet de créer une densité élevée et homogène de PHG de taille contrôlée sur la surface

de substrats de HOPG.

## Chapitre 2

# Dispositif expérimental et méthodes de caractérisation



## Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Réacteur hélicon</b> . . . . .	<b>54</b>
2.1.1	Éléments passifs . . . . .	54
2.1.2	Génération du plasma . . . . .	56
2.1.3	Modes de couplage . . . . .	58
<b>2.2</b>	<b>Techniques de caractérisation du plasma</b> . . . . .	<b>73</b>
2.2.1	Sondes de Langmuir . . . . .	73
2.2.2	Spectroscopie optique d'émission . . . . .	77
2.2.3	Spectroscopie d'absorption par diode laser . . . . .	80
<b>2.3</b>	<b>Techniques de caractérisation des structures carbonées</b> . . . . .	<b>86</b>
2.3.1	Microscopie électronique à balayage . . . . .	87
2.3.2	Microscopie électronique en transmission . . . . .	95
<b>2.4</b>	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>104</b>

---



Ce chapitre est dédié à la description du dispositif expérimental utilisé lors de mes travaux de thèse. Il comprend l'outil nécessaire à la synthèse des nanostructures par plasma, le réacteur hélicon, dont je détaillerai les éléments passifs et de contrôle, ainsi que le générateur radiofréquence, l'antenne hélicon et la présentation des différents modes de couplage radiofréquence.

Le dispositif expérimental comporte aussi des diagnostics plasma électriques (sondes électrostatiques) et optiques (spectroscopie optique d'émission et absorption résonante laser), permettant de déterminer les conditions plasma, et des diagnostics de surface, imageant et caractérisant l'état de surface post-traitement (microscopie électronique à balayage et en transmission).

## 2.1 Réacteur hélicon

La source plasma utilisée pour toutes les expériences décrites dans ce mémoire est un réacteur de type hélicon similaire à ceux utilisés au Laboratoire de Physique des Plasmas de l'École Polytechnique [140] ou encore dans le *Space Plasma, Power and Propulsion Group* de l'*Australian National University* [141]. De plus, ce même réacteur, présenté Fig. 2.1, a été utilisé par T. Bieber [106] lors de son travail de thèse qui précédait la mienne. Depuis, la source plasma a dû être modifiée afin d'adapter un générateur deux fois plus puissant. Ce type de réacteur se compose généralement de deux parties, les chambres source et de diffusion, entourées de deux couples de bobines (Fig. 2.1).

### 2.1.1 Éléments passifs

La chambre source, lieu de création du plasma, est composée d'un tube en Pyrex de 75 mm de rayon (dont 9 mm d'épaisseur) et de 300 mm de hauteur. Cet isolant électrique est un verre borosilicate (principalement silice  $\text{SiO}_2$  et tryoxide de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) qui a l'avantage d'être résistant aux forts flux d'ions énergétiques et de présenter un faible coefficient de dilatation thermique. Nous verrons en effet que, dans les conditions où les traitements par plasma sont effectués, la température du gaz peut atteindre des valeurs supérieures à 500°C. De plus, dans un tel environnement, la silice s'est révélée être très résistante à l'irradiation ionique.

Le plasma créé dans la chambre source diffuse suivant les lignes de champ magnétique statique jusqu'à la chambre de diffusion (voir 2.1.2). Cette dernière, région de traitement des substrats, est un cylindre creux d'acier inoxydable de 320 mm de diamètre et 260 mm de hauteur. Il comprend 4 hublots de 50 mm de diamètre en quartz situés à mi-hauteur et permettant de sonder le plasma de diffusion à l'aide des diagnostics optiques. L'un de

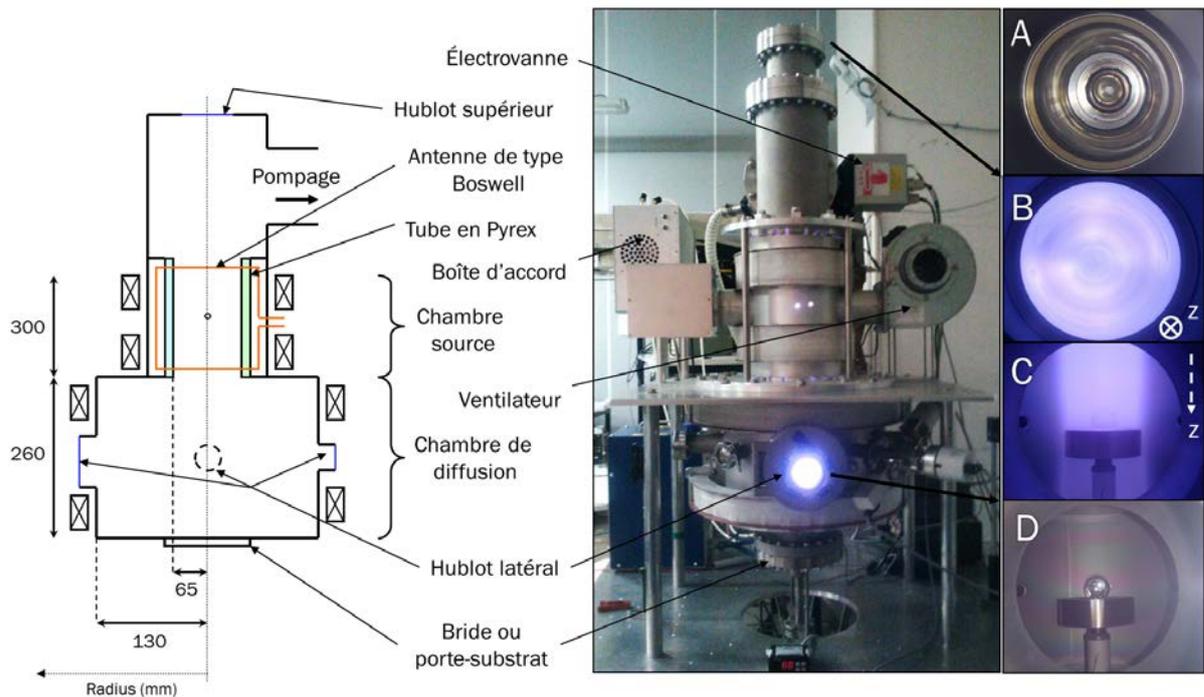


FIGURE 2.1 – Schéma et photographies du réacteur hélicon. La figure illustre aussi la vue depuis les hublots supérieur et latéral lors d'un traitement en plasma inductif d'argon (B, C) et sans plasma (A, D).

ces hublots est monté sur une porte de 100 mm de diamètre, offrant un accès privilégié à l'intérieur de la chambre. Le fond de cette dernière présente une bride supportant le porte-substrat chauffant. Il est composé d'un filament de tungstène moulé dans une plaque de céramique (alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) qui constitue la surface du porte-échantillon de rayon 2.5 cm.

L'alumine est un isolant électrique : les substrats posés sur cette surface sont donc au potentiel flottant. Le filament de tungstène est relié à un générateur de courant continu lui permettant d'atteindre une température de  $650^\circ\text{C}$  (soit 3.5 A et 9.8 V) en vide secondaire et sans plasma. Cette température est contrôlée via un thermocouple de type K dont la soudure chaude est située sous l'alumine. L'ensemble est scellé dans une bague en acier inoxydable. Le porte-échantillon, placé au centre de chambre de diffusion lors des traitements par plasma, est ajustable en hauteur selon l'axe  $z$  afin de faciliter l'introduction et le retrait des substrats.

Les nombreux hublots et accès aux chambres sont rendus étanches grâce à des joints en cuivre (ou Viton KF pour la porte) afin d'assurer un bon vide secondaire. Une pression résiduelle minimale de  $2 \cdot 10^{-7}$  Torr ( $2.7 \cdot 10^{-5}$  Pa) est atteinte via un système composé d'une pompe primaire à palettes Adixen PPM 2021 I couplée à une pompe turbo-moléculaire Adixen ATP 400 C. Au cours des expériences, deux gaz sont utilisés, à savoir l'argon (Ar), provenant d'une bouteille standard (pureté 99.999%), et l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) produit par un

générateur PARKER Balston H2PEM-260 (pureté 99.9995%). Les débits sont ajustés par des débitmètres massiques Aera FC-7700CD de 50 et 20 sccm, respectivement.

Le mélange gazeux est régulé par un contrôleur de débit afin de pouvoir envoyer un pourcentage précis (entre 5 et 100%) du débit maximal de chaque gaz et ainsi obtenir le mélange Ar/H<sub>2</sub> désiré. La pression est quant à elle mesurée par trois jauges de pression : une cathode froide Pfeiffer IKR 251 pour le vide résiduel, une capacitive Pfeiffer CMR 264 pour la pression de travail (4 et 10 mTorr dans ce travail) et une Pirani Pfeiffer PCR 260 pour suivre la remise à l'air. Le choix de la pression se fait grâce à une vanne papillon de régulation de pression VAT series 612 DN 160 positionnée à l'entrée de la pompe turbo-moléculaire.

### 2.1.2 Génération du plasma

Le réacteur utilisé est une source à plasma radiofréquence (rf) à 13.56 MHz. Les parties “actives”, *i.e.* responsables de la génération du plasma sont : le générateur (Advanced Energy<sup>®</sup> Cesar<sup>®</sup> 1320 400 V), la boîte d'accord (Advanced Energy<sup>®</sup> VarioMatch<sup>™</sup> 5000 SN69001412) et l'antenne de type Boswell ou “double selle de cheval” [142]. Ces derniers forment un circuit fermé avec le plasma et les parois du réacteur (reliées à la masse). Nous pouvons aussi citer les bobines entourant le réacteur qui génèrent un champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  influençant le mode de couplage rf du plasma.

Le générateur radiofréquence délivre une puissance maximale de  $P_{rf} = 2000$  W avec une impédance interne de  $50 \Omega$ .

La boîte d'accord (BA) est un composant fondamental dans le circuit électrique précédemment énoncé (Fig. 2.2). En effet, l'impédance du plasma varie fortement en fonction des conditions expérimentales (mélange gazeux, pression  $p$ , puissance  $P_{rf}$ , champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ , *etc.*). Ainsi, alors que le générateur a une impédance fixe de  $50 \Omega$ , celle du reste du circuit varie. Le rôle de la BA est d'adapter l'impédance du système boîte d'accord-plasma-réacteur à celle du générateur afin d'assurer un transfert de puissance maximal au circuit. Pour ce faire, la BA est composée de deux condensateurs à capacités variables (**C**, **D**) permettant de modifier son impédance propre, d'une bobine de 4 spires (**E**) et d'une bobine à 2 spires qui peut être court-circuitée (**B**) pour modifier l'inductance totale et donc la gamme des impédances accessibles par la boîte d'accord. Lors de nos expériences, les capacités des condensateurs sont ajustées manuellement afin d'obtenir une puissance réfléchie minimale (inférieure à 2 W), quelles que soient les conditions.

La BA est reliée à l'antenne par deux tiges en cuivre (Fig. 2.2) : **F**<sub>1</sub> sortie rf vers l'antenne et **F**<sub>2</sub> depuis l'antenne vers la masse (châssis de la BA). L'antenne est traversée par le courant radiofréquence qui est un courant de surface. En effet, à 13.56 MHz, la

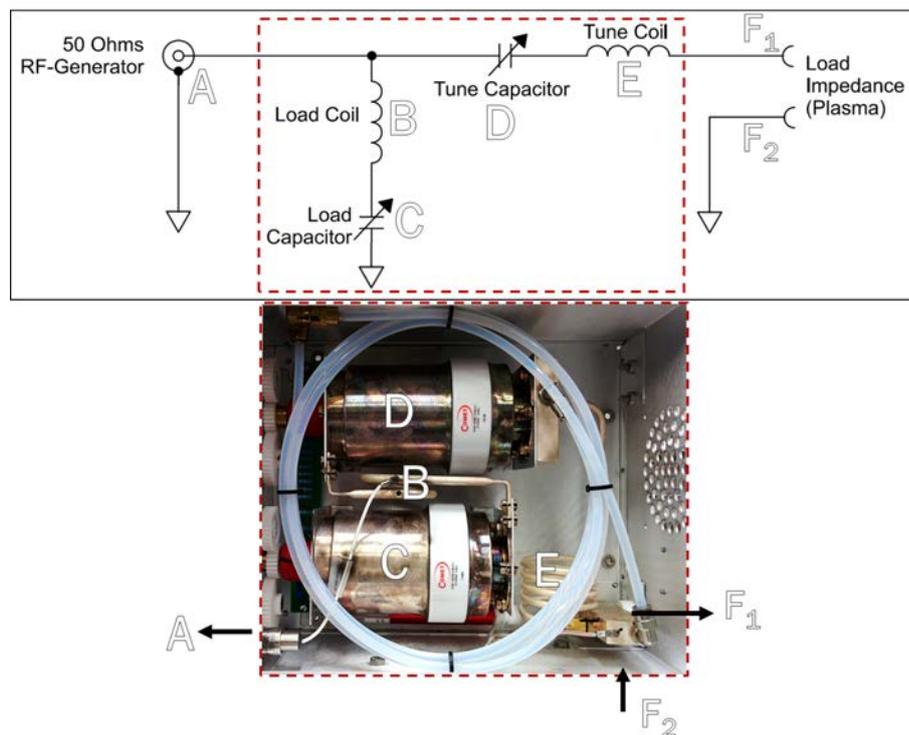


FIGURE 2.2 – Schéma du circuit électrique de génération du plasma et photographie des éléments de la boîte d'accord.

profondeur de peau est de  $18 \mu\text{m}$  dans le cuivre. Sachant que la puissance maximale traversant l'antenne est proche de  $2000 \text{ W}$ , de larges pertes par effet Joule existent sur sa surface et il est nécessaire de la refroidir à l'aide d'un ventilateur de  $120 \text{ W}$  (Fig. 2.1).

La traversée de ce courant alternatif génère des champs électromagnétiques (EMs) variables qui bien entendu interagissent avec les espèces chargées de la chambre source. La forme très spécifique de l'antenne (Fig. 2.3) permet de coupler les modes capacitif et inductif ainsi que d'exciter les ondes Trivelpiece-Gould et hélicon [143–145] pouvant créer des plasmas très denses qui sont d'intérêt pour notre étude.

Comme mentionné ci-dessus, l'antenne est reliée à la BA par deux tiges en cuivre. Ces dernières se vissent simplement aux extrémités de l'antenne. Par rapport à l'ancienne configuration du réacteur (générateur rf de  $1000 \text{ W}$ , [106]), ces extrémités ont été arrondies car leur précédente forme angulaire facilitait l'effet de pointe (Fig. 2.3) et engendrait des arcs sur le tube en Pyrex pour  $1000 < P_{rf} < 2000 \text{ W}$ , nécessitant son remplacement.

Enfin, une part importante de la génération du plasma est celle qui gouverne le confinement ainsi que les modes de couplage d'onde, *i.e.* le champ magnétique statique axial  $\vec{B}_0$ . Celui-ci est généré par deux couples de bobines encerclant les chambres source et de diffusion du réacteur (Figs. 2.1 et 2.4) alimentées par deux générateurs de courant continu

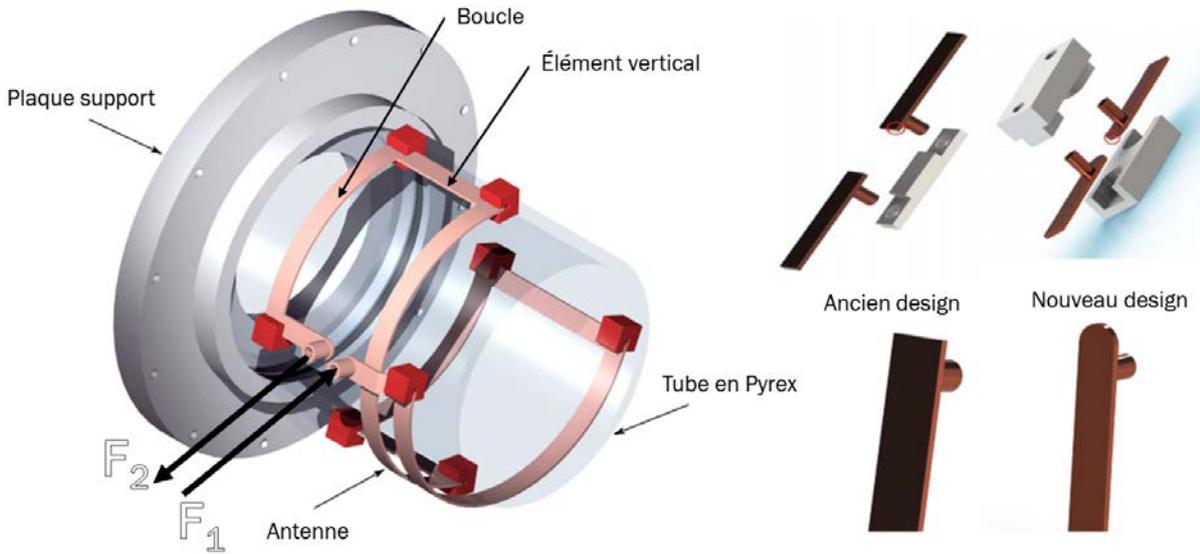


FIGURE 2.3 – Représentation 3D de l’antenne de type Boswell génératrice du plasma encerclant le tube en Pyrex [100] ainsi que schéma de l’ancienne et de la nouvelle configuration des bords de l’antenne.

indépendants  $I_{source}$  et  $I_{diff}$  respectivement. Les champs engendrés par le passage du courant (0 – 5 A) dans ces bobines ont été précédemment simulés à l’aide du logiciel FEMM (Finite Element Method Magnetics) et mesurés par un teslamètre JEULIN T100 [106]. On obtient ainsi un maximum  $B_{source} = B_s = 200$  G au centre de la chambre source pour  $I_{source} = 5$  A et  $B_{diff} = B_d = 100$  G au centre de la chambre de diffusion pour  $I_{diff} = 5$  A (Fig. 2.4DE). La contribution  $B_0$  des deux champs est représentée sur les schémas (A), (B) et (C). Il est à noter que le champ  $B_d$  est un champ de confinement. En effet, il diminue les pertes électroniques aux parois et augmente donc la densité électronique mais n’affecte que très peu les modes de couplage. Sa valeur sera donc toujours maximale lors de nos expériences. Le champ  $B_s$ , généré par les bobines de la chambre source, est quant à lui celui qui gouverne le mode de couplage rf. En effet, l’apparition d’un champ magnétique axial important permet la propagation d’ondes EMs au sein du plasma. Nous détaillons brièvement ce phénomène dans la section suivante.

### 2.1.3 Modes de couplage

L’antenne est l’élément générateur du plasma. De par sa forme et en fonction des conditions, l’absorption de la puissance par le plasma se fait différemment : nous parlons de modes de couplage radiofréquence. Il est à noter que toutes les photographies du plasma ont été prises avec le même appareil et les mêmes paramètres de luminosité.

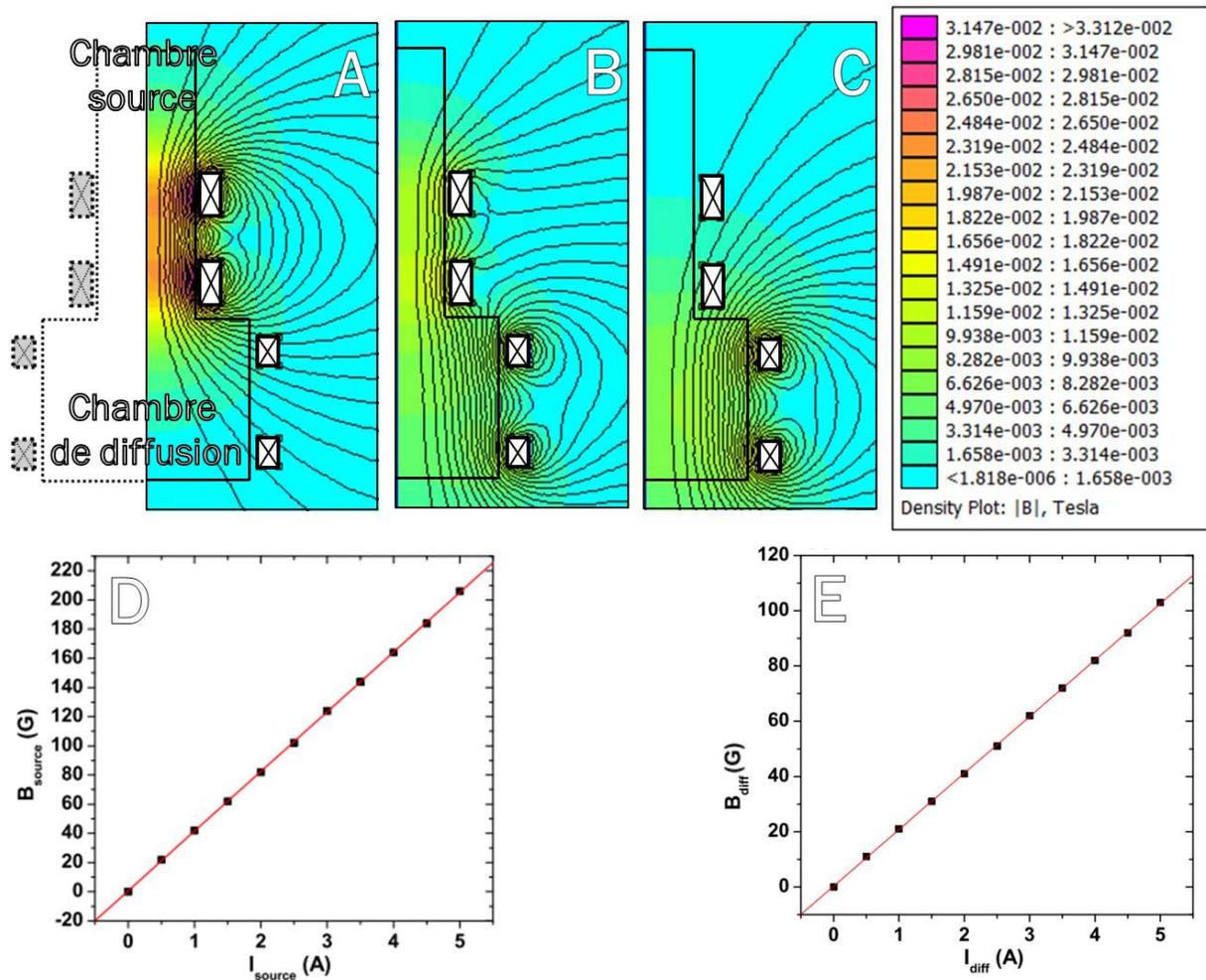


FIGURE 2.4 – Simulation du champ magnétique appliqué dans le réacteur pour les couples  $I_{source}-I_{diff}$  suivants : (A) 5/0 A, (B) 2/3.5 A et (C) 0/5 A. Les correspondances entre courant et champ magnétique généré au centre de la chambre source et de diffusion sont représentés par les courbes (D) et (E), respectivement [106].

### Principe de fonctionnement de l'antenne

L'antenne est parcourue par un courant oscillant à la fréquence rf  $f_{rf} = 13.56$  MHz. Cela signifie que le potentiel sur l'antenne varie très rapidement dans le temps (période  $T_{rf} = 1/f_{rf} = 74$  ns) et, sachant que la taille de la gaine dépend du potentiel aux parois (chap. 1, sec. 1.5.1, p. 35), cette dernière oscille également à la fréquence rf. Cette fréquence implique aussi une variation spatiale du potentiel de l'antenne avec une longueur d'onde de l'ordre de 20 m. En prenant en compte les dimensions de l'antenne ( $\simeq 1$  m), cela signifie, qu'en un temps donné, le potentiel en tous points de l'antenne sera similaire. En se référant à la littérature [100, 102], on s'attend à des valeurs de tension autour de quelques kilovolts et d'intensité de courant de l'ordre de quelques ampères.

De telles tensions, ou champs associés  $\vec{E}$ , accélèrent les électrons de la chambre source qui créent un plasma. Il est important de rappeler qu'à la fréquence de 13.56 MHz, seuls les électrons sont capables de réagir instantanément aux champs EMs créés par l'antenne ( $\omega_{p,i} \ll \omega_{rf} \ll \omega_{p,e}$ ). Rappelons que les pulsations plasma ionique et électronique sont définies par :

$$\omega_{pj} = \sqrt{\frac{n_j q_j^2}{\epsilon_0 m_j}} \quad (2.1)$$

avec  $m_j$ ,  $q_j$  et  $n_j$  sont la masse, la charge et la densité de l'espèce  $j$  considérée, où  $j = i, e$  soit ion ou électron, respectivement. On parle de chauffage (absorption de la puissance) électronique. Le passage d'un courant oscillant dans une boucle (ou une bobine)<sup>10</sup> induit un champ magnétique oscillant axial qui mène à un champ électrique azimutal pouvant interagir avec les électrons. Si ce champ est absorbé, il conduira à de forts courants induits dans le plasma, on parle alors de couplage inductif. Si la densité électronique n'est pas suffisante, ce champ azimutal n'est pas suffisamment absorbé et les électrons oscillent simplement avec le potentiel de l'antenne et la gaine, c'est le mode capacitif.

De plus, une antenne traversée par un courant oscillant est également émettrice de champs EMs ; un phénomène décrit par les équations de Maxwell. Ces ondes sont de fréquence rf  $f_{rf}$  et de longueur d'onde (dans le vide)  $\lambda_{rf}$ . Comme évoqué dans le chapitre précédent (éq. 1.8), de telles ondes ne peuvent se propager dans le plasma car  $\omega_{rf} \ll \omega_{pe}$ . Néanmoins, en changeant les conditions du milieu, à savoir, en ajoutant un champ magnétique statique et axial  $B_{0,z}$ , l'équation de dispersion du milieu peut autoriser la propagation d'ondes dites *whistlers*, les ondes hélicon et Trivelpiece-Gould [146], qui permettent un couplage appelé couplage d'onde.

## Mode capacitif

Le mode capacitif n'a pas été utilisé spécifiquement lors de nos travaux. Cependant, il est indispensable à l'amorçage de la décharge et c'est la raison pour laquelle nous le décrivons rapidement ici.

Le fort potentiel parcourant à tout moment l'antenne conduit à un intense champ électrique au voisinage de celle-ci. Ce champ accélère les rares électrons initialement présents grâce au rayonnement cosmique ( $n_e \simeq 10^5 \text{ m}^{-3}$  dans l'air). Prenons un électron subissant un champ électrique oscillant à la période rf. Sur un cycle rf, si cet électron n'a pas subi de collision, il oscillera simplement dans la direction du champ rf, perdant autant d'énergie qu'il en a gagné. Cependant, si au cours de ce cycle, une collision modifie

10. On peut considérer qu'une antenne de type Boswell est constituée de deux boucles.

sa trajectoire et induit une composante perpendiculaire à  $\vec{E}$  dans sa vitesse, alors, sur une oscillation rf, le terme de gain sera légèrement supérieur au terme de perte [147]. On parle de chauffage collisionnel. Les multiples collisions entre ces électrons chauffés et le gaz provoquent des réactions d'ionisation générant et entretenant la décharge. La densité électronique augmente, et donc la longueur de Debye  $\lambda_{De}$  diminue (éq. 1.6, p. 33), jusqu'à atteindre l'état stationnaire. Lorsque celle-ci est de l'ordre de ou inférieure aux dimensions de la chambre source ( $r = 6.5$  cm), une gaine apparaît et écrante les forts potentiels de l'antenne. Ceci induit que l'absorption de puissance due au chauffage collisionnel se déroule principalement dans les gaines.

La densité de puissance absorbée sur un cycle rf par le chauffage collisionnel est :

$$P_{abs,coll} = n_e \frac{e^2 E_0^2}{2m_e} \frac{\nu_m}{\nu_m^2 + \omega_{rf}^2} \quad (2.2)$$

où  $E_0$  est l'intensité du champ électrique oscillant et  $\nu_m$  est la fréquence de collisions électron-neutre. Elle est maximale lorsque  $\nu_m \simeq \omega_{rf}$ . À 13.56 MHz et dans nos conditions de pression (10 mTorr), nous avons  $\nu_m \simeq 10^7$  s<sup>-1</sup> et  $\omega_{rf} = 10^8$  s<sup>-1</sup>, le régime est non-collisionnel ( $\nu_m \ll \omega_{rf}$ ). Le chauffage collisionnel ne peut expliquer l'entretien du plasma capacitif ; un autre phénomène d'absorption de puissance doit être prépondérant [102], on parle de chauffage stochastique.

D'après Lieberman [103], ce phénomène est dû à une interaction entre la gaine et les électrons dont la vitesse thermique est bien plus grande que la vitesse d'oscillation de la gaine. Rappelons que la vitesse thermique des électrons suivant une distribution en vitesse de Maxwell-Boltzmann est donnée par la relation [102] :

$$\langle v_e \rangle = \sqrt{\frac{8qT_e}{\pi m_e}} \quad (2.3)$$

avec  $T_e$  en eV. Par exemple, pour  $T_e = 2.5$  eV, on obtient  $\langle v_e \rangle \simeq 10^6$  m · s<sup>-1</sup>. Cela permet de considérer un temps très court d'interaction entre la gaine et l'électron impliquant une valeur constante du champ au niveau de cette dernière. Il est possible d'assimiler cela à une réflexion spéculaire des électrons sur la gaine avec un gain d'énergie lié à la vitesse de cette dernière, tel que :

$$v_r = -v + 2v_s \quad (2.4)$$

où  $v_r$  et  $v$  sont les composantes parallèles au déplacement de la gaine des vitesses résultante et initiale de l'électron,  $v_s$  est la vitesse de la gaine. Une autre hypothèse, apportée par Belenguer et Boeuf [148], explique que les électrons subissent un chauffage stochastique (ou

non-collisionnel) lors de leur réflexion sur la gaine en expansion. Ce phénomène complexe est encore mal compris [102].

Dans ces régimes de chauffage non collisionnels, la puissance absorbée s'écrit donc :

$$P_{abs,stoc} = n_e \frac{e^2 E_0^2}{2m_e} \frac{\nu_{eff}}{\nu_{eff}^2 + \omega_{rf}^2} \quad (2.5)$$

avec  $\nu_{eff} = \nu_m + \nu_{stoc}$  où  $\nu_{stoc}$  est caractéristique des réflexions avec la gaine [149].

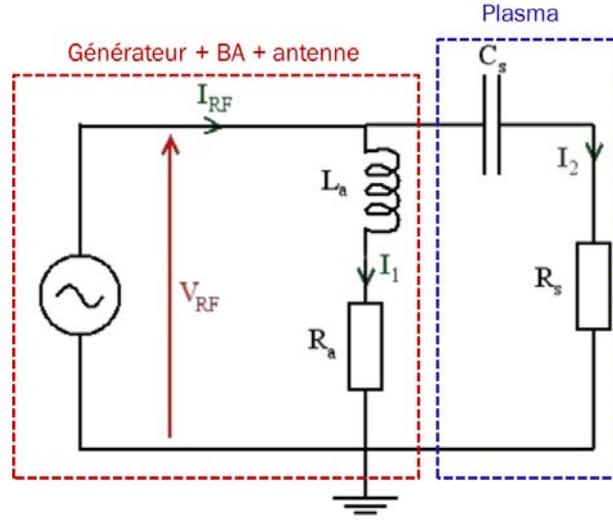


FIGURE 2.5 – Modèle électrique équivalent à la boucle rf pour le couplage capacitif [104].

Il est possible de modéliser le mode capacitif (Fig. 2.5) par un condensateur ( $C_s$ ) et une résistance ( $R_s$ ) représentant le plasma (courant  $I_2$ ), en parallèle avec le système électrique générateur+boîte d'accord+antenne (courant  $I_1$ ). Le condensateur  $C_s$  représente la gaine capacitive et la résistance  $R_s$  rend compte de l'absorption de puissance dans le plasma. Ainsi, les puissances transmise et perdue en mode capacitif peuvent être estimées par [104] :

$$P_{transmise} = R_s I_2^2 \quad (2.6)$$

$$P_{perdue} = R_a I_1^2 \quad (2.7)$$

où  $R_a$  représente les pertes par effet Joule dans le circuit, en particulier sur l'antenne.

L'efficacité de transfert de puissance  $\xi_{capacitif}$  est alors définie comme le rapport de la puissance transmise  $P_{transmise}$  sur la puissance injectée  $P_{rf} = P_{transmise} + P_{perdue}$ . On peut montrer que [150] :

$$\xi_{capacitif} \propto 1/n_e \quad (2.8)$$

C'est pourquoi, en augmentant la puissance radiofréquence et donc la densité électronique, l'efficacité de couplage en mode capacitif diminue. Ceci explique pourquoi, dans notre réacteur et avec une antenne de type Boswell, le mode capacitif est prépondérant à forte pression  $p$  (ou à faible puissance  $P_{rf}$ ), c'est-à-dire à faible densité électronique. Les valeurs mesurées au centre de la chambre de diffusion sont alors seulement de l'ordre de  $n_e = 10^8 - 10^9 \text{ cm}^{-3}$  avec  $T_e \simeq 4 \text{ eV}$  [106]. En effet, une forte pression mène à une diffusion du plasma limitée par les collisions trop fréquentes. Ainsi la densité électronique mesurée au niveau du porte-substrat (centre de la chambre de diffusion) est d'autant plus faible que  $p$  est élevée. Ces faibles flux ionique et électronique<sup>11</sup> engendrés par le mode capacitif dans la chambre de diffusion expliquent notre choix de ne pas avoir utilisé ce mode pour nos expériences de gravure.

### Mode inductif

Le mode inductif apparaît lorsque la densité électronique augmente, *i.e.* à forte puissance et pression relativement faible ( $< 100 \text{ mTorr}$  à  $700 \text{ W}$ ). Ce mode est dû à la réponse du plasma face à la circulation du courant dans les boucles de l'antenne.

En effet, comme le montre la figure 2.6A, un courant oscillant dans une boucle génère un champ magnétique oscillant axial  $\vec{H}_{rf} = H_z(r, t) \cdot \vec{e}_z$ . Ce champ variable induit un champ électrique azimuthal  $\vec{E}_{rf} = E_\theta(r, t) \cdot \vec{e}_\theta$  d'après l'équation de Maxwell-Faraday :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (2.9)$$

avec  $\mu_0$  la perméabilité du vide. Ainsi, lorsque le plasma présente une densité électronique suffisante, le champ électrique azimuthal  $E_\theta$  accélère les électrons et génère une boucle de courant oscillant dans le sens contraire au sein du plasma : c'est le principe de l'induction. Ce principe se retrouve dans les transformateurs ; ici l'antenne joue le rôle de primaire et le plasma de secondaire. La présence des électrons provoque la décroissance radiale des champs  $H_z$  et  $E_\theta$  en  $e^{-r/\delta}$  (Fig. 2.6B) où  $\delta$  est appelée épaisseur de peau. Ceci forme une boucle de courant car l'épaisseur de peau est de l'ordre du centimètre dans nos conditions ( $n_e \simeq 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ).

En effet, en chauffage collisionnel, on a [102] :

$$\delta_{coll} = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \omega_{rf} \sigma_m}} \quad (2.10)$$

où  $\sigma_m = n_e q^2 / m_e \nu_m$  est la conductivité du plasma. Notons qu'en mode capacitif, les

11. Une forte densité électronique mène à un important flux d'hydrogène atomique en mélange  $\text{H}_2$ .

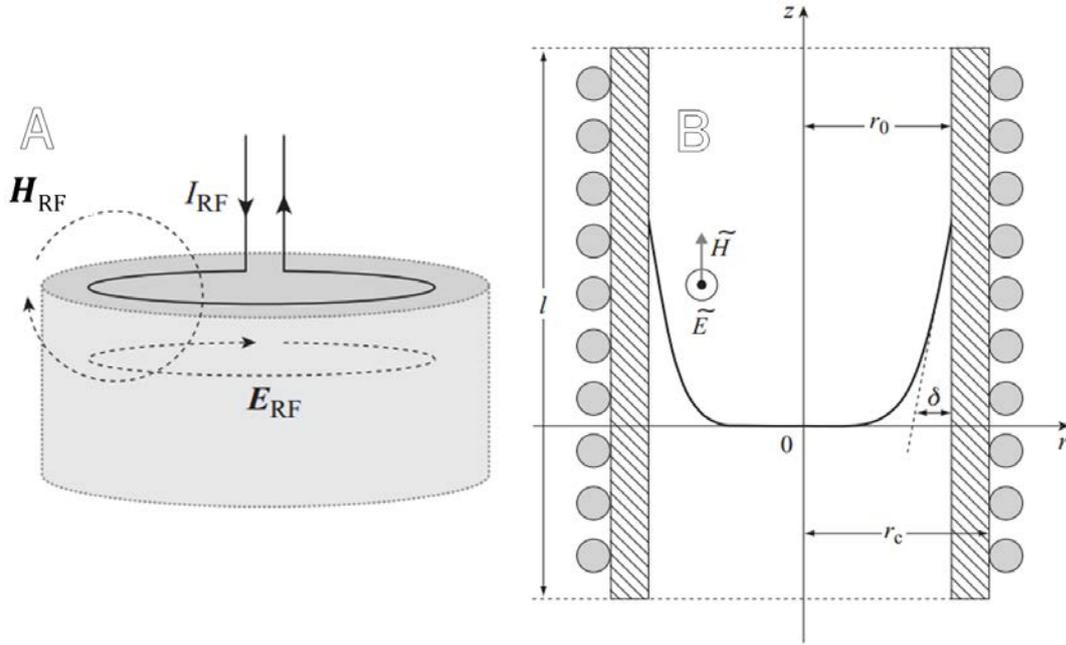


FIGURE 2.6 – (A) Représentation schématique des champs magnétique axial  $\vec{H}_{r,f}$  et électrique azimuthal  $\vec{E}_{r,f}$  créé par la circulation d'un courant oscillant  $I_{r,f}$  dans une boucle. (B) Représentation de l'épaisseur de peau plasma  $\delta$  relative à l'absorption des champs  $H_z$  et  $E_\theta$  dans un plasma en mode inductif. [102]

faibles densités électroniques ( $n_e = 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ) nous donnent une profondeur de peau de l'ordre du mètre ce qui explique l'absence de boucle. En effet, les champs  $H_z$  et  $E_\theta$  sont bien présents en mode capacitif mais la faible densité électronique ne permet pas de les absorber suffisamment.

Le champ azimuthal peut mener à un chauffage collisionnel si la fréquence de collisions électron-neutre  $\nu_m$  est de l'ordre de la pulsation rf  $\omega_{rf}$ . Une fois de plus, à basse pression, ce chauffage collisionnel n'est pas suffisant pour expliquer les fortes densités électroniques et un processus stochastique est à l'origine d'une grande partie de l'absorption de puissance. Ce processus résulte de l'interaction des électrons, qui traversent la boucle de courant en un temps très court, avec le champ azimuthal oscillant à la fréquence rf [102]. Il convient donc d'introduire une fois de plus  $\nu_{eff} = \nu_m + \nu_{stoc}$  dans l'équation 2.10 qui rend compte de ce processus.

Comme énoncé précédemment, il est possible de modéliser le mode inductif par un transformateur (Fig. 2.7) où la boucle de courant circulant dans le plasma ( $I_p$ ) est représentée par une inductance ( $L_e$ ) en série avec une résistance ( $R_p$ ). Afin de tenir compte de la géométrie du conducteur représenté par la boucle de plasma, on ajoute une inductance  $L_g$  (inductance mutuelle) telle que l'inductance totale du plasma  $L_p = L_e + L_g$  [150].

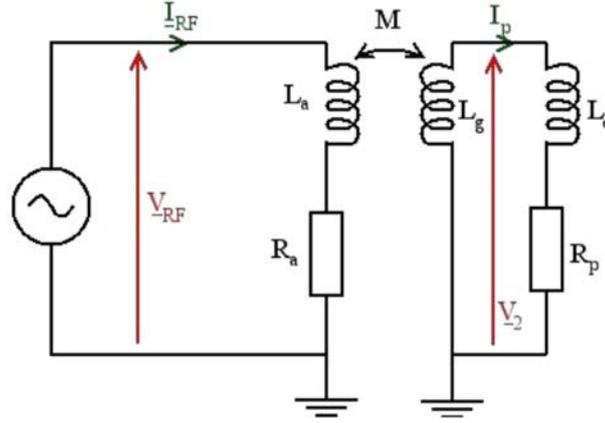


FIGURE 2.7 – Modèle pour le couplage inductif [104].

Similairement au mode capacitif, nous avons :

$$P_{transmise} = R_p I_p^2 \quad (2.11)$$

$$P_{perdue} = R_a I_{rf}^2. \quad (2.12)$$

Il en résulte que l'efficacité de transfert  $\xi_{inductif} = P_{transmise} / (P_{transmise} + P_{perdue})$  peut se mettre sous la forme [150] :

$$\xi_{ind} \propto \frac{n_e}{\alpha + n_e} \quad (2.13)$$

où  $\alpha$  est une constante dépendant des conditions expérimentales en particulier  $\nu_{eff}$ . L'efficacité de puissance, qui était inversement proportionnelle à  $n_e$  en mode capacitif, est désormais une fonction croissante de la densité électronique.

Plus exactement, l'antenne excite aussi bien les modes inductif que capacitif. Ce dernier implique une baisse de transfert de puissance lorsque  $n_e$  augmente (Fig. 2.8, gauche). En fait, l'augmentation de la puissance rf depuis le mode capacitif se traduit par une augmentation brutale de la densité électronique, signe du passage en couplage inductif. L'explication se comprend en faisant un bilan des puissances mises en jeu. Pour que le plasma soit à l'équilibre, il faut que  $P_{transmise} = P_{dissipée}$  avec  $P_{transmise} = \xi P_{rf}$  où  $\xi = \xi_{inductif} + \xi_{capacitif}$  et où la puissance dissipée est proportionnelle à  $n_e$  car les pertes sont principalement dues aux flux ioniques sur les parois ( $P_{dissipée} = \eta n_e$ ). Ainsi, si l'on trace  $P_{transmise}$  et  $P_{dissipée}$  en fonction de la densité électronique et à différentes puissances (Fig. 2.8) [150], on constate un saut en densité avec l'augmentation de la puissance (par exemple du point 3 vers le point 4). En effet, en considérant uniquement le mode capacitif, représenté à la puissance P4 par les pointillés bleus, l'augmentation de la puissance de P3 à P4 induirait une simple augmentation de la densité au point 3' et non pas un saut jusqu'au

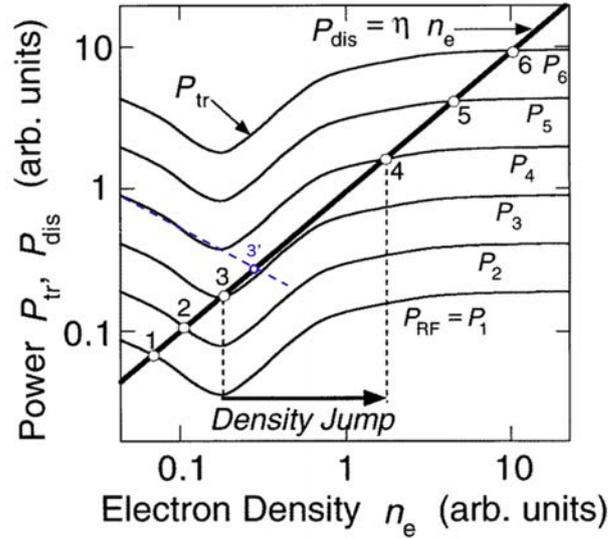


FIGURE 2.8 – Graphique des puissances transmise et dissipée en fonction de la densité électronique pour différentes puissances rf injectées. L'égalité  $P_{abs} = P_{dis}$  implique un saut en densité électronique lors du passage du mode capacitif au mode inductif [150]. Le point 3' illustre la densité obtenue à la puissance  $P_4$  en restant en mode capacitif.

point 4. Ce dernier est clairement dû au passage du mode capacitif vers le mode inductif. Dans la littérature, ce passage entre les modes se traduit par une forte augmentation de  $n_e$  d'un facteur compris entre 10 et 100.

Physiquement, ce saut en densité peut s'expliquer par l'absorption du champ azimutal  $E_\theta$  prépondérant en mode inductif et négligeable en mode capacitif. En effet, en capacitif, le transfert de puissance s'effectue dans les gaines, qui sont sources de pertes électroniques (et ioniques). On parle de courants de fuite. En revanche, en inductif, l'absorption de la puissance se déroule dans la boucle de courant du plasma : il y a peu de pertes à ce niveau.

La figure 2.9 montre la configuration du plasma en mode inductif à travers deux photographies prises des hublots supérieur (**B**) et latéral (**D**) de notre réacteur. Les conditions sont les suivantes :  $p = 10$  mTorr,  $P_{rf} = 1800$  W,  $B_s = 0$  G,  $B_d = 100$  G, pur Ar. On observe une colonne de plasma d'environ 10 cm de diamètre au niveau de la chambre de diffusion. Le graphique en (**A**) montre l'évolution de la densité électronique axiale dans les mêmes conditions mais à  $p = 4$  mTorr,  $P_{rf} = 900$  W et sans porte-substrat [106]. On constate, comme attendu, l'augmentation de la densité électronique avec le champ de confinement et que cette dernière est maximale au centre de la chambre de diffusion, position de nos échantillons lors des traitements par plasma (en pointillés). Le profil en densité est dû à la diffusion du plasma et aux effets de confinement. Il est donc bien différent de celui de la chambre source, zone de création du plasma. La figure présente

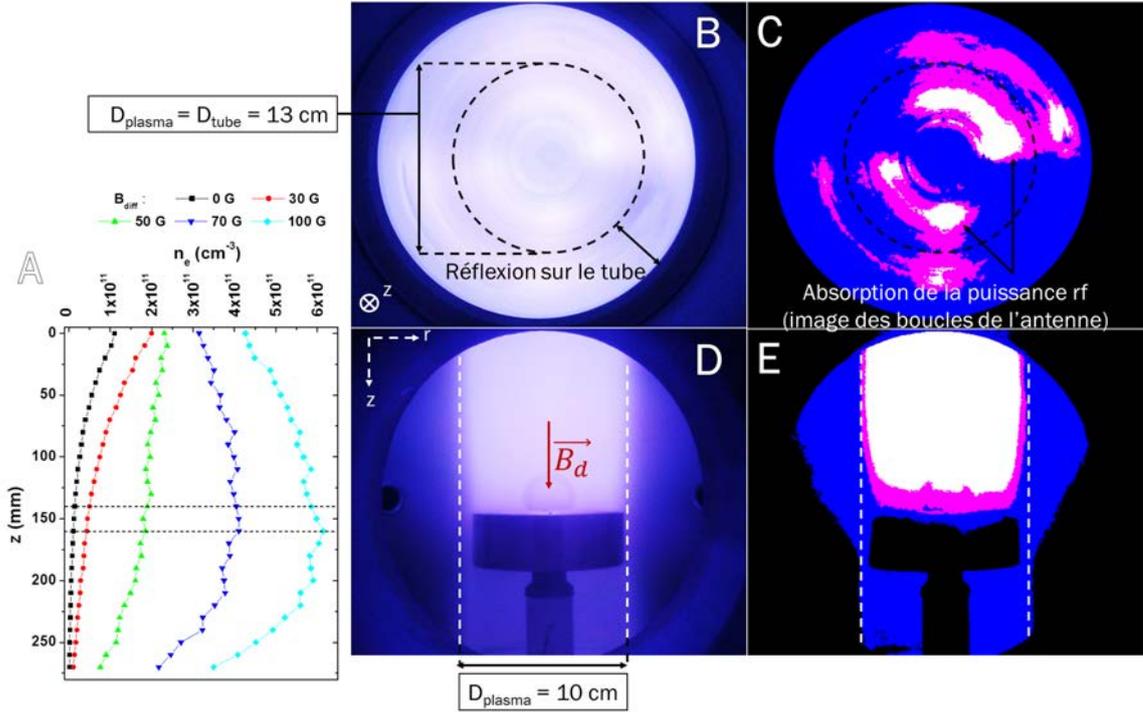


FIGURE 2.9 – Evolution de la densité électronique et configuration du plasma en mode inductif. (A) Profil axial de densité électronique en mode inductif ( $r = 0$  mm). Conditions :  $P_{rf} = 900$  W,  $p = 4$  mTorr et  $B_s = 0$  G, Ar pur [106]. (B, D) Configuration du plasma en mode inductif vue depuis les hublots supérieur et latéral, respectivement. Conditions :  $P_{rf} = 1800$  W,  $p = 10$  mTorr,  $B_s = 0$  G et  $B_d = 100$  G, Ar pur. (C, E) Reprise de (B) et (D) avec un fort contraste (+100%) et une faible luminosité (−37 et −18%, respectivement).

aussi les images (C) et (E), qui sont des copies de (B) et (D), respectivement, avec un contraste maximal (100%) et une baisse de luminosité (−37% et −18%, respectivement) afin de souligner les zones les plus lumineuses. On observe deux arcs de cercle au niveau de la chambre source. Ceux-ci sont l'image des boucles de l'antenne et correspondent à l'anneau d'absorption de la puissance rf décrit précédemment.

L'épaisseur de cet anneau est de l'ordre du centimètre, ce qui corrobore les calculs de l'épaisseur de peau, alors que la gaine ne fait en moyenne qu'une centaine de microns. La diffusion subséquente du plasma engendre une colonne dans la chambre de diffusion.

Ce mode de couplage permet d'obtenir des plasmas relativement denses au centre de la chambre de diffusion :  $n_e = 8 \cdot 10^{11}$  cm $^{-3}$  avec  $T_e = 3$  eV, soit un flux ionique  $\Phi_i = 8.0 \cdot 10^{20}$  cm $^{-2}$ s $^{-1}$  en plasma d'argon (d'après éq. 1.11, p. 34). Les substrats sont irradiés par des ions incidents avec une énergie  $E_{ion} = (V_p - V_f) \simeq 12$  eV,  $V_p$  et  $V_f$  étant les potentiels plasma et flottant. Ces résultats ont été mesurés par sonde de Langmuir, un diagnostic électrique décrit dans la section suivante. On retrouve le mode inductif dans nos conditions normales de traitement, *i.e.* à faible pression et forte puissance, que ce

soit en argon pur ou en mélange argon/hydrogène. Ce mode de couplage rf nécessite un champ magnétique peu important au niveau de la chambre source ( $B_s < 20$  G). En effet, ce dernier modifie considérablement l'équation de dispersion du plasma et engendre la propagation d'ondes permettant l'obtention d'un autre type de modes de couplage rf que nous allons maintenant décrire.

### Modes de couplage d'onde : Trivelpiece-Gould et hélicon

Rappelons que la propagation d'une onde EM (plane) peut se caractériser par son champ électrique  $\vec{E}$  en fonction de la position  $\vec{r}$  et variant dans le temps  $t$  selon la relation :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp [i \cdot (\omega_{rf} t - \vec{k} \cdot \vec{OM} + \phi)] \quad (2.14)$$

où  $E_0$  est l'intensité du champ,  $\phi$  la phase à l'origine de l'onde et  $\vec{k}$  le vecteur d'onde, caractéristique de sa propagation dans l'espace. Sa norme est liée à la longueur d'onde telle que  $k = 2\pi/\lambda$ . On peut décomposer  $\vec{k}$  selon ses composantes axiale  $k_z$  et radiale  $k_r$  avec  $k^2 = k_z^2 + k_r^2$ . On définit aussi  $k_0$  comme le vecteur d'onde dans le vide, à savoir  $k_0 = \omega/c$ .

Comme mentionné précédemment section 2.1.3, sous certaines conditions, le champ EM émis par l'antenne peut être absorbé et mener à un couplage d'onde. En effet, si nous ajoutons un champ magnétique statique axial  $\vec{B}_{0,z}$  au niveau de la chambre source, la relation de dispersion, reliant le nombre d'onde à sa fréquence, est la suivante [100, 146] :

$$N^2 - NN_z \frac{\omega_{ce}}{\omega_{rf}} + \frac{\omega_{pe}^2}{\omega_{rf}^2} = 0 \quad (2.15)$$

où  $N^2 = k^2 c^2 / \omega_{rf}^2$  avec  $N^2 = N_r^2 + N_z^2$ , et  $\omega_{ce} = qB_{0,z}/m_e$  est la fréquence cyclotron électronique. Cette dernière traduit le fait qu'un champ magnétique axial influe sur la vitesse radiale des électrons (composante perpendiculaire à  $\vec{B}_{0,z}$ ). Ainsi, en présence d'un champ magnétique, les électrons prennent un mouvement circulaire de rayon :

$$r_L = \frac{\sqrt{T_e m_e}}{qB_{0,z}} \quad (2.16)$$

appelé rayon de Larmor électronique, avec  $T_e$  en Joules. Cette fréquence cyclotron traduit l'influence du champ magnétique  $B_{0,z}$  sur l'équation de dispersion.

La relation de dispersion donne deux solutions sur  $k_r$  : le plasma peut permettre la propagation d'ondes Trivelpiece-Gould (TG) et/ou hélicon [100] possédant des nombres d'onde  $k_r$  différents. La propagation selon  $z$  est en effet fixée par la dimension verticale de l'antenne qui excite particulièrement une onde de vecteur d'onde axial  $k_z = \pi/d_a$  où

$d_a$  est la hauteur de l'antenne [102]. L'onde excitée est donc de longueur d'onde  $\lambda = 2d_a$ , soit 40 cm dans notre cas. Le nombre d'onde axial étant fixé, seul le nombre d'onde radial  $k_r$  caractérise les deux solutions. La figure 2.10, issue de [100], illustre ces deux solutions pour  $B_{0,z} = 100$  G et  $n_e = 10^{12}$  cm $^{-3}$ . La courbe bleue représente les solutions dans l'approximation  $\omega_{ce} \gg \omega_{rf}$  et la diagonale pointillée représente le cône de propagation, seules les ondes à gauche de cette ligne peuvent se propager dans le plasma. Notons cependant que dans nos conditions  $k_z \simeq 16$  m $^{-1}$ .

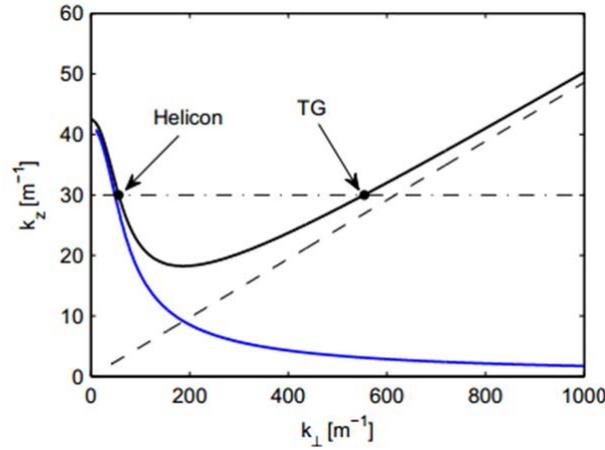


FIGURE 2.10 – Évolution du nombre d'onde axial  $k_z$  en fonction du nombre d'onde radial  $k_r = k_\perp$  montrant les deux solutions de la relation de dispersion 2.15 [100]. La courbe bleue est solution de la relation dans le cas  $\omega_{ce} \gg \omega_{rf}$  et à gauche de la diagonale, la propagation des ondes est possible.

Ce couplage d'onde nécessitant un champ magnétique axial suffisant afin de permettre la propagation d'ondes au sein du plasma, il n'est pas efficace en modes capacitif et inductif.

#### Mode Trivelpiece-Gould :

Les ondes TG sont des ondes quasi-électrostatiques de large nombre d'onde radial (donc de faible longueur d'onde) qui sont très rapidement atténuées dans le milieu plasma [100] et, donc selon  $k_r$ , sont alors souvent considérées comme des ondes de surface. On les qualifie de *slow waves* (ondes lentes) car leur vitesse ( $\geq 10^6$  m  $\cdot$  s $^{-1}$ ) est proche de celle des électrons ( $\langle v_e \rangle = 10^6$  m  $\cdot$  s $^{-1}$  pour  $T_e = 2.5$  eV). De plus, un couplage de type amortissement de Landau est certainement à l'origine du couplage d'énergie onde-particule [151]. En effet, lorsque la vitesse de phase de l'onde ( $v_\phi = \omega_{rf}/k_r$ ) est légèrement supérieure à la vitesse d'une particule chargée, le champ électrique de l'onde accélère cette particule jusqu'à sa vitesse de phase : l'onde cède de l'énergie et transporte l'électron dans la direction radiale de l'onde. On peut assimiler ce couplage à un chauffage stochastique. Quant

au chauffage collisionnel, il n'est pas dominant dans nos conditions de faible pression.

La figure 2.11 présente l'aspect de la décharge en mode TG, (A) vue axiale et (C) vue radiale, dans les conditions suivantes :  $p = 10$  mTorr,  $P_{rf} = 1800$  W,  $B_s = 60$  G,  $B_d = 100$  G, pur Ar. Le plasma est contenu dans un cylindre de 12-13 cm de diamètre qui est très inhomogène radialement. Les photographies ont été modifiées de la même façon que les figures 2.9, C et E menant aux figures 2.11,B et D. On observe les zones d'absorption de la puissance qui semblent être préférentielles proche des parties verticales de l'antenne et donc du tube. Cela confirme que les ondes TG se propagent axialement ( $k_z$ ) mais très peu radialement ( $k_r$ ) dans la chambre source. La diffusion du plasma, ainsi que le confinement du champ magnétique dans la chambre de diffusion, mène à une augmentation de la luminosité au-dessus du porte-substrat, mais elle est cependant bien moins intense qu'en mode inductif.

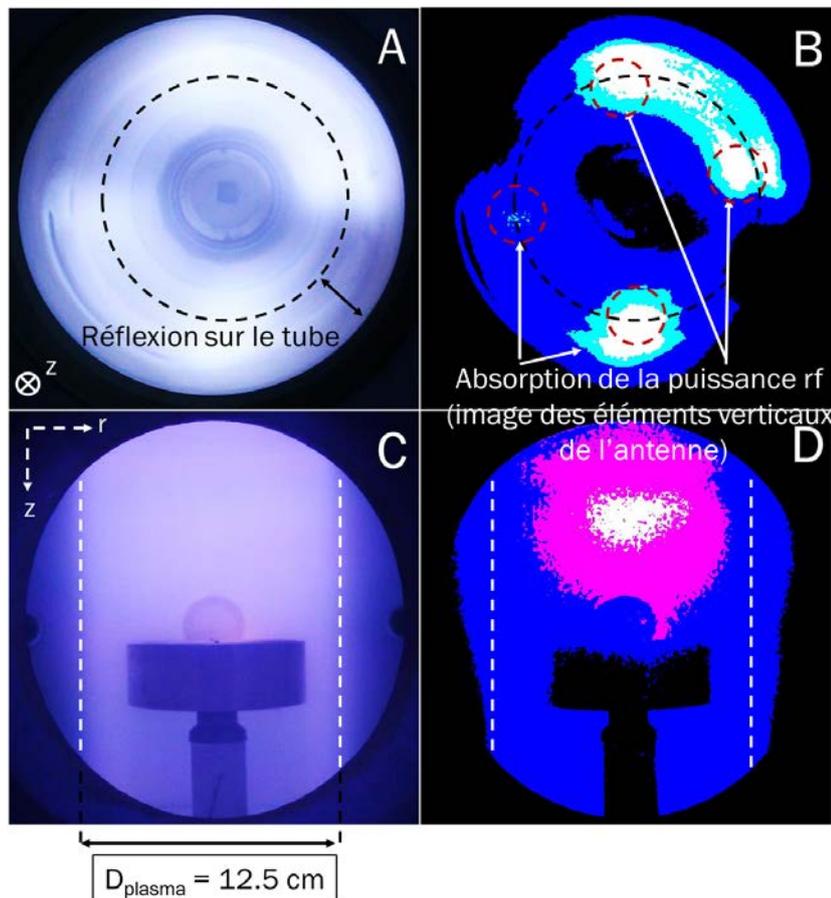


FIGURE 2.11 – (A, C) Configuration du plasma en mode TG vue depuis les hublot supérieur et latéral, respectivement. Conditions :  $P_{rf} = 1800$  W,  $p = 10$  mTorr,  $B_s = 0$  G et  $B_d = 100$  G, Ar pur. (B, D) Reprise de (A) et (C) avec les mêmes paramètres de contraste et de luminosité que Figs. 2.9, C et E.

En effet, au niveau du porte-substrat, les plasmas générés par le mode TG sont moins denses que par couplage inductif ( $n_e = 3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  avec  $T_e \simeq 2.5 \text{ eV}$ ) mais avec une  $E_{ion}$  similaire ( $\simeq 12 \text{ eV}$ ). Ce mode de couplage, présentant donc un flux ionique moins important que dans le mode de couplage inductif ( $\Phi_i = 3.0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ), n'a été que peu utilisé lors des traitements par plasma. Cependant dans nos conditions, le mode TG est toujours couplé lors des décharges caractérisées par la propagation d'ondes hélicon, donnant lieu au mode de couplage dénommé hélicon+TG (HEL+TG).

#### Mode hélicon :

La co-existence des deux modes hélicon et TG, au contraire d'un couplage hélicon "pur", est due à plusieurs facteurs : champ magnétique  $B_s$  trop faible ( $< 200 - 1000 \text{ G}$  [152, 153]), plasma trop éloigné de parois conductrices et pression trop élevée ( $> 0.4 - 4 \text{ mTorr}$  [100, 143]). Comme nous le verrons dans le chapitre 3, ce choix en pression ( $p = 10 \text{ mTorr}$ ) nous est imposé par l'instabilité de la décharge en hydrogène pur à des pressions plus faibles. Les ondes hélicon, contrairement aux ondes TG, présentent un faible nombre d'onde radial  $k_r$  et pénètrent au cœur du plasma. On les qualifie souvent de *fast waves* car leur vitesse de phase (correspondant à  $T_e = 20-200 \text{ eV}$ ) est bien plus élevée que les vitesses thermiques électroniques dans les plasmas hélicon ( $T_e = 2 - 4 \text{ eV}$ ) [154]. En conséquence, le processus de chauffage stochastique par amortissement de Landau a été écarté, l'efficacité de ce processus pour les vitesses thermiques électroniques obtenues étant bien trop faible pour pouvoir expliquer les densités mesurées. Le processus de chauffage stochastique reste encore mystérieux [100] et son identification n'étant d'ailleurs pas l'objet de notre étude, je ne m'attarderai pas sur ce sujet.

La géométrie du plasma dans le mode de couplage HEL+TG est observée Fig. 2.12 dans les conditions suivantes :  $p = 4 \text{ mTorr}$ ,  $P_{rf} = 1800 \text{ W}$ ,  $B_s = 140 \text{ G}$ ,  $B_d = 100 \text{ G}$ , pur Ar. On distingue le mode TG, image des éléments verticaux de l'antenne, avec en son centre une fine colonne de plasma plus lumineuse. Les images modifiées en contraste et luminosité (**B**, contraste 100% luminosité  $-37\%$ ) et (**D**, contraste 100% luminosité  $-18\%$ ) soulignent la colonne hélicon centrale. Elle est le témoin de la propagation radiale des ondes hélicon (faible  $k_r$ ,  $\lambda$  élevé). L'élargissement du diamètre du plasma de 12 à 16 cm, par rapport au mode TG simple, est probablement dû à la contribution des ondes TG dont la puissance est absorbée plus en périphérie et sur une épaisseur plus fine lorsque champ magnétique et densité électronique augmentent [155]. L'élargissement du diamètre du plasma se retrouve en effet en augmentant encore le champ magnétique dans la chambre source, ce qui provoque la perte de la colonne hélicon ( $B_s = 180 - 200 \text{ G}$ ). Ainsi, dans nos conditions, les transitions entre les modes de couplage rf se font en variant le champ magnétique ( $B_s = 0, 60, 140 \text{ G}$  pour les modes inductif, TG et hélicon+TG,

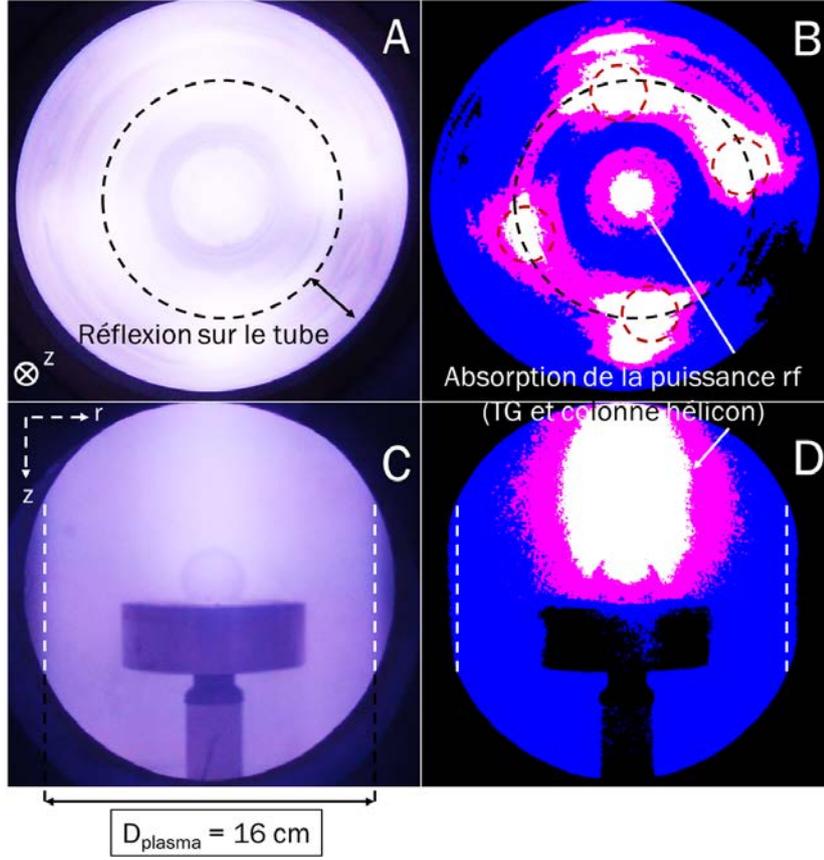


FIGURE 2.12 – (A, C) Géométrie du plasma en mode hélicon+TG vue depuis les hublots supérieur et latéral, respectivement. Conditions :  $P_{rf} = 1800$  W,  $p = 4$  mTorr,  $B_s = 140$  G et  $B_d = 100$  G, Ar pur. (B, D) Reprise de (A) et (C) avec les mêmes paramètres de contraste et de luminosité que Fig. 2.9, C et E.

respectivement) mais aussi en variant la densité électronique (*i.e.* la puissance injectée) à champ magnétique constant. Un lien entre  $n_e$  et  $B_{0,z}$  a été identifié c'est-à-dire que l'obtention de la colonne hélicon nécessite un plus faible champ magnétique de couplage si la densité électronique diminue. En effet, la relation de dispersion du milieu (éq. 2.15) peut se réécrire sous la forme donnée ci-dessous pour faire apparaître le rapport  $n_e/B_{0,z}$  :

$$kk_z - \frac{\omega_{rf}}{\omega_{ce}} k^2 = \frac{\mu_0 n_e q \omega_{rf}}{B_{0,z}}. \quad (2.17)$$

Les résultats de sonde nous donnent  $n_e = 3.3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  et  $T_e = 6.5 \text{ eV}$  à  $p = 10$  mTorr. Ce  $T_e$  élevé est proche des valeurs obtenues par Lafleur (5 eV) dans un réacteur similaire [100]. La densité électronique est moindre qu'en mode inductif et donc le flux ionique :  $\Phi_i = 5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  en plasma d'argon. L'énergie des ions affectant le substrat a été déterminée à environ  $E_{ion} = V_p - V_f = 25 \text{ eV}$  au centre de la colonne hélicon, en

présence du porte-substrat.

Ce dernier mode de couplage HEL+TG a été le plus utilisé pour nos traitements par plasma car il a permis d'obtenir, à partir de substrats de graphite, les pyramides à base hexagonale de graphite. En mode TG et inductif, des structures semblables ont pu être observées mais, comme nous le verrons dans le chapitre 4, l'irradiation ionique de plus faible énergie (12 eV) conduit à une importante densité de structures de plus petites tailles et moins bien définies.

## 2.2 Techniques de caractérisation du plasma

Pour d'étudier la formation des structures par interactions plasma-surface, nous avons cherché à caractériser les conditions plasmas afin de pouvoir tenter de les corrélérer avec les résultats observés après traitement. Ainsi, dans les sous-sections suivantes, nous décrivons les différentes techniques de caractérisation des décharges utilisées au cours de ma thèse.

### 2.2.1 Sondes de Langmuir

Les sondes de Langmuir sont des diagnostics très répandus pour l'étude des plasmas froids de laboratoire. Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé une sonde de Langmuir cylindrique afin d'estimer, non seulement les densités ( $n_e$ ) et températures ( $T_e$ ) électroniques, mais aussi l'énergie des ions irradiant le substrat [ $E_{ion} = (V_p - V_f)$ ] en fonction des différentes conditions.

#### Principe

Le fonctionnement d'une sonde de Langmuir s'appuie sur le principe de la gaine expliquée chapitre 1 (sec. 1.5.1, p. 34). Imaginons un objet dont nous contrôlons le potentiel. Immergé dans un plasma, cet objet, la sonde (un filament de tungstène), interagit avec les espèces chargées et collecte des courants positifs (ions) et/ou négatifs (électrons<sup>12</sup>). Nous obtenons alors une courbe du courant collecté  $I$  en fonction du potentiel de la sonde  $V_s$  appelée caractéristique  $I-V$  (Fig. 2.13A). Notons que, par convention dans le domaine des plasmas,  $I_{electrons} > 0$  sur la caractéristique  $I-V$ .

#### Partie A de $I-V$ :

À un potentiel  $V_s$  fortement négatif par rapport au potentiel plasma  $V_p$ , la majorité des électrons est repoussée (courant électronique  $I_e \simeq 0$ ). Les ions positifs sont attirés

---

12. Il existe des plasmas appelés plasmas électronégatifs peuplés d'ions négatifs (p. ex. en mélange gazeux Ar/SF<sub>6</sub> [156]). Ce cas n'est pas considéré ici.

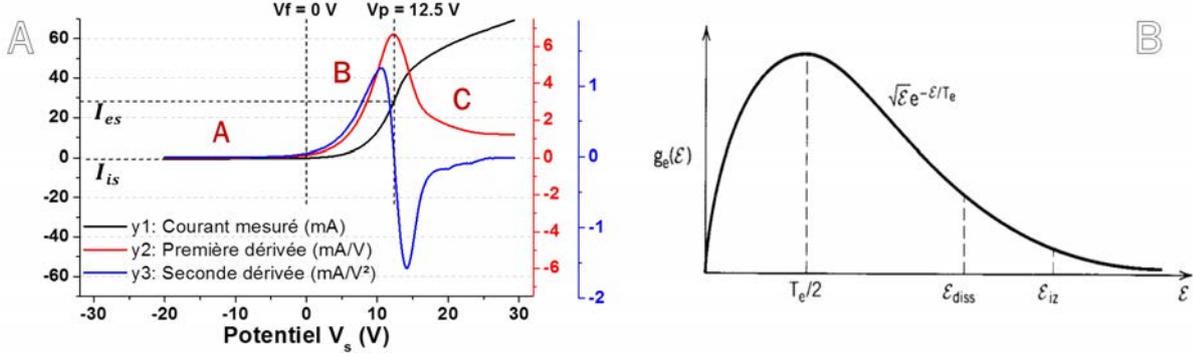


FIGURE 2.13 – (A) Caractéristique  $I$ - $V$  standard obtenue avec la sonde de Langmuir utilisée au cours de ma thèse. En plus de la courbe  $I$ - $V$  ( $y1$ ), sont représentées les dérivées première ( $y2$ ) et seconde ( $y3$ ), les potentiels flottant ( $V_f$ ) et plasma ( $V_p$ ) ainsi que les courants de saturation électronique  $I_{es}$  et ionique  $I_{is}$ . (B) Fonction de distribution Maxwellienne en énergie des électrons d'un gaz moléculaire [103].  $\epsilon_{diss}$  et  $\epsilon_{iz}$  sont les seuils énergétiques pour la dissociation et l'ionisation du gaz moléculaire.

par le filament et un courant de saturation ionique  $I_{is}$  est alors collecté. La valeur de ce dernier est, pour une sonde cylindrique, [157] :

$$I_{is} = -A_{fil} e n_i \frac{\sqrt{2}}{\pi} v_B \sqrt{1 + \frac{e|V_s - V_p|}{k_B T_e}} \quad (2.18)$$

où  $A_{fil}$  est la surface de collection de la sonde,  $e$  la charge élémentaire,  $n_i$  la densité ionique ( $\simeq n_e$ ) et  $v_B = \sqrt{k_B T_e / m_i}$  est la vitesse de Bohm avec  $k_B$  constante de Boltzmann et  $m_i$  la masse de l'ion, en unités SI (donc avec  $T_e$  en K).

En augmentant progressivement  $V_s$ , de plus en plus d'électrons atteignent la sonde en commençant par les plus énergétiques, ceux dont l'énergie est supérieure à la barrière de potentiel de la gaine, *i.e.* la différence ( $V_p - V_s$ ). Ceux-ci correspondent à la queue de la fonction de distribution en énergie des électrons (fdee, Fig. 2.13B). On atteint progressivement le potentiel flottant  $V_f$  où les flux électronique et ionique sont égaux menant à un courant nul.

### Partie B de $I$ - $V$ :

En augmentant encore le potentiel de sonde, la différence de potentiel ( $V_p - V_s$ ) diminue et de plus en plus d'électrons franchissent la gaine. Cela signifie que l'on collecte petit à petit les électrons de plus basse énergie (fdee parcourue de droite à gauche). On distingue donc la présence d'un coude sur la courbe  $I$ - $V$  qui peut être approximée par une exponentielle. En effet le courant sera, dans le cas d'une fdee Maxwellienne, de la

forme [157, 158] :

$$\begin{aligned} I &= I_i + I_e \simeq I_{is} + I_e \\ &= -A_{fil} e n_i \frac{\sqrt{2}}{\pi} v_B \sqrt{1 + \frac{e|V_s - V_p|}{k_B T_e}} + A_{fil} e n_e \sqrt{\frac{k_B T_e}{2\pi m_e}} \exp\left[\frac{e|V_s - V_p|}{k_B T_e}\right] \end{aligned} \quad (2.19)$$

avec  $m_e$  la masse de l'électron, en unités SI.

On peut remarquer que l'exponentielle provient de la partie électronique (droite) de l'équation 2.19. En effet, elle est prépondérante car  $n_i \simeq n_e$  et  $v_B \propto \sqrt{k_B T_e / m_i} \ll \sqrt{k_B T_e / m_e}$ . De même, ces inégalités expliquent la différence d'intensité entre les courants de saturation électronique  $I_{es}$  et ionique  $I_{is}$ .

#### Partie C de $I$ - $V$ :

Lorsque le potentiel  $V_s$  dépasse le potentiel plasma  $V_p$ , la contribution du courant ionique (déjà négligeable) diminue rapidement car  $T_i$  est faible au sein du plasma [ $\simeq 0.05$  eV  $\ll (V_s - V_p)$ ] En revanche, les électrons ne sont plus repoussés et on atteint le courant de saturation électronique  $I_{es}$  d'expression (unités SI) [157] :

$$I_{es} = A_{fil} e n_e \sqrt{\frac{k_B T_e}{2\pi m_e}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{1 + \frac{e|V_s - V_p|}{k_B T_e}}. \quad (2.20)$$

On remarque, figure 2.13 que le courant collecté continue d'augmenter sensiblement avec le potentiel  $V_s$ . La raison est l'augmentation de la surface de collection due à l'augmentation de l'épaisseur de la gaine formée autour de la sonde (qui dépend de  $V_s$ , voir sec. 1.5.1, p. 34). En effet, la surface de collection effective n'est pas la surface du filament mais la surface de la gaine qui l'entoure [158]. De plus, pour les densités retrouvées dans cette thèse ( $> 10^{11}$  cm $^{-3}$ ), la gaine autour d'une sonde chargée négativement est si fine, que la surface de collection est similaire à la surface de la sonde [159].

## Dispositif

Le schéma de la sonde de Langmuir utilisée est représenté Fig. 2.14. Elle comprend un filament de tungstène (rayon 0.15 mm, longueur 1.0 ou 3.0 mm selon les cas) fixé sur un support en Macor<sup>®</sup> et relié à un câble conducteur comprenant un filtre de compensation rf. Le tout est isolé par un tube d'alumine et encerclé d'une sonde de référence (boucle) dont la connectique est comprise dans un autre tube isolant. Le rôle de la compensation rf et de la sonde de référence sont évoqués en fin de section. Le système est relié à une unité d'acquisition et enfin à un ordinateur où les caractéristiques  $I$ - $V$  sont accessibles via le logiciel SmartSoft de Scientific Systems. Les acquisitions permettent d'obtenir les

caractéristiques  $I$ - $V$  sur 200 points par pas de 0.3 V. Le logiciel détermine ensuite automatiquement les potentiels flottant et plasma —potentiel où la dérivée seconde de la caractéristique est nulle— et affiche une courbe théorique s'appuyant sur les équations 2.18, 2.19 et 2.20. Le potentiel plasma peut être ajusté manuellement si nécessaire afin de mieux faire coïncider les courbes expérimentale et théorique. Les température  $T_e$  et densité  $n_e$  électroniques sont déterminées en utilisant les équations (unités SI) [160] :

$$\frac{I(V_p)}{\int_{V_p}^{V_f} I(V_s) dV_s} = \frac{1}{k_B T_e} \quad (2.21)$$

$$n_e = \frac{I(V_p)}{A_{fil}} \sqrt{\frac{2\pi m_e}{e^2 k_B T_e}} \quad (2.22)$$

La sonde est fixée à un des hublots de la chambre de diffusion. Elle est ajustable grâce à un module de déplacement linéaire permettant de déplacer la sonde sur une course de 300 mm selon l'axe  $r$ . On peut ainsi sonder le plasma du centre de la chambre de diffusion à la paroi (variation en  $r$  à hauteur  $z$  fixe). Les mesures en présence du porte-échantillon sont effectuées environ 20 mm au-dessus de ce dernier. Dans cette configuration, la sonde est

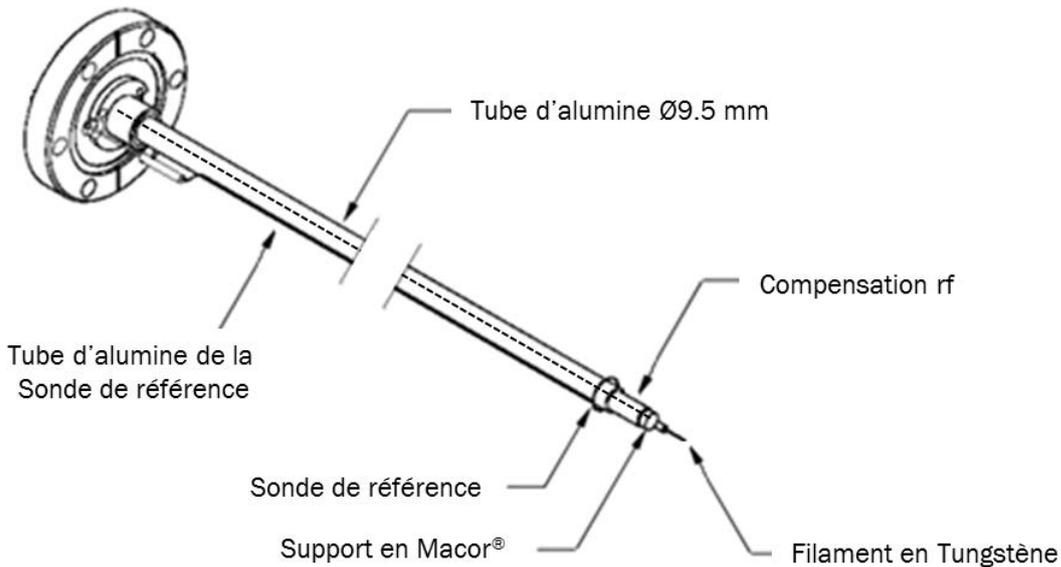


FIGURE 2.14 – Schéma de la sonde de Langmuir cylindrique [160].

dite transverse car positionnée perpendiculairement aux lignes de champ magnétique. Elle a été choisie pour limiter l'impact du champ magnétique qui réduit la surface de collection électronique (et, à plus faible amplitude, ionique) en raison de l'inclinaison qu'ont les particules chargées à suivre les lignes de champ [161]. En effet, il est généralement considéré

que l'effet d'un champ magnétique externe  $B_0$  peut être considéré comme négligeable, en configuration transverse, si le rayon de la sonde ( $r_s = 0.15$  mm) est faible devant le rayon de Larmor électronique (éq. 2.16) [162]. Dans les conditions les plus défavorables, *i.e.*  $T_{e,min} = 2$  eV et  $B_{0,max} = 100$  G, nous obtenons  $r_L = 0.34$  mm. Les deux valeurs étant proches, les mesures quantitatives seraient à prendre avec précaution sans application d'un facteur correctif. Cependant, la théorie utilisée est toujours valide si le paramètre de diffusion  $\psi_{\perp} < 0.75$  [162]. Ce paramètre décrit de façon plus complexe l'influence du champ magnétique sur la collection d'électrons par la sonde et suit la relation :

$$\psi_{\perp} = r_s \frac{\ln(\pi l / 4a)}{\gamma r_L} \quad (2.23)$$

où  $\gamma = 1.33$  dans nos conditions et  $l = 1$  mm est le rayon de la sonde. Dans les conditions les plus défavorables, nous avons  $\psi_{\perp} = 0.55$ , les mesures peuvent donc être considérées comme une bonne approximation (quoique certainement légèrement sous-estimée lorsque la température électronique est faible). En positionnant la sonde parallèlement aux lignes de champ, c'est la longueur  $l$  du filament qui doit être négligeable devant le rayon de Larmor électronique (et  $\psi_{\parallel} \propto l$ ). Ceci nécessiterait donc un filament épais (grand  $r_s$ ) mais court (petit  $l$ ). Sachant qu'il est difficile d'avoir  $l < 1$  mm, nous avons choisi la configuration radiale.

De plus, afin de s'affranchir des perturbations liées à la fréquence rf, la sonde est munie d'une électrode de compensation associée à un filtre rf. Enfin, la variation de  $V_s$  pouvant influencer  $V_p$ , une électrode de référence permet de tenir compte de ces variations éventuelles.

## 2.2.2 Spectroscopie optique d'émission

La spectroscopie optique d'émission (SOE) est une technique de caractérisation basée sur l'analyse de la lumière émise spontanément par le plasma. Ce diagnostic non perturbatif a été principalement utilisé afin de vérifier les espèces présentes dans la décharge lors des traitements par plasma, notamment dans le but de contrôler toute pollution éventuelle.

### Principe

Nous l'avons évoqué chapitre 1, section 1.2.1, lors d'un apport d'énergie suffisant (p. ex. collision électron-molécule, absorption d'un photon par un atome), une espèce (atome, ion, molécule, radical) peut passer dans un état électronique dit "excité". Dans un tel cas, une énergie  $E_j - E_f$  est absorbée par un électron de valence qui migre d'un niveau inférieur

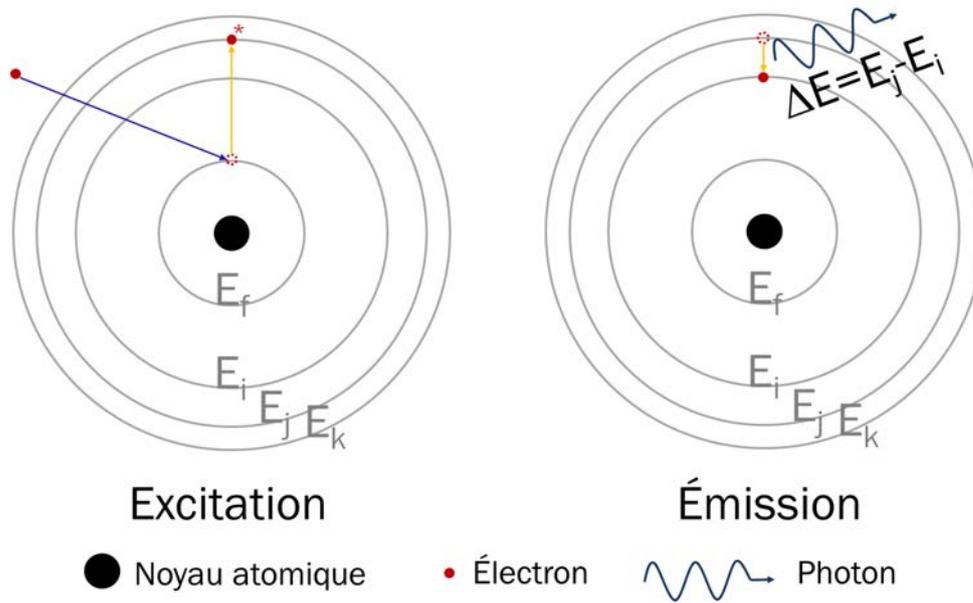


FIGURE 2.15 – Représentation de l’excitation et de l’émission spontanée d’un photon par un atome lors des processus d’excitation (niveau  $f$  vers niveau  $j$ ) et de désexcitation. Il est à noter que le photon est émis sur un angle solide de  $4\pi$  sr.

$f$  (fondamental ou métastable<sup>13</sup>, énergie  $E_f$ ) vers un niveau plus énergétique  $j$  ( $E_j > E_f$ ). Une transition entre niveaux est permise par les règles de sélection de la mécanique quantique [14] que je ne détaillerai pas ici. Notons que la désexcitation non permise d’un niveau (transition interdite) donne lieu à un niveau métastable. Néanmoins, la présence d’un électron sur un niveau dit radiatif résulte en une configuration électronique fortement instable. En effet, en l’espace d’une dizaine de nanosecondes, l’électron se désexcite vers un niveau d’énergie  $i$  inférieur en émettant un photon d’énergie  $h\nu_{ji} = E_j - E_i$ . Le niveau  $i$  est rarement le même que le niveau  $f$ .

La transition  $j \rightarrow i$  est caractéristique d’une espèce considérée. Ainsi, l’étude de l’énergie (longueur d’onde) des photons émis par le plasma permet d’identifier les espèces excitées de la décharge grâce à un spectromètre. Il est composé d’un ou plusieurs réseaux de diffraction permettant de séparer chaque longueur d’onde. Pendant nos traitements, nous avons contrôlé les espèces du plasma avec un spectromètre Avantes AvaSpec-2048 connecté à une fibre optique et un système lentille-tube afin de ne sonder qu’un cylindre de 2 cm de diamètre parcourant radialement le centre de la chambre de diffusion.

Ce spectromètre permet l’acquisition en temps réel d’un large spectre (200 – 1100 nm) grâce à un réseau de diffraction de 300 traits  $\cdot$  mm<sup>-1</sup> centré à 300 nm qui diffracte les dif-

13. Un électron peut migrer sur un niveau plus énergétique que le fondamental qui ne se dépeuple pas spontanément. Cet état électronique peut se maintenir pendant plusieurs secondes voire minutes avant la désexcitation de l’électron vers un autre niveau. On parle d’état métastable.

férentes longueurs d'ondes vers une barrette CCD de 2048 pixels. Cette dernière convertit le nombre de photons reçus sur chaque pixel en un signal électrique mesuré par une carte d'acquisition. La résolution est faible (0.8 nm) mais suffisante pour identifier les espèces en présence. Par exemple, lors d'un traitement par plasma en argon pur (Fig. 2.16), nous observons des raies caractéristiques de l'argon neutre (Ar I), de l'ion argon (Ar II) mais aussi de l'oxygène et de l'hydrogène atomiques (O I et H I). Ces dernières, représentatives de ce que nous considérons comme de la pollution, proviennent de la désorption des parois du réacteur, du porte-substrat et de l'échantillon.

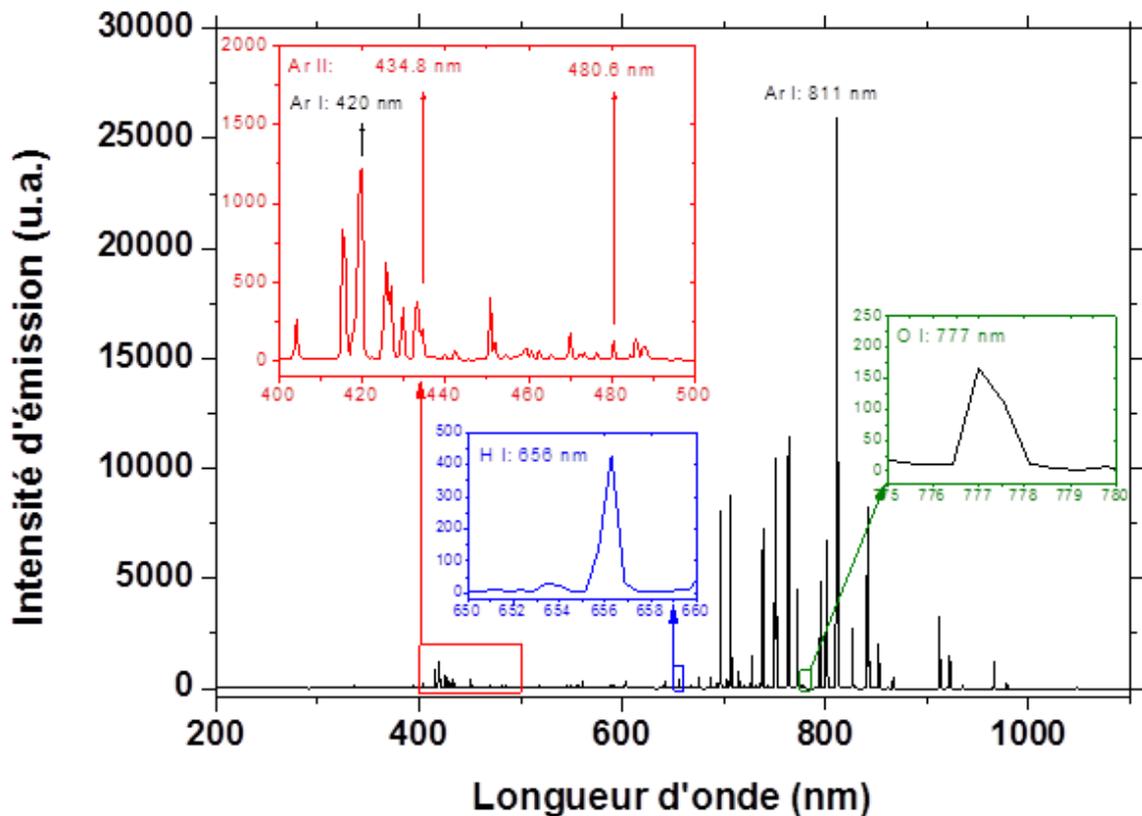


FIGURE 2.16 – Spectre d'émission caractéristique pris lors d'un traitement par plasma en argon pur. Les raies  $H_{\alpha}$  et  $O_{777}$  sont particulièrement contrôlées lors des expériences car ces dernières mènent à des processus de gravure chimique non désirés en décharge d'argon pur.

### Limitations

L'analyse des spectres requiert la plus grande prudence. En particulier, la corrélation entre "intensité de raie caractéristique de la transition  $j \rightarrow i$  de l'espèce considérée" et "densité de l'espèce considérée à l'état fondamental" (majorité de nos espèces) peut s'avérer

très complexe. En effet, l'intensité des photons à une longueur d'onde  $\lambda_{ji}$  reçue par un pixel de la CCD suit l'équation :

$$I_{ji} = C(\nu_{ji})A_{ji}[M_j] \quad (2.24)$$

où  $C(\nu_{ji})$  dépend de l'énergie des photons de la transition  $j \rightarrow i$  mais aussi des propriétés optiques du dispositif (angle solide de détection, volume sondé et réponse spectrale du dispositif),  $A_{ji}$  le coefficient d'Einstein représentant la probabilité d'émission spontanée et  $[M_j]$  la densité du niveau excité  $j$ .

Deux problèmes émergent de cette égalité :

- le coefficient  $C$  étant très difficile à déterminer, les mesures ne seront que qualitatives.
- La densité  $[M_j]$  du niveau  $j$  dépend de plusieurs paramètres plasma.

Dans nos conditions de faible pression, on compte principalement dans les processus de peuplement de ce niveau (sources) l'excitation par impact électronique depuis le fondamental (ou un niveau métastable) mais aussi le peuplement par cascade radiative à partir de niveaux de plus haute énergie. Au niveau des pertes, le dépeuplement du niveau, en négligeant le quenching<sup>14</sup>, s'effectue principalement par émission spontanée de photons vers tous les niveaux inférieurs permis. En résumé, le processus de création est fonction de la densité de l'espèce à l'état fondamental et de la densité électronique (création par impact électronique) à une puissance indéterminée (supérieure à 1)<sup>15</sup> et les processus de destruction ou de peuplement par cascades radiatives nécessitent la prise en compte de toutes les transitions possibles. Ainsi, seul un modèle complet, dit "collisionnel radiatif", qui se complique très rapidement et constitue un travail important en présence de plusieurs espèces (Ar, H<sub>2</sub>, H, O<sub>2</sub>, O, etc.), permet d'estimer l'évolution des densités d'espèces à partir de cette technique. Notre but étant principalement de détecter et contrôler la présence ou non d'impuretés (H, O, N), nous avons considéré que cette tâche complexe était inutile pour notre étude.

### 2.2.3 Spectroscopie d'absorption par diode laser

La spectroscopie d'absorption par diode laser est un diagnostic optique actif permettant de mesurer quantitativement la température et la densité d'un niveau d'une espèce à longue durée de vie, dans notre cas le niveau métastable de l'argon neutre  $3s^23p^5(^2P_{3/2}^o)4s$ , dénommé Ar<sup>m</sup>, car le niveau fondamental n'est pas accessible par diode laser.

14. Le quenching est un dépeuplement collisionnel, donc rare sur les niveaux radiatifs (de courte durée de vie) à faible pression.

15. En effet, la création de l'espèce excitée peut se faire depuis le fondamental, nécessitant 1 électron, mais aussi depuis un état métastable, nécessitant donc au moins 2 électrons.

## Principe

Cette technique est basée sur le phénomène d'absorption d'un photon par une espèce du plasma. Un photon incident pourra être absorbé par un atome si sa longueur d'onde, donc son énergie, ( $E = h\nu = hc/\lambda$  où  $h$  est la constante de Planck) correspond à la différence énergétique entre deux niveaux ( $i \rightarrow j$ ). Le profil naturel d'absorption d'une transition  $i \rightarrow j$  d'une espèce est lorentzien, centré autour d'une longueur d'onde  $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ . Les atomes dans leur état excité ont une durée de vie finie qui explique cette largeur de raie naturelle. En effet, la relation d'incertitude d'Heisenberg stipule que  $\Delta E \Delta t \geq h/2\pi$ , c'est-à-dire que sur une courte durée  $\Delta t$ , l'incertitude sur l'énergie  $\Delta E$  est grande. Cette largeur de raie est cependant négligeable devant l'élargissement Doppler de type gaussien lié à la vitesse thermique des espèces sondées. En effet, si une particule  $\text{Ar}^m$  se déplace dans le sens de propagation des photons laser, cela équivaut, dans le référentiel de la particule, à un éloignement de la source et ainsi, les photons lui apparaissent comme étant de plus faible fréquence donc de plus haute longueur d'onde. Le profil d'absorption de la transition  $i \rightarrow j$  de  $\text{Ar}^m$  sera donc décalé vers les plus basses longueurs d'ondes car seuls des photons de plus hautes énergies seront absorbés ( $E > h\nu_{ij}$ ). Réciproquement, si la particule se déplace vers la source le décalage se fera vers les plus hautes longueurs d'ondes. Ainsi, la vitesse thermique des particules sondées étant isotrope, la température du gaz élargit de façon symétrique la gaussienne du profil d'absorption de la transition excitée.

Notons que d'autres types d'élargissements de raie existent : Zeeman, en présence d'un champ magnétique; Stark, à fort champ électrique; et élargissement collisionnel, à haute pression. Dans nos conditions, seul l'élargissement Zeeman peut avoir un effet, bien que faible, sur nos résultats. Nous préciserons l'influence de cet effet lorsque nous présenterons nos mesures dans le chapitre 3. Ainsi, pour simplifier le problème, la théorie de l'absorption résonante laser développée dans les sections suivantes ne tient pas compte de l'élargissement Zeeman et considère que l'évaluation de la largeur de raie nous permet d'estimer simplement la température de l'espèce sondée. L'intensité de la raie d'absorption est quant à elle liée à la densité du niveau sondé.

## Diode laser

Une diode laser permet de parcourir une gamme de longueur d'onde d'une dizaine de picomètres, sans saut de mode, centrée sur  $\lambda_{ij}$ , longueur d'onde caractéristique de la transition du métastable  $3s^23p^5(^2P_{3/2}^o)4s$  vers l'état excité  $3s^23p^5(^2P_{3/2}^o)4p$ . La largeur

spectrale du laser est de  $\Delta\nu = 1$  MHz. D'après la relation :

$$\Delta\lambda = \frac{\Delta\nu\lambda_{ij}^2}{c}, \quad (2.25)$$

on obtient  $\Delta\lambda = 2.14 \cdot 10^{-3}$  pm à  $\lambda_{ij} = 801.48$  nm, ce qui est largement inférieur à l'élargissement Doppler dans nos conditions ( $\geq 1$  GHz soit 2.14 pm). Ainsi, cette technique sonde et décrit finement le profil Doppler d'absorption.

Le laser utilisé est une diode laser Toptica DL 100 qui est un semi-conducteur formé d'un empilement de plusieurs hétérojonctions (p. ex. jonction pp-nnn, Fig. 2.17A). Le passage d'un courant dans ce dispositif permet de générer un rayonnement optique cohérent dans la zone active où se situe l'inversion de population<sup>16</sup>. Ce milieu actif est placé dans une cavité optique formée de deux miroirs plans semi-réfléchissants permettant de former un résonateur de type Fabry-Pérot. Ainsi et suite au passage d'un courant dans le dispositif, les photons émis peuvent effectuer plusieurs passages dans la cavité, multipliant les chances de générer une augmentation de leur nombre par émission stimulée, source de nouveaux photons cohérents<sup>17</sup>. Des pertes sont évidemment présentes dans le milieu ; néanmoins, si les sources sont dominantes sur les pertes, on dit que la diode passe en régime d'émission laser.

La cavité est un résonateur optique et agit comme un sélecteur de modes. En effet, la longueur de cavité  $L$  est liée à l'établissement d'ondes stationnaires de différentes longueurs d'ondes suivant l'équation :

$$\lambda_{N\pm k} = \frac{2nL}{N \pm k} \quad (2.26)$$

où  $N$  est l'ordre du mode (défini comme fondamental) tel que  $\lambda_N = \lambda_{ij}$ ,  $k$  est un entier relatif et  $n$  est l'indice optique du milieu constituant la cavité. Ainsi, plusieurs modes coexistent dans le faisceau à la sortie de cette cavité (Fig. 2.17B) et augmentent la largeur spectrale du faisceau laser. Deux moyens permettent d'atténuer les modes  $\lambda_{N\pm k}$  : augmenter le courant traversant le milieu actif afin d'augmenter le fondamental ( $N$ ) et ajouter une seconde cavité en sortie du faisceau (Fig. 2.17C). Cette dernière agissant comme un second résonateur est composée d'une lentille, d'un réseau de diffraction et d'un miroir. Le réseau de diffraction reflète une partie du premier ordre de diffraction vers la diode créant une boucle optique rétroactive qui force la diode à fonctionner dans un régime

16. Dans un laser, l'inversion de population signifie que, dans le milieu dit actif, plus d'atomes se trouvent à l'état excité, *i.e.* proche d'émettre un photon en se désexcitant, qu'à l'état fondamental.

17. L'émission stimulée est un phénomène au cours duquel un photon d'énergie  $h\nu_{ji}$  (transition  $j \rightarrow i$ ) interagit avec un atome excité (niveau  $j$ ) du milieu actif. Cette interaction n'affecte pas le photon incident mais provoque la désexcitation de l'atome vers le niveau  $i$  qui émet donc un photon de même énergie mais aussi de même direction, phase et polarisation.

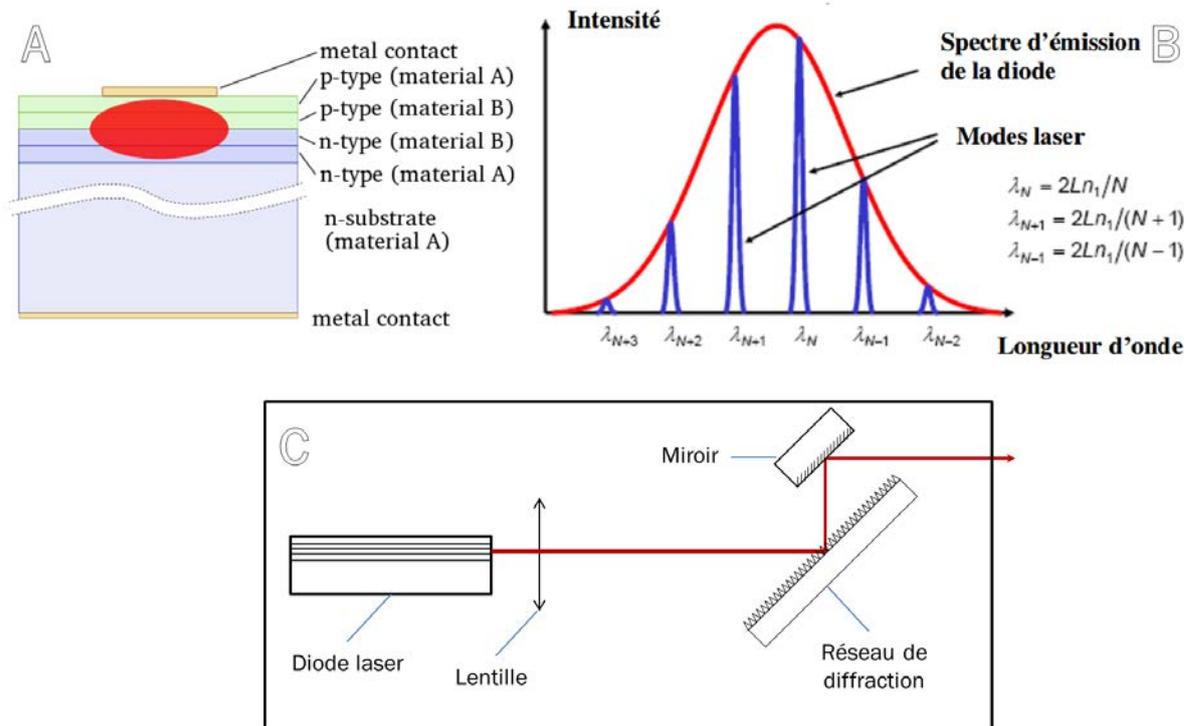


FIGURE 2.17 – Représentations schématiques (A) de l'empilement des diélectriques d'une diode laser [17], (B) de son intensité d'émission superposée aux modes de la cavité optique [163] et (C) de la cavité Littrow à la sortie de la diode.

mono-mode par émission stimulée [164].

Le laser peut fonctionner en régime continu ou faire varier la longueur d'onde en modifiant linéairement le courant (fonction triangulaire symétrique ou asymétrique). Les gammes de longueurs d'onde accessibles dépendent fortement de la température de la diode qui est gérée par un module comprenant un élément thermo-électrique (Peltier) et un capteur de température.

À température fixe, la plage des longueurs d'onde disponibles peut être parcourue en modifiant le courant traversant la diode. Ce dernier contrôle aussi la puissance de sortie du laser. Enfin, la longueur d'onde précise peut être ajustée grâce à un paramètre (module piézo) jouant sur l'angle entre le réseau de diffraction et le faisceau laser mais aussi sur le courant injecté. De fins réglages permettent alors d'obtenir une variation de la longueur d'onde sans saut de mode sur environ 10 GHz ( $\Delta\lambda = 21.4$  pm d'après eq. 2.25) centrée sur la longueur d'onde d'absorption  $\lambda_{ij}$ .

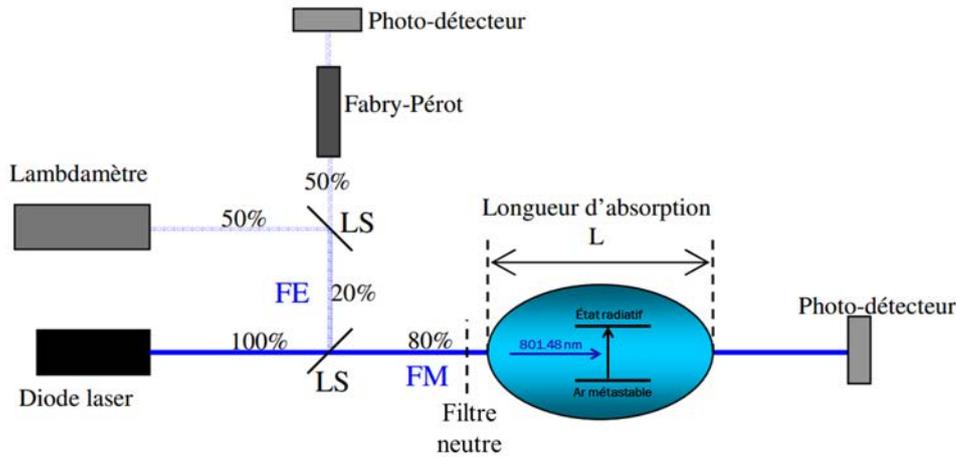


FIGURE 2.18 – Représentation schématique du dispositif utilisé, issue de [163].

## Dispositif

Le dispositif de spectroscopie d'absorption par diode laser est présenté Fig. 2.18. Le faisceau émis par la diode est divisé en deux parties par une lame séparatrice LS : le faisceau de mesure (FM) et le faisceau étalon (FE). Le FM traverse un filtre neutre contrôlant son intensité puis le plasma de la chambre de diffusion sur une longueur d'absorption  $L$  et est enfin mesuré par un photodétecteur (une photodiode). Le filtre permet de limiter le nombre de photons laser atteignant la photodiode afin de ne pas la saturer et d'avoir un rapport d'intensité de gaussienne d'absorption Doppler sur nombre de photons laser exploitable. Aussi, une puissance laser trop importante peut mener à une inversion de population du niveau métastable et subséquente émission stimulée détectée par la photodiode, ce qui résulterait en une sous-estimation de l'absorption. En revanche, un trop faible nombre de photons traversant le milieu absorbant engendre un mauvais rapport signal sur bruit et des effets de non-linéarité sur le trajet du faisceau car chaque section du volume sondé n'interagit pas avec le même nombre de photons laser. Un bon compromis a été trouvé en utilisant un filtre transmettant 3% de la puissance initiale, soit une puissance laser traversant le milieu absorbant d'environ 5 mW.

La photodiode est reliée à un oscilloscope et nous permet d'obtenir le signal transmis d'intensité  $I_t$  en présence du milieu absorbant (plasma) et d'intensité  $I_0$  sans plasma. Il est à noter que la présence du plasma implique une émission optique supplémentaire d'intensité  $I_p$  constante menant à un signal transmis  $I_{t+p} = I_t + I_p$ .

Ces signaux sont représentés comme observés sur l'oscilloscope Fig. 2.19A. L'échelle temporelle doit être transformée en longueur d'onde et c'est la raison de la nécessité de diviser une partie du faisceau laser. Le FE est dirigé vers un interféromètre de Fabry-Pérot (FP) avant d'être mesuré par un photo-détecteur, là-encore une photodiode (Fig. 2.18),

connecté à l'oscilloscope ( $I_{fp}$ , Fig. 2.19A). Le FP provoque l'apparition d'interférences dont la période  $\Delta t$  dépend de la longueur d'onde du FE. Afin de convertir l'échelle temporelle en longueur d'onde, il est nécessaire de connaître l'intervalle spectral libre du Fabry-Pérot ( $\Delta\nu = 1$  GHz) afin d'évaluer la variation en longueur d'onde  $\Delta\lambda$  séparant deux maxima sur le signal reçu  $I_{fp}$  via l'équation 2.25.

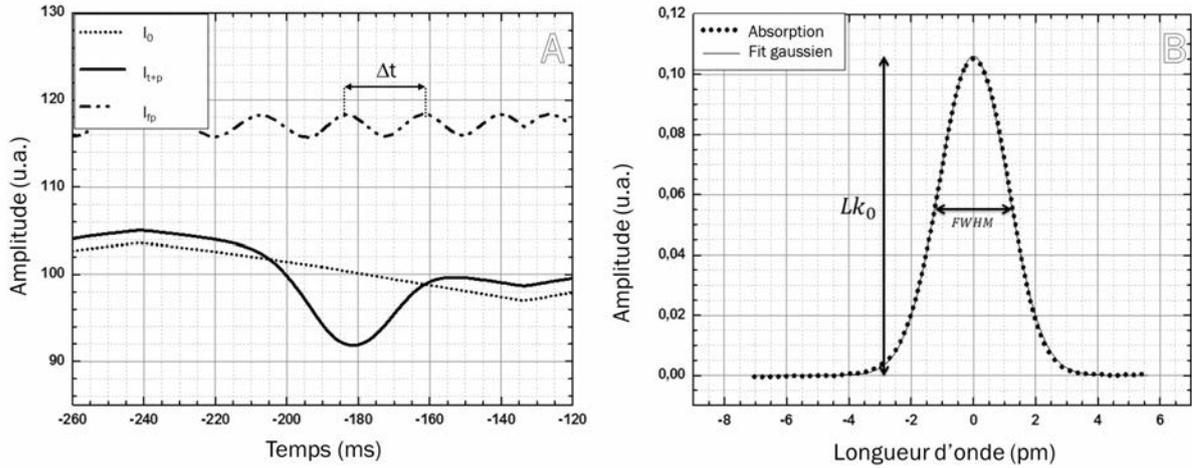


FIGURE 2.19 – (A) Signaux  $I_0$  (sans milieu absorbant),  $I_{t+p}$  (absorption et émission plasma) et  $I_{fp}$  (Fabry-Pérot) observés à l'oscilloscope pendant les mesures d'absorption menant au profil d'absorption Doppler et à sa largeur à mi-hauteur  $\Delta\lambda_{FWHM}$  (B).

## Théorie

L'absorption est gouvernée par la loi de Beer-Lambert :

$$I_t = I_0 \exp(-k(\lambda) \cdot L), \quad (2.27)$$

avec  $k(\lambda)$  le coefficient d'absorption (maximal à  $\lambda_{ij}$ ) et  $L$  la longueur du milieu absorbant traversé. Selon le mode de couplage dans lequel nous effectuons les traitements par plasma, la taille de la colonne plasma observée optiquement peut varier. Ceci est le témoin de la présence de collisions inélastiques électron-neutre ou électron-ion amenant à l'émission de photons. Sachant que nous sondons ici une espèce à longue durée de vie (38 s [165]) et non chargée, *i.e.* non affectée par les champs électrique et magnétique régnant au sein du plasma, et que nous travaillons à très basse pression ( $p = 10$  mTorr), on suppose que les  $\text{Ar}^m$  produits se répartissent de manière quasi-homogène sur tout le diamètre de la chambre de diffusion. La longueur d'absorption est donc fixée à  $L = 260$  mm.

L'absorption  $A$  est définie en fonction des intensités incidente  $I_0$  et transmise  $I_t$  selon

la formule :

$$A = k(\lambda)L = -\ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right). \quad (2.28)$$

Après avoir converti l'échelle temporelle en longueur d'onde, nous pouvons alors extraire la largeur à mi-hauteur du profil d'absorption  $\Delta\lambda_{FWHM}$  (Fig. 2.19B), et, en utilisant la formule suivante, déterminer la température du niveau sondé, *i.e.* le métastable de l'argon neutre [166] :

$$T_{Ar^m}(\text{K}) = \left( \frac{\Delta\lambda_{FWHM}}{\lambda} \cdot \frac{1}{7.16 \cdot 10^{-7}} \right)^2 \cdot M(\text{amu}), \quad (2.29)$$

avec  $M$  la masse de l'espèce sondée en unité de masse atomique (ici  $M = 40$ ). Notons que la température du métastable de l'argon neutre  $T_{Ar^m}$  peut être considérée comme étant égale à la température du gaz  $T_{gaz}$ . En effet, les métastables sont créés par collisions électroniques avec les électrons chauds directement ou indirectement par cascades radiatives. Le très faible ratio  $m_e/m_{Ar}$  sous-entend que la variation de l'énergie cinétique de l'atome d'argon avant et après collision est négligeable. Ainsi, dans un plasma froid d'argon, on considère généralement  $T_{Ar^m} = T_{Ar} = T_{Ar^+} = T_{gaz} \ll T_e$ . Cette relation est plus complexe dans un gaz moléculaire car les réactions de dissociation peuvent générer des atomes de grandes vitesses<sup>18</sup>. Leur température peut être bien différente de la température du gaz s'il y a peu de collisions (faible pression).

Enfin, nous pouvons évoquer le fait que la densité de  $Ar^m$  peut être estimée selon l'équation :

$$n_{Ar^m}(\text{cm}^{-3}) = \frac{k_0 \cdot \Delta\lambda_{FWHM}}{8.25 \cdot 10^{-13} \cdot f \cdot \lambda^2}, \quad (2.30)$$

avec  $k_0$  le coefficient d'absorption à  $\lambda_{ij}$  (maximum de la gaussienne divisé par  $L$ ) et  $f$  la force d'oscillateur de la transition ( $f = 8.94 \cdot 10^{-2}$ ). Cette valeur  $f$  sans unité est liée à la transition  $ij$  dans le sens où plus la probabilité de transition est forte et plus  $f$  tend vers 1.

## 2.3 Techniques de caractérisation des structures carbonées

Les substrats de graphite traités au cours de cette thèse ont été caractérisés avant et après leur interaction avec le plasma par le biais d'études de microscopie électronique. L'interprétation de ces clichés requiert une bonne connaissance des conditions plasma mais

---

18. La dissociation redistribue l'énergie de la liaison pour chacun des atomes.

aussi des techniques de caractérisation des matériaux développées dans cette section.

### 2.3.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique largement utilisée pour la caractérisation des matériaux. Elle est en effet rapide, peu perturbatrice et relativement facile à utiliser.

Un microscope électronique à balayage (MEB) est un diagnostic qui balaye un échantillon avec un faisceau d'électrons (FE) accélérés à des énergies de quelques keV. Un tel microscope est constitué d'une colonne maintenue sous vide contenant une source d'électrons, un dispositif de haute tension ( $V_{acc}$ ) accélérant les électrons à une énergie  $E_0 = V_{acc}$  ( $E_0$  en eV,  $V_{acc}$  en volts), un ensemble de lentilles électromagnétiques, terminé par l'objectif, destiné à former un fin FE et à le déplacer pour balayer la surface à analyser. La colonne surplombe l'enceinte du microscope contenant le porte-échantillon et les détecteurs. Il est possible de sélectionner différents diamètres de faisceau, de quelques nm à quelques centaines de nm, et différentes accélérations, de quelques dixièmes à quelques dizaines de kV. Les réglages sont différents selon l'analyse à obtenir : contraste topographique avec les électrons secondaires (SE), contraste massique (en fonction du numéro atomique  $Z$  du matériau) avec les électrons rétrodiffusés (*backscattered electrons* ou BSE) ou composition chimique grâce à l'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDS).

#### Émissions électroniques

Lors de l'interaction entre les électrons primaires du faisceau électronique et le substrat (Fig. 2.20) [167], les électrons énergétiques ionisent la surface qui émet donc des électrons de faible énergie (5 – 10 eV et plus pour les électrons de cœur [167]), dits secondaires, sur le parcours du FE. À de telles énergies, le libre parcours moyen d'un électron secondaire au sein d'un matériau n'est que de quelques nm. Aussi, tout comme évoqué précédemment (chapitre 1, section 1.5.2, p. 39), il est très facile d'inverser la quantité de mouvement d'une particule légère. Ainsi, beaucoup d'électrons du FE pénètrent la surface et ressortent du substrat après de multiples collisions élastiques, avec approximativement la même énergie ( $\gamma = 2 \cdot 10^{-4}$ , éq. 1.13, p. 38). On parle alors d'électrons rétrodiffusés (BSE). Le taux des BSE augmente avec l'énergie des électrons primaires  $E_0$  mais aussi avec le  $Z$  du matériau, permettant des contrastes massiques, et requiert donc des  $V_{acc}$  élevés ( $> 10$  kV).

En mode électrons secondaires (SE), on détecte principalement les électrons provenant de l'émission secondaire de faible énergie, donc provenant principalement de l'extrême

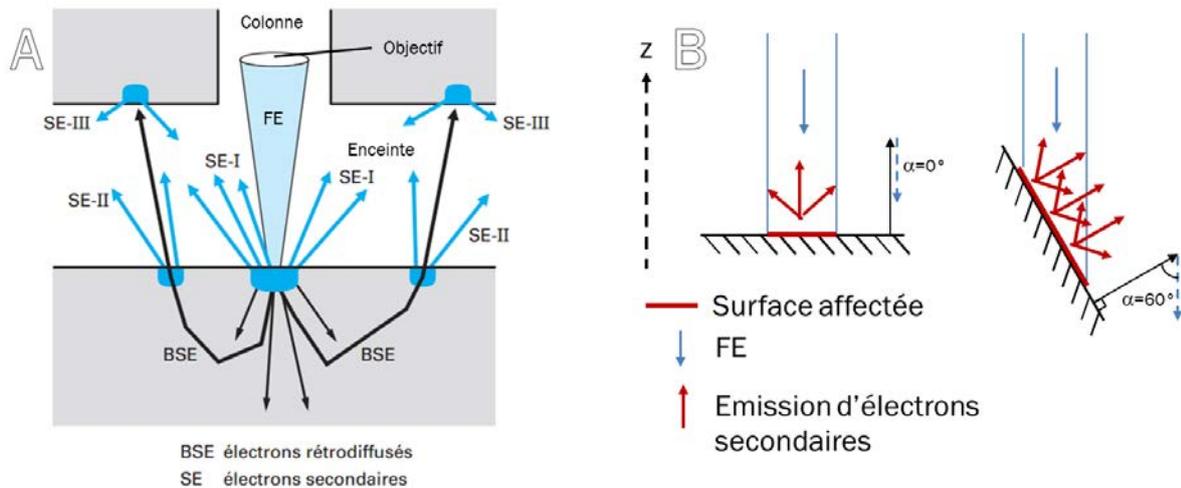


FIGURE 2.20 – Représentations schématiques de l’interaction entre faisceau électronique (FE) incident et substrat en MEB. Plus précisément, (A) les émissions électroniques rétrodiffusées et secondaires (type I, II et III) [167] et (B) l’augmentation de l’émission secondaire de type I liée à la topographie.

surface<sup>19</sup>. Pour ce faire, une grille polarisée à plusieurs centaines de volts est placée dans l’enceinte où se trouve le porte-échantillon. Les électrons rétrodiffusés, trop énergétiques, ne sont que peu déviés par le champ généré par la grille et ne sont pas systématiquement collectés. Le contraste de l’image provient du fait qu’à chaque point de balayage est associé un courant collecté par le détecteur : plus le courant est élevé et plus l’image sera claire.

L’émission secondaire d’un matériau dépend de sa largeur de bande interdite, *i.e.* de sa conductivité. Par exemple, un matériau isolant émettra beaucoup d’électrons secondaires et se chargera, car les électrons primaires stoppés par le matériau ne peuvent s’y déplacer. Les processus à l’origine de ces phénomènes sont complexes et encore mal compris [167]. Dans le cas d’un (semi-)conducteur où une seule phase est présente, comme le graphite, le contraste provient de la topographie de la surface. En effet, comme l’illustre la figure 2.20B, selon l’angle  $\alpha$  entre la normale à la surface et le FE, la surface affectée par le FE sera plus ou moins grande et donc, l’émission secondaire sera plus ou moins importante. Sur nos substrats, c’est le processus d’imagerie principal. On peut remarquer que des effets de pointe existent, à savoir qu’en présence d’un bord ou d’une pointe, le champ électrique local est perturbé et l’émission d’électrons secondaires est augmentée.

Afin de distinguer les électrons secondaires de type I (voir Fig. 2.20) des types II et III, un mode haute résolution est utilisé. Le détecteur se situe au sein même de la colonne et, grâce à un fort champ magnétique et une distance de travail (distance échantillon-objectif)

19. Seuls les électrons de cœur ont des énergies suffisantes pour être collectés alors qu’émis depuis le volume du substrat (quelques dizaines de nm).

très faible ( $\simeq 3$  mm), permet de séparer les différents types d'électrons secondaires. À noter qu'une faible distance de travail augmente la résolution mais diminue la profondeur de champ; donc seuls des échantillons plans peuvent donner des images entièrement nettes dans ce mode.

Le mode SE s'utilise à quelques keV si l'objectif est d'avoir une image de surface uniquement. En effet, en augmentant la tension d'accélération, de plus en plus d'électrons primaires parviennent à être rétrodiffusés et accèdent aux détecteurs d'électrons secondaires. De plus, à plus faible  $V_{acc}$ , on favorise l'émission d'électrons secondaires car les collisions ionisantes sont dépendantes de l'énergie des électrons primaires [168]. Si  $E_0$  est trop important, l'image apparaît donc plus sombre (Fig. 2.21). Ces effets combinés engendrent, pour un  $E_0$  élevé, l'apparition sur le cliché MEB de contributions du volume du substrat, particulièrement si un élément lourd se trouve dans le volume en proche surface, augmentant localement le nombre d'électrons rétrodiffusés. À plus faible tension d'accé-

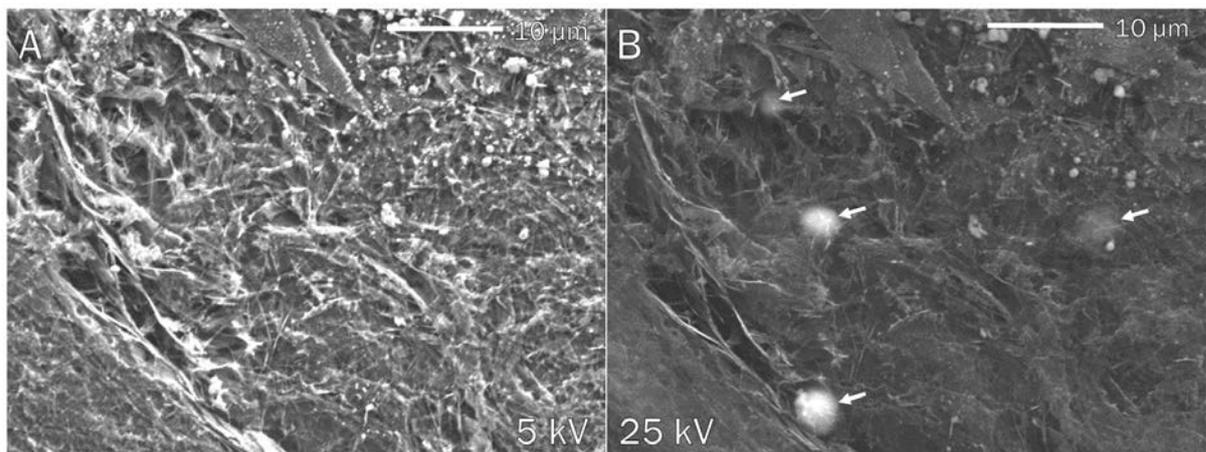


FIGURE 2.21 – Imagerie MEB SE de la surface d'un échantillon de graphite flexible après traitement par plasma d'hydrogène à basse pression dans un plasma couplé inductivement. Entre (A,  $V_{acc} = 5$  kV) et (B,  $V_{acc} = 25$  kV), on constate une diminution du contraste de surface et de la luminosité, ainsi que des contributions importantes du volume du substrat (flèches blanches).

lération, il est utile de diminuer le paramètre modulant la taille du faisceau car celui-ci s'élargit quand la tension d'accélération diminue. De plus, plus on diminue  $V_{acc}$  et plus la résolution spatiale, qui est de l'ordre du nanomètre, diminue. Cette baisse de résolution peut s'atténuer en se plaçant à de faibles distances de travail.

Le mode SE a été le plus utilisé pour nos études. En effet, les substrats ne comportant qu'un seul élément chimique, la topographie de la surface est un des résultats permettant de caractériser la gravure. Le mode SE haute résolution a été très largement employé à des tensions d'accélération  $V_{acc} = 1 - 1.5$  kV et à des distances de travail de l'ordre de 2 à 3.6 mm. Le mode BSE n'a pas été utilisé car lors de présence d'impuretés sur les substrats,

nous avons tenu à les caractériser chimiquement et donc utiliser l'analyse dispersive en énergie.

## Émission de rayons X

En notation spectroscopique X, il est commun de dénommer les niveaux  $n = 1, 2, 3, \dots$  par les lettres correspondantes K, L, M, *etc.* Lors de l'irradiation électronique, les électrons primaires sont suffisamment énergétiques pour éjecter les électrons de cœur de certains éléments du substrat (niveau K). Pour le carbone, un apport énergétique de plus de 290 eV est nécessaire. Le trou créé par cette éjection est rapidement comblé par un électron des niveaux supérieurs (L, M...). Cette migration de couches est accompagnée par l'émission d'un photon X (Fig. 2.22) ou l'éjection d'un électron Auger des niveaux supérieurs. Le photon et l'électron Auger sont caractéristiques de l'élément et de la transition. L'analyse des énergies des photons X émis est dénommée analyse dispersive en énergie (EDS).

Comme présenté figure 2.22, un photon C  $K\alpha$  proviendra de la transition d'un électron du niveau L vers le niveau K du carbone. Il en résulte que seuls des éléments présentant plus de 2 niveaux électroniques ( $Z$  élevé) peuvent émettre des photons de type L ou M.

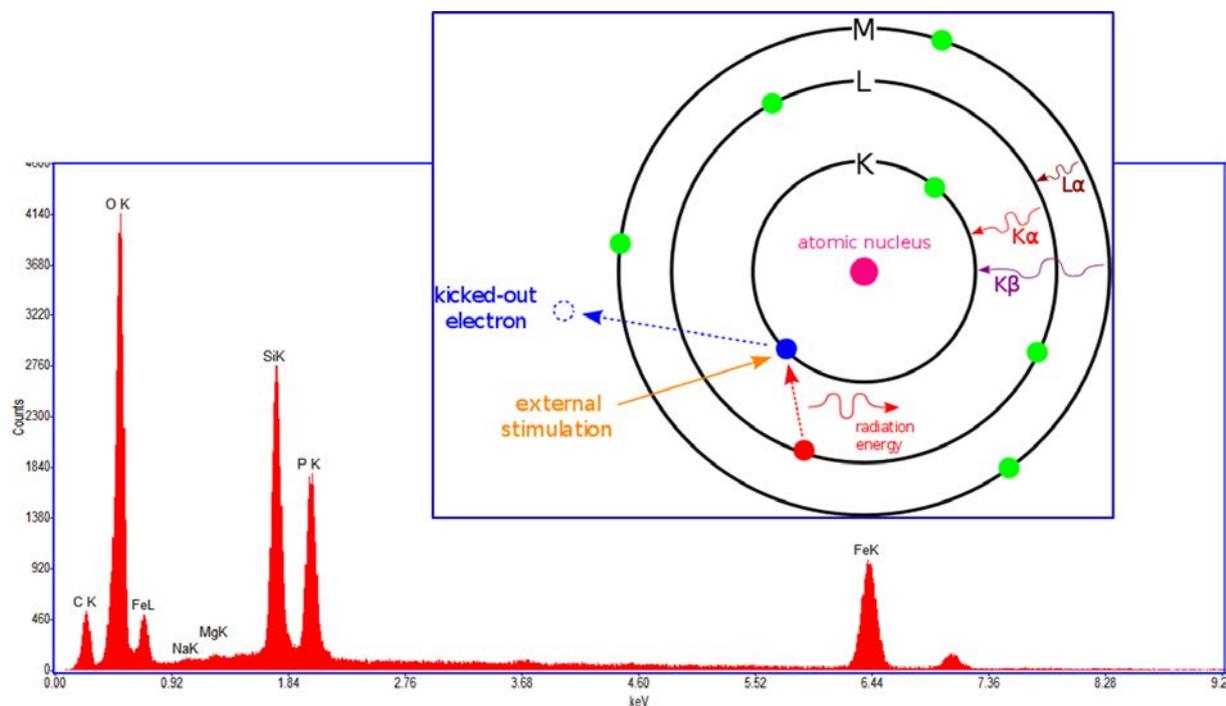


FIGURE 2.22 – Représentation schématique de l'émission de rayons X suite à l'éjection d'un électron de cœur d'un élément par irradiation électronique [17] et spectre EDS d'une impureté sur un substrat graphitique. Seules les raies des transitions de type  $\alpha$  sont indiquées. La raie non labélisée à 7.05 keV est Fe  $K\beta$ .

Aussi, plus le  $Z$  du matériau est élevé et plus un électron de cœur (niveau K) nécessitera une énergie importante, donc une forte tension d'accélération pour être éjecté. Les raies K sont les plus importantes et les plus faciles à distinguer. En effet, certaines raies L et M d'éléments lourds sont énergétiquement très proches des raies K d'éléments légers ; la détermination des raies  $K\alpha$  et  $K\beta$  des éléments lourds à plus haut  $E_0$  enlève ainsi toute ambiguïté possible sur la nature de l'élément. L'augmentation de la tension d'accélération se traduit par une plus grande pénétration des électrons selon la formule [167] :

$$z_M \simeq 0.033 \frac{E_0^{1.7} M}{\rho Z} \quad (2.31)$$

avec  $z_M$  ( $\mu\text{m}$ ) profondeur de pénétration,  $E_0$  (keV) énergie des électrons primaires,  $\rho$  ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) masse volumique,  $M$  (amu) masse atomique et  $Z$  numéro atomique. Pour le graphite, la formule donne  $z_M = 0.03, 0.5$  et  $10.6 \mu\text{m}$  pour  $E_0 = 1, 5$  et  $30$  kV, respectivement. En raison de cette profondeur de pénétration des électrons, les rayons X proviennent d'une poire d'interaction importante (Fig. 2.23) pouvant atteindre plusieurs  $\mu\text{m}$ .

Ainsi, l'EDS nécessite un compromis :  $E_0$  doit être important pour sonder les raies K des espèces de numéro atomique élevé mais le plus faible possible pour une analyse locale. Lors de nos travaux, nous avons choisi de détecter le plus grand nombre d'espèces en choisissant une tension d'accélération maximale ( $V_{acc} = 30$  kV) puis de revenir à une analyse plus locale à faible énergie (5 keV) après avoir déterminé les espèces en présence.

### Applications aux substrats graphitiques

Dans le cadre de ma thèse, j'ai utilisé deux substrats de graphite bien distincts : le graphite flexible et le graphite pyrolytique hautement orienté. Ces substrats diffèrent grandement par leur pureté, densité volumique et de défauts topographiques. Ces différences se retrouvant sur la surface des substrats, aussi bien avant qu'après traitement par plasma, nous avons choisi de les présenter ici, appuyé par des clichés MEB et des spectres EDS.

#### Graphite flexible :

Le graphite flexible (GF) est un empilement de feuillets graphitiques exfoliés puis compressés menant à des larges feuilles opaques de graphite de  $125 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Lors de nos expériences, nous avons utilisé des échantillons de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  que nous plaçons au centre de la colonne du mode hélicon ou du mode inductif. Un exemple représentatif de sa topographie est présenté figure 2.24. Le GF est composé de larges monocristaux (appelés pétales ou *flakes*) micrométriques compressés entre eux. Sur un même flake, des défauts topographiques, comme des marches (voir sec. 1.5.2, p. 44) ou des plis, se distinguent.

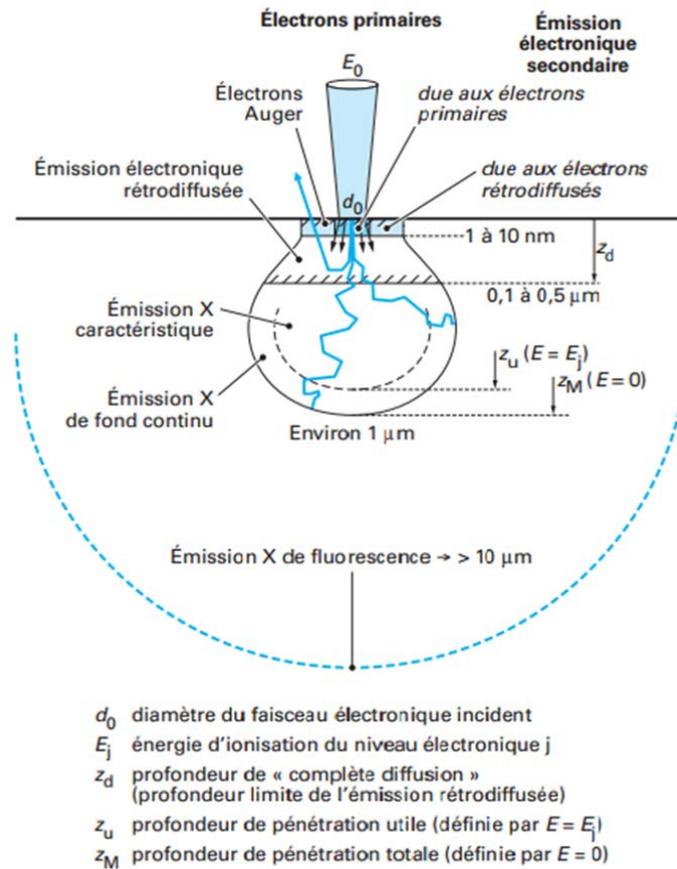


FIGURE 2.23 – Poire d'interaction résultante de l'irradiation d'un substrat par un faisceau électronique d'énergie  $E_0$  [167].

Les flakes sont séparés les uns des autres par des bords qui peuvent être vus comme des “macro-marches”. Ces dernières apparaissent plus contrastées grâce à des effets de pointe. La densité de ce type de substrat est plus faible que celle du graphite : 1.2 contre  $2.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Celle-ci a été estimée à partir de la masse (précision de la balance : 0.1 mg) de 34 échantillons différents de  $4 \text{ cm}^2$  en prenant pour épaisseur la donnée constructeur de  $125 \text{ } \mu\text{m}$ . Cette faible densité est due au procédé de fabrication qui induit la présence de larges interstices entre les flakes afin de conférer au substrat une grande flexibilité. Les données fournies par GoodFellow SARL sont : taille de domaine cohérent 30 – 40 nm et mosaïcité  $3.5 \pm 1.5^\circ$ . Un domaine est dit cohérent, ou appelé grain, s'il peut s'apparenter à un monocristal sans défaut. La mosaïcité témoigne de l'angle d'empilement des feuillettes graphitiques ; un monocristal de graphite a une mosaïcité nulle. Cette valeur de  $3.5^\circ$  est moyennée sur l'échantillon et confirme une densité relativement faible.

La synthèse du GF induit aussi la présence d'impuretés : 0.2% selon le fabricant. Cette pureté de 99.8% a été vérifiée par EDS sur de larges zones. La figure 2.24 montre

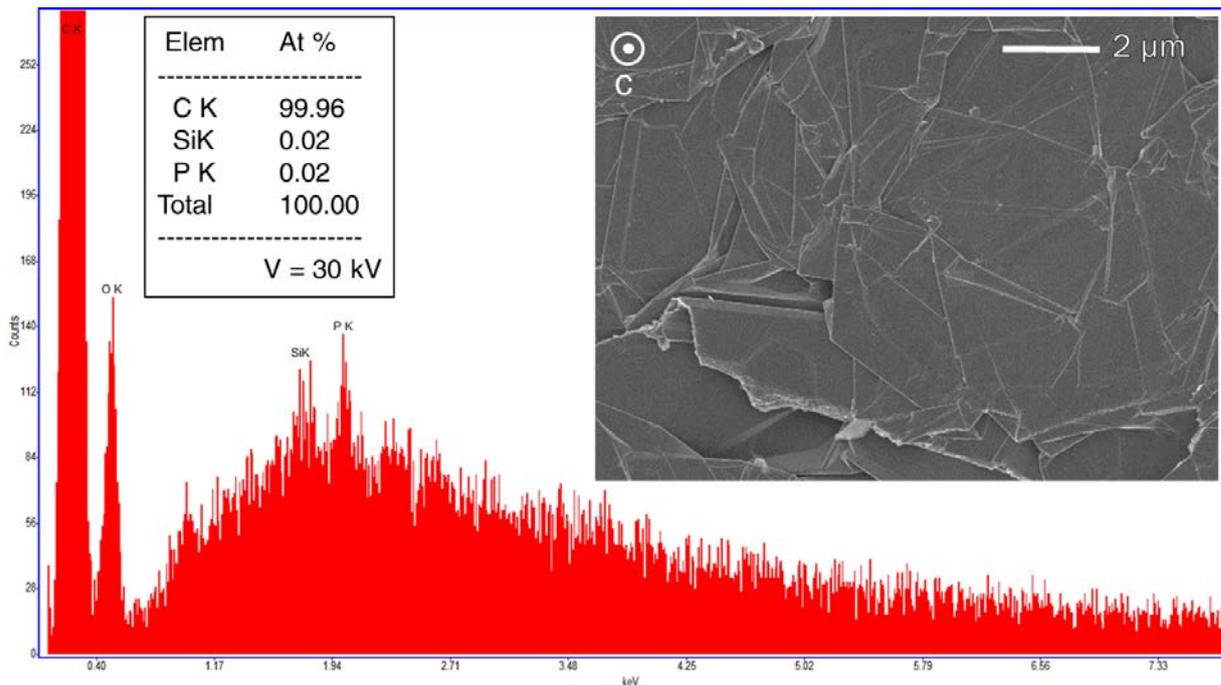


FIGURE 2.24 – Cliché MEB et spectre EDS typiques d'un substrat de graphite flexible. L'oxygène doit être en majorité due à l'adsorption en surface et n'est donc pas représentée dans le tableau quantitatif des espèces retrouvées par analyse chimique. L'axe  $c$  du graphite est indiqué et est parallèle au faisceau électronique du MEB ( $\alpha \simeq 0$ ). Mode SE :  $V_{acc} = 1$  kV, distance de travail 3 mm. Mode EDS :  $V_{acc} = 30$  kV, distance de travail 5.2 mm

un spectre EDS caractéristique d'un tel échantillon. On observe systématiquement les pics C  $K\alpha$  et O  $K\alpha$ , ainsi que des traces d'autres éléments. Les impuretés les plus retrouvées sont Si, O, P, Ca, Mg, Sn et Fe. Il est à noter que l'oxygène O n'est pas considéré comme une impureté si elle n'est qu'adsorbée en surface. Par exemple, avant chaque traitement par plasma, nous désorbons systématiquement l'échantillon par chauffage à 650°C. Un tel processus ne peut s'effectuer au sein du MEB ce qui pourrait expliquer l'intensité de la raie O  $K\alpha$ ; nous n'excluons cependant pas la présence éventuelle de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) et de silice ( $\text{SiO}_2$ ).

Le GF est le substrat que nous avons le plus utilisé lors de nos traitements par plasma. Néanmoins, certaines expériences nécessitent une plus grande homogénéité de surface, une condition que l'on retrouve dans les substrats de HOPG.

#### Graphite pyrolytique hautement orienté :

Le graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) prend la forme de substrats opaques de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  de surface et 2 mm d'épaisseur. Leur densité est celle du graphite, soit environ  $2.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Les données fournies par GoodFellow SARL nous indiquent une taille de domaine cohérent dans les plans basaux inférieure à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre et une mosaïcité

de  $0.8^\circ$ . D'après Moore [39], la taille des grains selon l'axe  $c$  est entre  $0.1$  et  $1 \mu\text{m}$ . Ainsi, le

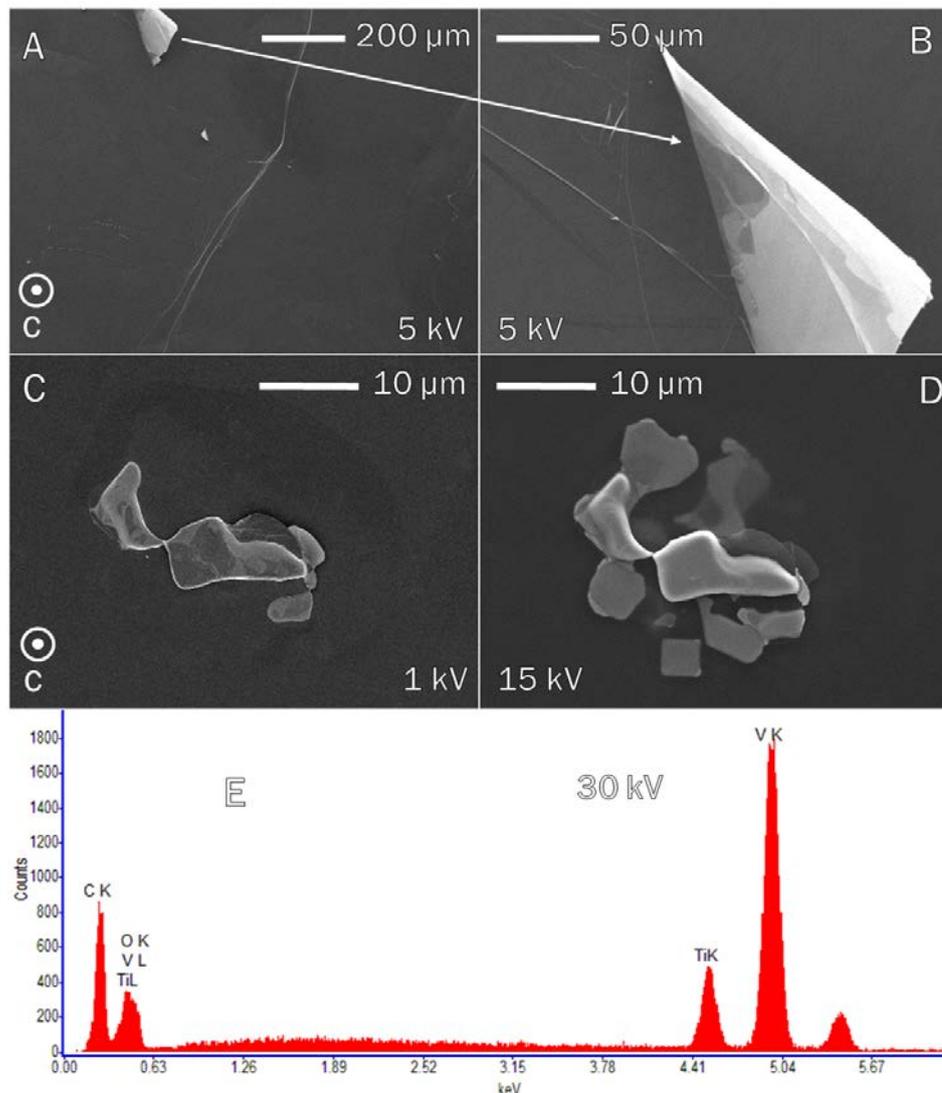


FIGURE 2.25 – Clichés MEB de la surface d'un substrat de HOPG. (A) Topographie typique de la surface. (B) Agrandissement de (A) au niveau d'un feuillet graphitique suspendu très contrasté. (C,  $V_{acc} = 1 \text{ kV}$ ) et (D,  $V_{acc} = 15 \text{ kV}$ ) correspondent à la même zone contenant une impureté de V-Ti retrouvée sur l'échantillon non traité. (E) Spectre EDS de l'impureté ( $V_{acc} = 30 \text{ kV}$ ).

HOPG peut s'apparenter à des microcristaux de graphite de quelques  $\mu\text{m}$  de diamètre et quelques dixième de  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, quasi-parallèles entre eux, mais possédant différentes orientations des plans  $ab$ . Comme le montre la figure 2.25A, les substrats sont composés de larges terrasses de plusieurs centaines de microns séparées par des marches. Cela signifie que les grains ne sont pas *a priori* identifiables par imagerie MEB. Avant traitement, les substrats sont clivés avec du scotch, ce qui provoque l'apparition de feuillets graphitiques

suspendus (Fig. 2.25B). Ces derniers apparaissent très contrastés à l'imagerie MEB en SE car l'angle  $\alpha$  qu'ils présentent au FE est important.

La pureté du HOPG, vérifiée par EDS, est proche de 99.99%. Les seules impuretés retrouvées sont des blocs micrométriques d'alliage de vanadium-titane. Les figures 2.25, C et D, présentent un tel bloc pour deux tensions d'accélération différentes. À  $V_{acc} = 1$  kV, seule la surface de l'impureté est imagée alors qu'à  $V_{acc} = 15$  kV, le détecteur SE reçoit une contribution importante d'électrons rétrodiffusés qui sont sensibles au Z du matériau et pénètrent plus profondément dans le substrat avant d'inverser leur quantité de mouvement. L'image n'est plus seulement surfacique ; nous distinguons une plus grande partie de l'impureté, notamment dans le volume du substrat. Le spectre EDS de cette dernière, montré Fig. 2.25E, illustre bien l'importance des raies K, et donc de la tension d'accélération, pour l'identification des espèces. Dans les zones où ces blocs de V-Ti sont absents, les spectres ne révèlent que du carbone et de l'oxygène.

La microscopie électronique à balayage est donc un puissant outil capable de caractériser la topographie de la surface mais aussi les éléments chimiques la composant. Sa résolution ne nous permet cependant pas d'imager nettement des structures de diamètre inférieure à 50 nm environ ( $\simeq 2 \text{ nm} \cdot \text{pixel}^{-1}$ ). De plus, on ne peut pas extraire d'informations sur les propriétés cristallines des matériaux. Cet aspect important de notre étude est développé dans la section suivante.

### 2.3.2 Microscopie électronique en transmission

La diffraction électronique et l'utilisation d'un MET haute définition sont des notions complexes ; je ne développerai ici que ce qui est nécessaire à l'interprétation des images MET et figures de diffraction présentées dans ce manuscrit.

En microscopie électronique à transmission (MET), le but est d'utiliser un faisceau électronique à très haute énergie (80 – 300 keV) afin d'observer les électrons après leur passage dans l'échantillon. Dans le cadre de notre étude, nous avons principalement utilisé cette puissante technique afin d'obtenir les paramètres de maille de l'objet cristallin et d'observer les agencements atomiques dans le cristal. La MET requiert des échantillons de faible épaisseur, de l'ordre de quelques centaines de nm pour le graphite, placés sur des grilles à films continus ou à trous, dans notre cas, film de carbone amorphe sur grille de cuivre (Fig. 2.26). Selon l'épaisseur, la densité, le numéro atomique et/ou l'arrangement cristallin de l'échantillon, les électrons sont plus ou moins diffusés. Il convient ensuite de sélectionner une partie de ces électrons transmis à l'aide d'un diaphragme afin d'obtenir un contraste plus ou moins important.

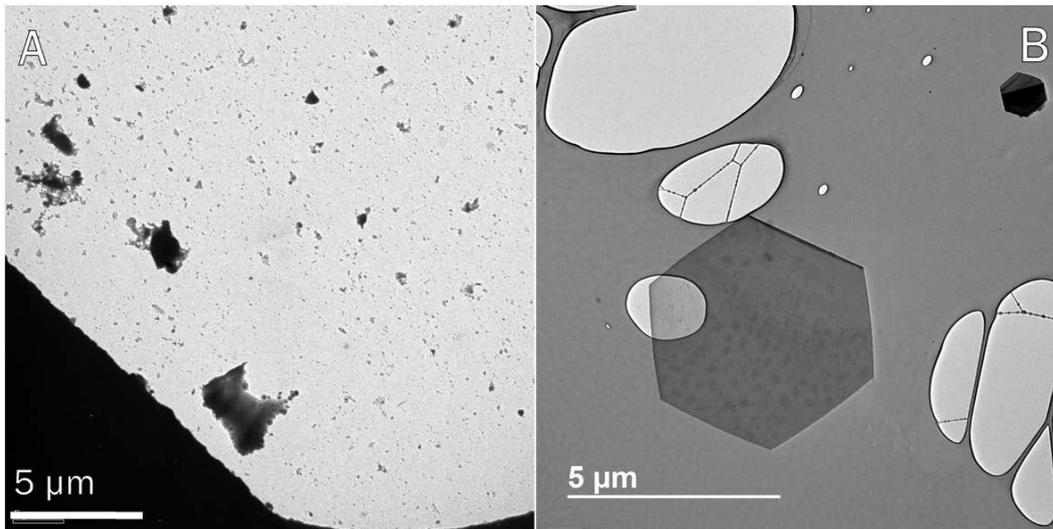


FIGURE 2.26 – Clichés MET en contraste de diffraction des deux types de grilles Cu utilisées lors de nos travaux : (A) film de carbone amorphe après extraction de matière depuis un substrat traité en hydrogène, aperçu du maillage de la grille en cuivre (zone noire) et (B) film à trous de carbone amorphe. Un cristal de graphite hexagonal est suspendu au-dessus d'un trou.

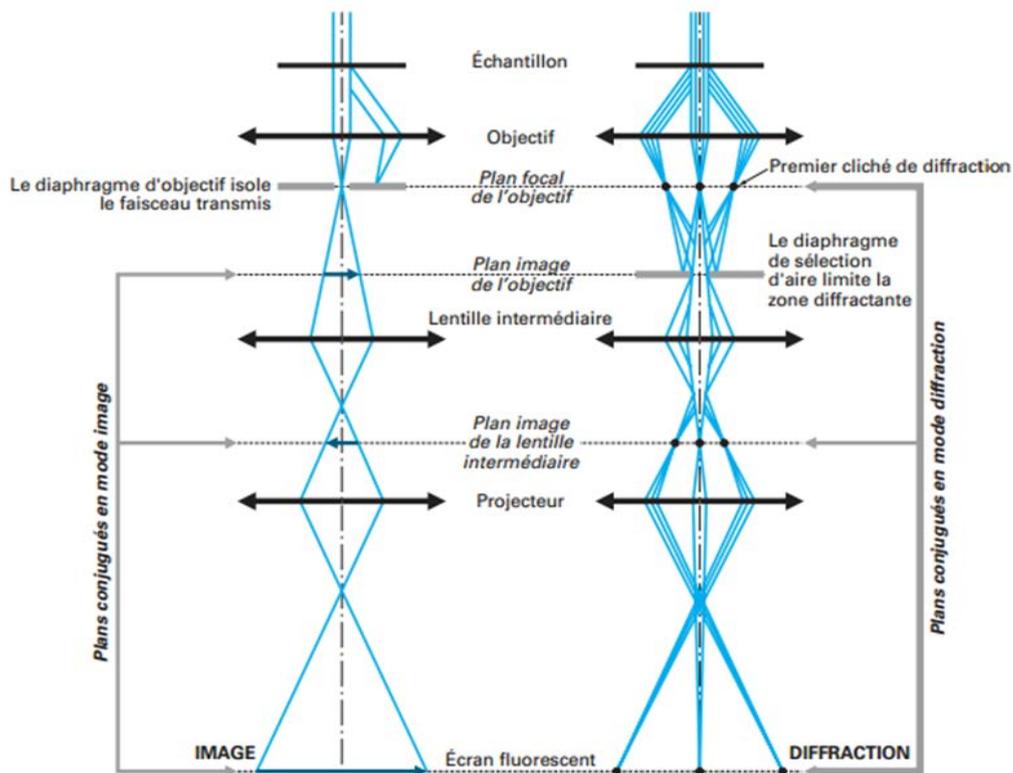


FIGURE 2.27 – Schéma du trajet des électrons dans un MET, de l'échantillon jusqu'à l'écran, en mode image et diffraction [169].

Tout comme un MEB, un MET possède une colonne maintenue sous vide contenant une source à électrons, un fort champ électrique pour les accélérer et des lentilles électromagnétiques pour focaliser et corriger le faisceau. De plus, un MET contient des diaphragmes permettant de régler la taille du faisceau électronique (FE, diaphragme condenseur), de ne sélectionner qu'une partie du FE (diaphragme objectif) ou de l'échantillon (diaphragme de sélection d'aire). La figure 2.27 illustre le trajet des électrons dans les deux configurations principales du MET : mode image et mode diffraction.

À gauche, on image un échantillon présentant, par exemple, deux phases différentes A et B où  $Z(A) > Z(B)$ . Comme nous l'avons évoqué précédemment, plus le numéro atomique d'un atome est important et plus il diffusera facilement l'électron incident. Ainsi, la phase A, plus massive, dévie le faisceau de façon conséquente. En utilisant le diaphragme objectif, ce faisceau dévié par A est bloqué : l'image obtenue sera claire pour la phase B et sombre pour la phase A. On parle d'un contraste en amplitude de diffusion et d'image en champ clair car le faisceau transmis (non dévié) n'est pas bloqué par le diaphragme<sup>20</sup>. De la même façon, si un échantillon n'est pas homogène en épaisseur, les parties les plus épaisses diffusent et absorbent plus d'électrons : elles apparaissent plus sombres. Toujours en mode image, si l'échantillon diffracte le FE, en ne sélectionnant que le faisceau transmis non dévié, on obtient un contraste en amplitude de diffraction : les cristaux diffractant le faisceau apparaissent sombres.

## Diffraction électronique

Si l'échantillon observé contient des cristaux, il peut en effet, sous les conditions de Bragg, diffracter le FE. Concrètement, il est possible d'associer à l'électron une longueur d'onde approximée, en microscopie électronique, par la formule suivante qui tient compte de la correction relativiste [170] :

$$\lambda(\text{nm}) = \sqrt{\frac{1.5}{V_{acc}}} \cdot (1 - 5 \cdot 10^{-7} V_{acc}) \quad (2.32)$$

où  $V_{acc}$  est la tension d'accélération en V. On obtient  $\lambda_{80 \text{ kV}} = 4.2 \text{ pm}$  et  $\lambda_{200 \text{ kV}} = 2.5 \text{ pm}$ . Ces valeurs, bien plus faibles que celles des distances interréticulaires  $d_{hkl}$  retrouvées dans les cristaux (de l'ordre de l'Å, voir sec. 1.3.3, p. 17), peuvent, selon l'orientation du FE, satisfaire la loi de Bragg et donc rendre le processus de diffraction des électrons par les

---

20. Il est possible, avec le diaphragme objectif, de ne sélectionner que le faisceau dévié par A pour obtenir une image claire pour la phase A et sombre pour tout le reste ; c'est une image en champ sombre.

cristaux possible. La loi de Bragg, illustrée Fig. 2.28, s'écrit [171] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.33)$$

avec  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire du plan associé,  $\theta$  l'angle d'incidence entre le FE et les plans diffractant et  $n$  un nombre entier relatif non nul, l'ordre de diffraction. Sachant

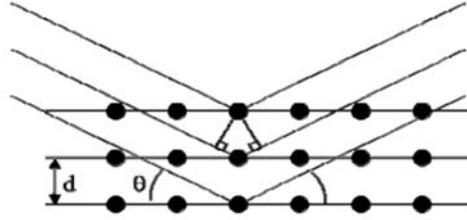


FIGURE 2.28 – Schéma introduisant les conditions de Bragg [171].

que  $\lambda \simeq 10^{-1} \cdot d_{hkl}$  à  $10^{-3} \cdot d_{hkl}$ , les angles de Bragg sont très faibles. Les conditions de diffraction impliquent donc que le FE et les plans diffractant soient pratiquement parallèles.

Concernant la partie droite de la figure 2.27, le diaphragme de sélection d'aire permet de ne sélectionner qu'une partie de l'échantillon. Cette dernière est cristalline et les conditions de Bragg sont respectées : elle diffracte donc le FE. En mode diffraction, les focales des lentilles EM permettent d'imager une section plane du réseau réciproque (RR, voir sec. 1.3.3, p. 17) où le FE est discrétisé menant à des taches de diffraction (appelées réflexions) avec au centre le faisceau transmis. Rappelons que RR est la transformée de Fourier du réseau direct (RD). Quelques exemples de figures de diffraction sont présentés figure 2.29. Pour un monocristal, la figure est un arrangement de points (image des plans  $(hkl)$  dans le RR). Dans un polycristal, la figure est la superposition des figures de diffraction de chaque cristal. Les différentes orientations des cristaux se retrouvent dans le RR résultant en une figure de diffraction d'anneaux concentriques où les rayons sont les  $d_{hkl}$ . Enfin, la figure de diffraction d'un matériau amorphe ne permet pas de déterminer de  $d_{hkl}$ , il n'y a pas d'arrangement ordonné d'atomes, donc pas de famille de plans.

Il est à noter que toutes les familles de plans ne permettent pas la diffraction du FE. En effet, l'agencement des atomes dans la maille intervient grandement dans la diffusion de l'onde électronique incidente. On peut définir un facteur de structure  $F(hkl)$  qui prend en compte pour chaque atome de la maille, la contribution de tous les autres atomes de la maille cristalline menant à des interférences constructives (en phase) ou destructives (phase décalée de  $\pi/2$ ). Il en découle que certaines familles de plans ne diffractent pas (facteur de structure nul) et d'autres diffractent avec une intensité  $I$  plus ou moins importante suivant  $I \propto |F(hkl)|^2$  [171]. De plus, la taille finie du monocristal dans le RD influe

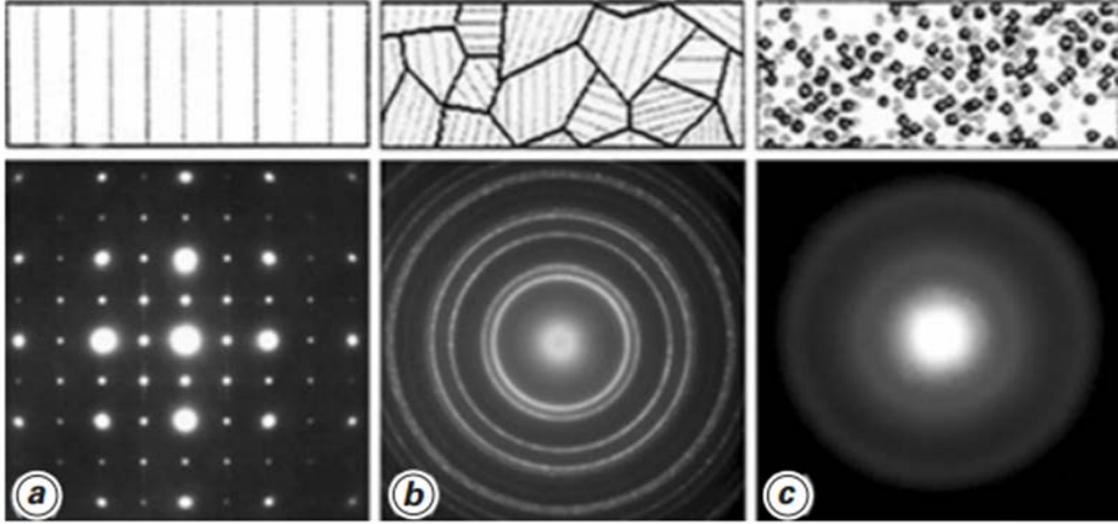


FIGURE 2.29 – Clichés de diffraction électronique d’un monocristal (a), d’un polycristal (b) et d’un matériau amorphe (c) [169].

sur la forme des tâches de diffraction. Il est en effet possible de lier la largeur à mi-hauteur des réflexions d’une direction  $[hkl]$  du RR à la taille des domaines cohérents  $L_{uvw}$  dans la direction  $[uvw]$  correspondante dans le RD. Un domaine de cohérence peut se définir comme présentant toutes les propriétés d’un monocristal, donc sans aucun défaut dans les arrangements atomiques. En traçant le profil d’intensité d’une tache  $hkl$  passant par le pic 000, on peut utiliser la formule de Scherrer sur cette tache pour déterminer la taille des domaines cohérents  $L_{uvw}$  [172] :

$$L_{uvw} = \frac{K_{hkl}\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (2.34)$$

où  $L_{uvw}$  en Å,  $K_{hkl}$  la constante de Scherrer,  $\lambda$  la longueur d’onde des électrons incidents (Å),  $\theta_{hkl}$  l’angle de Bragg et  $\beta_{hkl}$  la largeur à mi-hauteur du pic d’intensité de la réflexion  $hkl$  (en rad). Par exemple, l’étude des taches de diffraction 002 et 004 mènent à l’estimation de  $L_{001} = L_c$ , taille des domaines cohérents selon l’axe  $c$ .

La figure de diffraction est caractéristique de l’orientation d’un monocristal par rapport au FE, sachant que la loi de Bragg implique l’alignement du FE et des plans diffractant ( $hkl$ ) ( $\theta \simeq 0$ ). On parle d’axe de zone, défini par les directions  $[uvw]$  du RD. Pour exemple, la figure 2.30 montre deux clichés de diffraction d’un monocristal de graphite selon deux axes de zone différents :  $[001]$  (gauche) et  $[010]$  (droite). En axe de zone  $[001]$ , le FE est perpendiculaire aux plans basaux du graphite ; les plans ( $hk0$ ) peuvent donc le diffracter. On obtient ainsi une figure discrète du RR du cristal comprenant une multitude de taches

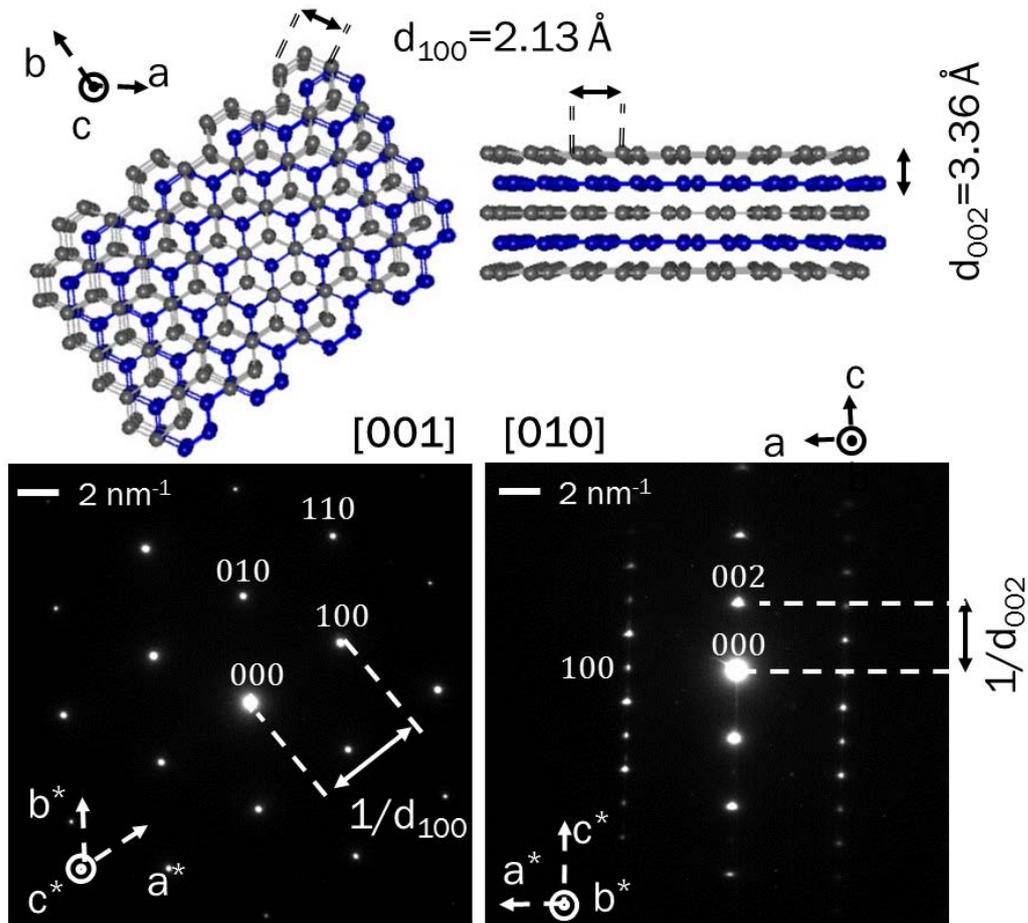


FIGURE 2.30 – Exemple de figures de diffraction d'un monocristal de graphite selon les axes de zone  $[001]$  (gauche) et  $[010]$  (droite). Les réseaux direct et réciproque ainsi que deux distances interréticulaires sont indiqués.

de diffraction. L'agencement et l'intensité des réflexions dépend de la nature de la maille cristalline, et de plus, les distances entre les réflexions  $hkl$  et le faisceau transmis  $000$  sont  $1/d_{hkl}$ . Ceci permet de caractériser complètement le cristal diffracté. Ainsi, une figure de diffraction permet souvent d'identifier le cristal analysé sous le FE et de quantifier sa qualité en estimant les tailles de domaines cohérents.

### Contraste de phase

#### MET conventionnel :

La diffraction électronique est un puissant atout pour caractériser les cristaux en microscopie électronique à transmission. Une fois la figure de diffraction obtenue, le diaphragme objectif permet de sélectionner le faisceau transmis et une ou plusieurs réflexions (taches

de diffraction). Ces faisceaux interagissent entre eux et l'image obtenue est la figure d'interférence du réseau cristallin. On parle de contraste de phase. La résolution ou pouvoir séparateur  $d$  est la plus petite distance entre deux points de l'objet que le microscope permet de résoudre dans l'image. Il est provoqué par l'ouverture de taille finie de l'objectif qui induit que l'image d'un point de l'objet ne soit pas un point mais une tache d'Airy. Dans un MET, on a [173] :

$$d_{res} = \frac{0.61\lambda}{\alpha} \quad (2.35)$$

où  $\alpha$  est l'angle d'ouverture numérique de l'objectif (effet de diffraction dû à sa taille finie). Dans les MET conventionnels,  $\alpha = 5 \cdot 10^{-3}$ . On obtient donc une résolution de 5.49 et 3.05 Å à 80 et 200 kV, respectivement. Ceci empêche d'observer les cycles hexagonaux du graphite en MET conventionnel ( $d_{110} = 2.13 \text{ Å} < d_{res}$ ) [174]. La distinction des plans (002) ( $d_{002} = 3.36 \text{ Å} > d_{res}$ ) du graphite en franges de réseau est cependant envisageable mais nécessite de hautes tensions d'accélération (p. ex. Fig. 2.31A,  $V_{acc} = 200 \text{ kV}$ ). Une telle image est obtenue en sélectionnant, avec le diaphragme objectif, le faisceau transmis et la réflexion 002 du RR. Les cercles blancs soulignent des défauts observés dans les empilements graphitiques.

Les électrons sont à des énergies relativistes et transmettent une énergie non négligeable à la matrice graphitique. Dans ce cas, l'énergie maximale transférée  $T_{trans,rel}$  par un électron est donnée par la relation [175] :

$$T_{trans,rel} = \frac{2V_{acc}(V_{acc} + 2m_e c^2)}{m_i c^2} \quad (2.36)$$

où  $m_C$  est la masse du carbone et  $c$  la vitesse de la lumière. À  $V_{acc} = 200 \text{ kV}$ , les électrons transmettent un maximum d'environ 43 eV à la matrice graphitique. Cette valeur étant au-delà du  $T_d$  du graphite (15 – 20 eV, voir sec. 1.5.2, p. 43), le FE endommage donc fortement l'échantillon et mène à son amorphisation. Il est dans ce cas impossible de savoir si ces défauts sont inhérents à la structure ou induit par l'irradiation électronique. Cette amorphisation est illustrée figure 2.31B, où les mêmes structures sont imagées en contraste de diffraction avant et après une irradiation de quelques minutes à 200 kV. On comprend vite qu'en plus de la résolution limitée, les dégâts induits par le FE compliquent la juste détermination des défauts et donc des paramètres cristallins ( $d_{002}$ ,  $L_{uvw}$ , etc). C'est pourquoi l'utilisation d'une plus faible tension d'accélération dans un microscope électronique en transmission de haute résolution est plus adaptée.

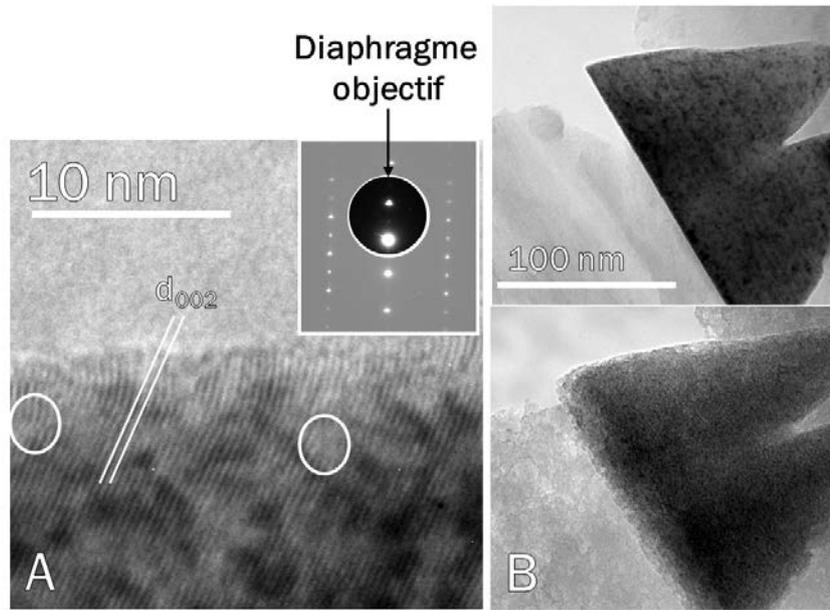


FIGURE 2.31 – Clichés MET en contraste de phase (A) et contraste de diffraction (B) de cristaux de graphite sur un film de carbone amorphe continu. (A) Image en franges de réseau (002) (axe de zone [010]) La position du diaphragme objectif, placé en mode diffraction, est représentée sur une figure de diffraction caractéristique de l'axe de zone. Les images ont été prises avec un MET conventionnel à 200 kV. Les cercles blancs soulignent des défauts dans les empilements des plans diffractants, possiblement provoqués par l'irradiation par électrons à 200 keV. (B) L'irradiation prolongée mène à l'amorphisation des cristaux.

#### MET haute résolution :

Dans un MET haute résolution, l'angle d'ouverture numérique est plus important. Cela implique l'augmentation des aberrations de la lentille objectif, principalement sphérique (défaut géométrique de la lentille) et chromatique (lié à l'étalement en énergie des électrons incidents de la source d'électrons). Ces dernières doivent donc être corrigées par des lentilles additionnelles correctrices d'aberration sphérique couplées à un monochromateur diminuant l'aberration chromatique. Avec de telles corrections, une résolution de 0.5 Å est possible permettant ainsi d'imager du graphène monofeuillet [176]. La figure 2.32 montre deux clichés de cristaux de graphite en contraste de phase obtenus avec un tel microscope à  $V_{acc} = 80$  kV. Notons qu'à cette énergie, les électrons transfèrent au maximum 15 eV (d'après éq. 2.36) à la matrice graphite, limitant grandement la création de paire de Frenkel au sein de l'échantillon. Sur la figure A, l'alliance de la haute résolution et d'une grille à trous permet de distinguer très nettement les plans 002. Peu de défauts d'empilements sont discernables. La figure 2.32B présente une image de structure (axe de zone [001]) d'un cristal de graphite où les réflexions  $hk0$ , avec  $-1 \leq h, l \leq 1$ , interfèrent avec le FE. Les cycles hexagonaux se distinguent très nettement (encadrés). En raison

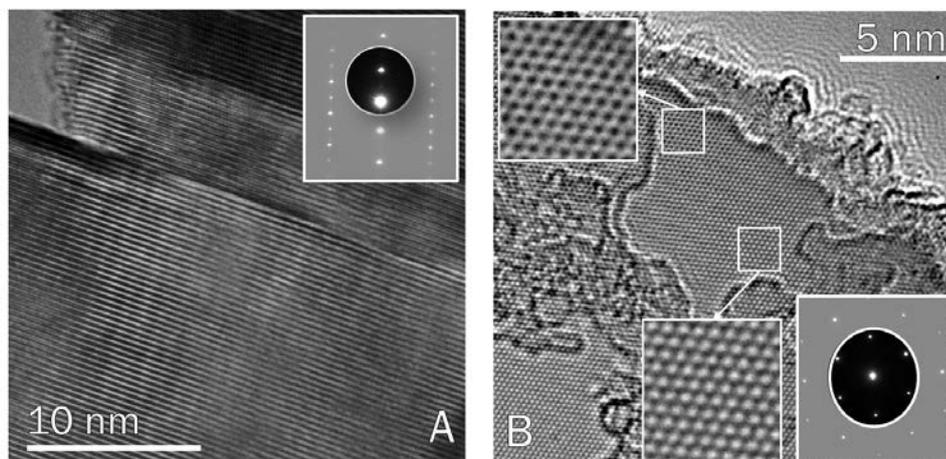


FIGURE 2.32 – Clichés HRMET à  $V_{acc} = 80$  kV en contraste de phase de cristaux de graphite suspendus sur un film à trous de carbone amorphe : (A) en frange de réseau (002) (axe de zone [010]) et en image de structure (B) (axe de zone [001]). La résolution permet d’imager la figure d’interférence des plans ( $hk0$ ), les cycles hexagonaux, comme le montrent les encadrés.

de la faible profondeur de champ, les cycles apparaissent en clair ou en sombre selon la zone (différence de focalisation), indiquant un léger défaut d’inclinaison entre cristal et FE. Cette figure d’interférence est l’image du RD du cristal. La transformée de Fourier (FFT) de l’image est donc l’image du RR, qu’il est possible de comparer à la figure de diffraction.

### Protocole et équipement

Nos analyses par microscopie électronique en transmission ont été faites par simple frottement de grilles MET sur nos substrats. Parfois, la surface des échantillons est grattée préliminairement par pointe diamant pour augmenter le rendement de transfert de structures sur la grille.

Les grilles sont ensuite observées dans un MET conventionnel FEI CM200 ( $V_{acc} = 200$  kV) afin de constater ou non la présence de structures. Ensuite, nous avons utilisé un MET corrigé en aberration, dit haute résolution (ou HRMET), JEM-ARM200F de JEOL. Ce microscope permet l’observation des cycles hexagonaux des plans basaux du graphite (Fig. 2.32B). La grande majorité des clichés MET ont été effectués par Dr. Jaafar Ghanbaja de l’institut Jean Lamour de Nancy.

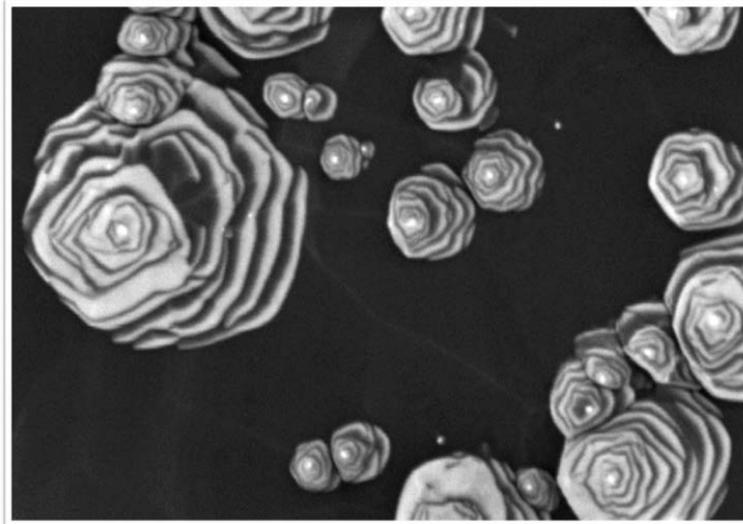
## **2.4 Conclusion**

Nous avons détaillé dans ce chapitre l'outil nécessaire à la synthèse de nouveaux cristaux graphitiques par traitement par plasma : le réacteur hélicon et ses modes de couplage radiofréquence. De plus, les diagnostics, aussi bien pour caractériser les conditions plasma que les substrats pré- et post-traitement, permettant l'étude de la formation de ces cristaux ont été développés.

L'ensemble de ces dispositifs nous permettra de définir les structures que nous formons et de proposer un processus de formation pour les cristaux formés en argon pur.

## Chapitre 3

# Synthèse et caractérisation de cônes graphitiques à hélices par plasma en mélange Ar/H<sub>2</sub>



## Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Préambule</b> . . . . .	<b>108</b>
3.1.1	Choix de la pression et de la température de surface . . . . .	108
3.1.2	Protocole . . . . .	110
<b>3.2</b>	<b>Caractérisation des conditions de gravure en fonction des paramètres plasma</b> . . . . .	<b>111</b>
3.2.1	Contrôle des températures du gaz et du substrat : absorption résonante par diode laser et thermocouple . . . . .	112
3.2.2	Sondes de Langmuir : énergie et densité des ions . . . . .	116
3.2.3	Vitesse de gravure . . . . .	120
<b>3.3</b>	<b>Description des structures obtenues</b> . . . . .	<b>123</b>
3.3.1	Conséquences de la gravure . . . . .	123
3.3.2	Hydrogène pur : cônes graphitiques à hélices . . . . .	132
3.3.3	Hydrogène-argon : transition de cônes à hélices (H <sub>2</sub> à pyramides hexagonales (Ar) de graphite . . . . .	140
<b>3.4</b>	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>143</b>

---

---

Ce chapitre présente une étude de la gravure de substrats de graphite par plasma basse pression en mélange argon-hydrogène et avec différents modes de couplage radiofréquence (rf). Les interactions plasma-surface sont au cœur de ce chapitre. Ainsi, des diagnostics plasmas ont été couplés à des analyses de microscopie électronique pour observer et caractériser les effets de telles interactions. Ces dernières donnent lieu à la formation de cristaux graphitiques sur les substrats : les Cônes Graphitiques à Hélices (CGH) et les Pyramides à base Hexagonale de Graphite (PHG). Le but est d'avancer sur la compréhension de la formation de telles structures.

Dans une première partie, nous détaillons le choix de la pression et de la température de surface lors de nos traitements par plasma. Puis, le protocole effectué avant, pendant et après chaque traitement par plasma est développé.

Ensuite, nous vérifions la température de surface, une donnée cruciale en gravure chimique, en comparant les températures du gaz, par absorption résonante laser (TDLAS), et du porte-substrat, par thermocouple. Puis, les plasmas sont caractérisés par sonde de Langmuir afin de préciser les différents régimes de gravure possibles dans notre réacteur. Ces résultats sont corrélés avec la vitesse de gravure que nous estimons sur des substrats de graphite flexible (GF) en fonction du mode de couplage et de la proportion de  $H_2$  dans le mélange gazeux. La variation de l'intensité de la raie  $H_\alpha$  dans les mêmes conditions par spectroscopie optique d'émission (SOE) appuie cette corrélation. Ces résultats sont importants pour essayer d'expliquer les interactions plasma-graphite et la formation des structures obtenues.

Dans une troisième partie, nous exposons les effets des traitements par plasma en argon pur ou hydrogène pur en fonction de l'état de surface observé en microscopie électronique à balayage (MEB). Bien que les processus soient très différents, les similarités concernant les modifications topographiques sont nombreuses. Dans cette partie, nous nous intéressons à un type de structures en particulier : les cônes graphitiques à hélices dont nous présentons les propriétés morphologiques et cristallines grâce aux microscopies électroniques à balayage et en transmission (MET). Leurs densité et morphologie en fonction du mélange gazeux sont étudiées. Les résultats introduiront les pyramides à base hexagonale de graphite pour lesquelles nous proposerons un modèle de formation dans le chapitre suivant.

## 3.1 Préambule

Notre étude, portant sur la formation de structures sur substrats de graphite flexible (GF) grâce à des traitements par plasma, nous a amenés à effectuer de nombreux traitements par plasma dans le réacteur détaillé dans le chapitre précédent. Le choix de la pression et de la température est d'abord explicité en fonction de la littérature et des conditions accessibles dans le réacteur hélicon. Un contrôle des conditions de traitement étant essentiel pour assurer une reproductibilité des phénomènes observés, nous avons développé un protocole unique pour toutes les expériences d'interactions plasma-graphite.

### 3.1.1 Choix de la pression et de la température de surface

#### Pression

La pression est un paramètre fondamental en physique des plasmas. En effet, une variation de la pression affecte le libre parcours moyen des particules, *i.e.* la distance entre deux collisions. La réduction de cette dernière peut améliorer la probabilité de création d'ions ou de radicaux, principalement formés par collisions électron-gaz et peut contribuer à réduire les pertes de charges aux parois. Cependant, un plus faible libre parcours moyen signifie aussi une plus faible diffusion du plasma et influence donc fortement les flux de particules affectant le substrat. Comme expliqué au chapitre 2, augmenter la pression peut impliquer la transition entre modes inductif et capacitif, caractérisée par une chute de la densité électronique, et peut aussi empêcher les ondes hélicon de se propager. Ainsi, le choix de la pression s'est fait selon deux critères :

- la stabilité de la décharge quel que soit le pourcentage d'hydrogène  $H_2\%$  dans le mélange gazeux. Sachant qu'en deçà de  $p = 10$  mTorr, la décharge est trop instable en hydrogène pur ; cette valeur est donc notre limite basse en pression.
- L'accessibilité à tous les modes de couplages (mode capacitif excepté) quel que soit le pourcentage d'hydrogène. À 10 mTorr, les modes inductif (IND), Trivelpiece-Gould (TG) et hélicon+TG (HEL+TG) sont accessibles pour toutes les valeurs de  $H_2\%$  (sauf  $H_2\% > 75$  pour le mode HEL+TG). À des pressions  $p$  plus élevées, il n'est pas possible d'obtenir la colonne hélicon à fort pourcentage d'hydrogène ; cette valeur est donc aussi notre limite haute en pression.

Ainsi, nous avons fixé la pression à  $p = 10$  mTorr dans toutes nos expériences.

#### Température de surface

Comme évoqué sec. 1.5.3, p. 45, la gravure chimique par les atomes et ions hydrogène est très largement dépendante de la température. Rappelons qu'à partir d'une température

de surface  $T_s = 300^\circ\text{C}$ , la désorption de l'hydrogène chimisorbée devient importante. C'est la raison pour laquelle cette température est généralement donnée comme celle présentant la plus forte vitesse d'érosion chimique du carbone (atomes d'hydrogène, sans ions, sur substrats de graphite ou  $\alpha\text{-C:H}$ ) [129, 130]. Si l'érosion est effectuée par des radicaux mais aussi des ions hydrogène et/ou argon (notre cas), le rendement maximal de gravure est obtenu aux alentours de  $600^\circ\text{C}$  [121, 130, 135–137]. Enfin, si la gravure est seulement physique, la haute température peut assister la désorption des interstitiels créés par l'irradiation ionique ; ainsi, on constate une augmentation de la vitesse de gravure physique au-delà de  $900^\circ\text{C}$  dans un phénomène appelé RES (sec. 1.5.2, p. 42).

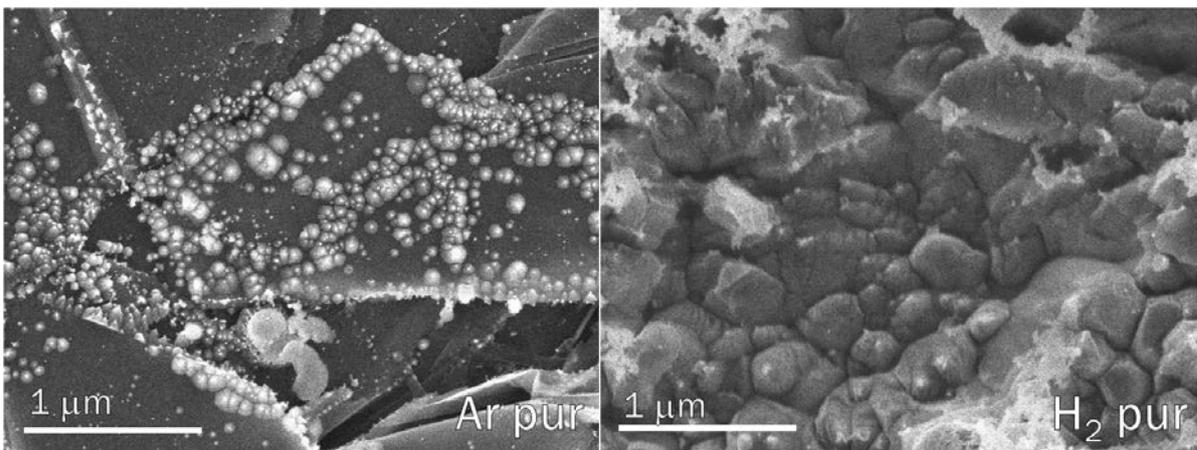


FIGURE 3.1 – Clichés MEB de structures observées après des traitements par plasmas sur substrats de GF. Conditions :  $p = 10$  mTorr,  $T_{ps} = 650^\circ\text{C}$ ,  $P_{rf} = 900$  W, mode IND [106]. Gauche : Ar pur, droite :  $\text{H}_2$  pur.  $V_{acc} = 3$  kV.

- Notre choix quant à la température de surface s'est fait en fonction de deux critères :
- l'adsorption d'hydrogène et d'oxygène par le substrat lorsqu'il est exposé à l'atmosphère implique une température minimale de désorption afin d'éviter que ces deux espèces viennent polluer l'environnement proche des substrats lors des traitements par plasma. La température du porte-substrat  $T_{ps} = 300^\circ\text{C}$  est donc notre limite basse sachant que plus la température sera importante et meilleure sera la désorption.
  - Le porte-échantillon que nous utilisons nous impose une limite haute de  $T_{ps} = 650^\circ\text{C}$ . Cette valeur en température engendre de fortes vitesses de gravure chimique (ECAI) dans la littérature [121, 130, 135–137], et une vitesse de gravure maximale dans ce même réacteur hélicon à faible pression en mode inductif et hydrogène pur [106]. De plus, malgré cette forte vitesse de gravure, des structures d'aspect conique, appelées alors “croissances isolées” ou “dépôts en plaque” par T. Bieber, ont été observées après traitement de graphite flexible (GF) par différents plasmas (Fig. 3.1 [106]). Ces

structures étant au cœur de nos travaux, des conditions engendrant leur formation sont indispensables.

Nous avons donc choisi une température du porte-substrat  $T_{ps} = 650^\circ\text{C}$  pour nos expériences, température alliant une bonne désorption des espèces adsorbées à l'atmosphère, une forte vitesse de gravure ainsi que la présence de nanostructures sur la surface du substrat après traitement par plasma.

### Conditions standard de traitement

Les traitements par plasma sont effectués dans les conditions standard (CS) suivantes :

- un substrat de graphite flexible (GF) de  $125\ \mu\text{m}$  d'épaisseur et de  $2 \times 2\ \text{cm}^2$  de surface.
- Une puissance  $P_{rf} = 1800\ \text{W}$  dans le mode de couplage HEL+TG ou IND.
- Un champ magnétique de confinement  $B_d = 100\ \text{G}$ .
- Une pression  $p = 10\ \text{mTorr}$  en mélange Ar/H<sub>2</sub>.
- Une température du porte-substrat  $T_{ps} \simeq 650^\circ\text{C}$ .

#### 3.1.2 Protocole

Toutes les expériences ont été réalisées, sauf précisé, selon le protocole expérimental détaillé ci-dessous :

- l'échantillon est pesé avec une balance OHAUS d'une précision de  $0.1\ \text{mg}$  et placé sur le porte-substrat sous la colonne inductive ou hélicon.
- Le système de pompage est enclenché afin d'atteindre un vide secondaire inférieur à  $10^{-3}\ \text{mTorr}$  ce qui correspond à un rapport  $1/10^4$  avec la pression de travail habituelle de  $10\ \text{mTorr}$ .
- Le porte-échantillon est chauffé à  $T_{ps} = 650^\circ\text{C}$ . Cette étape résulte en une augmentation significative de la pression résiduelle et se termine après 2 à 3 heures lorsque le vide est revenu à son état initial. L'importance de ce préchauffage de désorption, particulièrement en argon pur, sera montré dans le chapitre suivant.
- On injecte  $10\ \text{sccm}$  (*standard cubic centimeters per minute*) d'argon et/ou hydrogène, au total. Le paramètre est noté H<sub>2</sub>% et représente le pourcentage d'hydrogène dans le mélange gazeux argon-hydrogène.
- Après injection des gaz, l'électrovanne est ajustée pour obtenir une pression de travail de  $10\ \text{mTorr}$ . Les bobines sont alimentées : l'intensité délivrée est de  $5\ \text{A}$  ( $100\ \text{G}$ ) pour le champ de confinement  $B_d$ , quel que soit le mode de couplage rf, et  $0\ \text{A}$  ( $0\ \text{G}$ ) pour le champ de couplage  $B_s$  en mode inductif (IND). En mode hélicon+TG (HEL+TG) la valeur de  $B_s$  varie de  $3.5\ \text{A}$  ( $140\ \text{G}$ ) en argon pur à

1.4 A (55 G) pour  $H_2\% = 75$ . Le plasma est ensuite généré avec une puissance de  $P_{rf} = 1800$  W.

- Le spectromètre optique d'émission (SOE) permet de contrôler que seules des traces d'oxygène (et d'hydrogène en argon pur) sont présentes. Il est configuré pour prendre 1 spectre par minute lors des 20 premières minutes puis 1 spectre toutes les 5 minutes au-delà.
- En raison de l'irradiation constante du porte-substrat, sa température  $T_{ps}$  augmente et nécessite un ajustement durant le traitement par plasma pour rester à  $650^\circ\text{C}$ .
- À l'extinction du plasma, le chauffage du porte-substrat est diminué progressivement en vide secondaire puis sous atmosphère d'argon jusqu'à ce que sa température passe en dessous de  $100^\circ\text{C}$ . Cette méthode permet une lente descente en température pour ne pas tremper le filament chauffant en tungstène. Enfin, l'échantillon est retiré et pesé. Le chauffage et le refroidissement du porte-substrat rallongent la durée des expériences de 5 h environ.

## 3.2 Caractérisation des conditions de gravure en fonction des paramètres plasma

Nous l'avons évoqué précédemment (secs. 1.5.2, p. 38 et 1.5.3, p. 45), la gravure du carbone varie grandement avec les conditions expérimentales : température du substrat, énergie des ions et flux des espèces incidentes (ions, radicaux). La variation des modes de couplage et du mélange gazeux nous permet de modifier ces dernières. Afin de préciser les régimes de gravure menant à la formation des structures développées en fin de chapitre, il est important de caractériser le plasma et d'étudier ses effets sur les substrats. Ces caractérisations ont été effectuées à l'aide d'absorption résonante laser (TDLAS), de sondes de Langmuir et de spectroscopie optique d'émission (SOE), techniques décrites au chapitre 2.

Les conditions de température du porte-échantillon et de pression ont été précédemment fixées. Les modes de couplage utilisés sont les modes IND et HEL+TG (détaillés sec. 2.1.3, p. 58). Il faut noter que l'ajout d'hydrogène modifiant la densité électronique, le champ magnétique source  $B_s$ , doit être adapté en fonction du mélange gazeux pour obtenir la colonne hélicon (tableau 3.1). Ceci corrobore avec l'équation de dispersion des ondes du mode hélicon (éq. 2.17, p. 72) qui lie  $n_e$  au champ magnétique  $B_{z,0}$ . En hydrogène pur, la colonne centrale caractéristique du mode hélicon n'est pas accessible dans nos conditions.

H <sub>2</sub> %	0	2	4	10	25	50	75
B <sub>s</sub> (G)	140	140	140	120	105	80	55

Tableau 3.1 – Variation du champ magnétique source  $B_s$  nécessaire à l’obtention de la colonne hélicon dans les CS.

### 3.2.1 Contrôle des températures du gaz et du substrat : absorption résonante par diode laser et thermocouple

Les conditions standard de traitement ont été choisies d’après la littérature et les possibilités offertes par nos équipements. Pour le contrôle de la pression, des jauges calibrées nous permettent de nous assurer de conserver ce paramètre constant. Concernant la température de surface, nous utilisons un thermocouple, situé en-dessous de la céramique du porte-substrat, soit à 10 mm de la surface à traiter. Avant de procéder aux traitements par plasma, il est nécessaire de contrôler dans quelle mesure la température donnée par le thermocouple est bien celle de la surface de l’échantillon car cette dernière influe sur les conditions de gravure. En effet, la température de surface régule les proportions de carbone hybridé  $sp^2$  et  $sp^3$  sur la surface pendant l’érosion chimique ou l’érosion chimique assisté par irradiation ionique (ECAI). Par exemple, il a été montré qu’une température élevée favorise la désorption des hydrocarbures et donc augmente significativement la proportion de carbone hybridé  $sp^2$  sur la surface de substrats  $a\text{-C:H}$  [129, 130].

En argon pur, les dommages induits par irradiation ionique de faible énergie (I3D) conduisent à la formation d’adatoms, *i.e.* des atomes de carbone faiblement liés à la surface et donc capable de diffuser sur cette dernière (voir sec. 1.5.2, p. 43). Ces adatoms peuvent s’arranger en agglomérat dont l’hybridation dépend là encore de la température de surface. Par exemple, en atmosphère neutre, un microcristal de diamant se graphitise à des températures de l’ordre de 1400°C [177]. Aussi, les plans de bord des structures graphitiques (p. ex. les nanofibres de carbone) forment des boucles en joignant plusieurs feuillets graphitiques voisins. La multiplicité de ces boucles dépend de la température de surface : boucles simples, impliquant 2 feuillets, aux alentours de 1200°C [90], boucles doubles (4 feuillets) après 1500°C [178] et boucles triples et plus au-delà [89].

C’est pourquoi avant de nous intéresser à la formation des structures obtenues en plasma Ar/H<sub>2</sub>, nous avons mesuré la température du gaz par TDLAS (absorption résonante laser) pour vérifier s’il y avait équilibre entre la température du gaz et celle déterminée par thermocouple, et en combien de temps. Afin de mesurer avec le thermocouple une température du porte-substrat la plus proche possible de celle des parois, qui s’équilibre avec celle du gaz, nous n’avons bien entendu pas chauffé le porte-substrat.

Prenons le cas le plus simple : un gaz monoatomique, comme l’argon. La température du gaz injecté est initialement la température ambiante. Après allumage du plasma, des

électrons entrent en collisions élastiques et inélastiques avec les atomes de gaz et leur transmettent une énergie potentielle (excitation, ionisation) mais très peu d'énergie cinétique ( $\gamma = T_{trans}/E_{electron} = 5 \cdot 10^{-5}$ , d'après éq. 1.13, p. 38). Le gaz est en fait chauffé par deux processus majoritaires : directement par collisions avec les espèces massives et "rapides"<sup>21</sup> du plasma, ou indirectement par chauffage des neutres au contact des parois chaudes.

Nous supposons que le premier processus est majoritaire et provient essentiellement du phénomène de réflexion. Un ion est accéléré dans la gaine et atteint la surface. Il peut être neutralisé sur cette dernière et être réfléchi. Par exemple, un ion  $H^+$  avec une énergie de 5 eV a un coefficient de réflexion de 0.6 [179] menant ainsi au transport d'un atome d'hydrogène rapide dans le plasma. Les coefficients de réflexion sont inversement proportionnels à l'énergie de la particule incidente [180, 181]. Le processus est similaire pour les ions  $Ar^+$ . Ces particules rapides subissent ensuite des collisions avec le gaz et se thermalisent en le chauffant. Le libre parcours moyen, à 10 mTorr, est de l'ordre de quelques cm (calcul présenté chapitre suivant). Sachant que dans nos conditions (10 sccm de mélange gazeux injecté), le temps de résidence est de quelques centaines de secondes (d'après la formule III-8, p. 63 de [27]). Ainsi, les particules rapides se perdent/reflèchissent aux parois ou se thermalisent bien avant d'être pompées. Au sein du plasma, on a donc  $T_i \simeq T_{gaz} \ll T_e$ .

Le processus de chauffage indirect du gaz provient des parois. Lorsqu'une particule énergétique atteint la paroi, elle lui transmet de l'énergie. Cette énergie peut aussi bien être cinétique (ion rapide) que potentielle (neutralisation d'un ion [113], "désexcitation" d'un atome métastable [127]). Les parois chauffées (température  $T_s$ ) peuvent transmettre ensuite une partie de cette énergie dans toute leur épaisseur mais aussi aux atomes froids du gaz en contact avec la paroi. Notons que l'effet inverse est bien entendu possible, c'est-à-dire que les atomes du gaz qui ont une température supérieure à la paroi se refroidissent par collisions avec la paroi. Au cours du temps, un équilibre est atteint entre ces deux processus menant à  $T_s = T_{gaz}$ .

Le chauffage d'un gaz moléculaire est plus complexe. En effet, si les molécules sont dissociées par impact électronique depuis le fondamental ou à partir d'un état vibrationnel, on peut créer des atomes énergétiques en phase gazeuse qui chauffent eux-mêmes le gaz environnant par collisions. De plus, la recombinaison sur la surface peut chauffer cette dernière en libérant l'énergie de formation de la molécule.

Dans notre cas, la température donnée par le thermocouple ( $T_{ps}$ ) a été comparée à celle

---

21. Nous mettons ici des guillemets car ce mot est très relatif. Dans notre cas, une espèce massive rapide est par exemple un atome ou un ion d'argon à une énergie inférieure à 25 eV.

du gaz ( $T_{gaz}$ ) en fonction du temps. La technique d'absorption a été décrite section 2.2.3, p. 80. Pour pouvoir appliquer cette technique en fonction du temps, il est nécessaire de ne pas éteindre la décharge afin d'atteindre un régime stationnaire où parois et gaz sont à l'équilibre thermique. Ceci empêche donc de mesurer les variations certaines de  $I_0$ , le signal laser reçu par le détecteur lorsque le laser ne traverse pas le milieu absorbant (plasma éteint), durant toute l'expérience qui peut prendre plusieurs heures. Seule la mesure de  $I_t$  est possible. Pour s'affranchir de ce problème, des tests ont été effectués en comparant, pour d'autres expériences, les valeurs de température  $T_{gaz}$  obtenues en mesurant réellement  $I_0$  avec des valeurs obtenues en interpolant  $I_0$  à partir des extrémités du signal  $I_{t+p}$  qui ne présentent pas d'absorption (voir Fig. 2.19, p. 85). Les mesures ont montré moins de 10% d'erreur entre ces deux procédures. Nous avons donc utilisé cette technique d'interpolation de  $I_0$  pour évaluer la température du gaz  $T_{gaz}$  au cours du temps. Les résultats sont illustrés Fig. 3.2A pour les conditions standard (CS) en mode IND Ar pur et sans chauffage additionnel du porte-substrat. On observe une période transitoire d'environ 20 minutes durant laquelle la température du gaz augmente de 350 à 540°C. Elle correspond sûrement au temps nécessaire pour qu'un équilibre s'instaure entre les températures des parois internes et du gaz. La température varie ensuite faiblement autour de 540°C avec  $\pm 40^\circ\text{C}$  de différence pouvant être assimilée à l'erreur de mesure liée aux approximations faites sur  $I_0$  (technique de mesure au cours du temps) et, à plus faible ampleur, sur la gaussienne obtenue à partir de  $-\ln(I_t/I_0)$ .

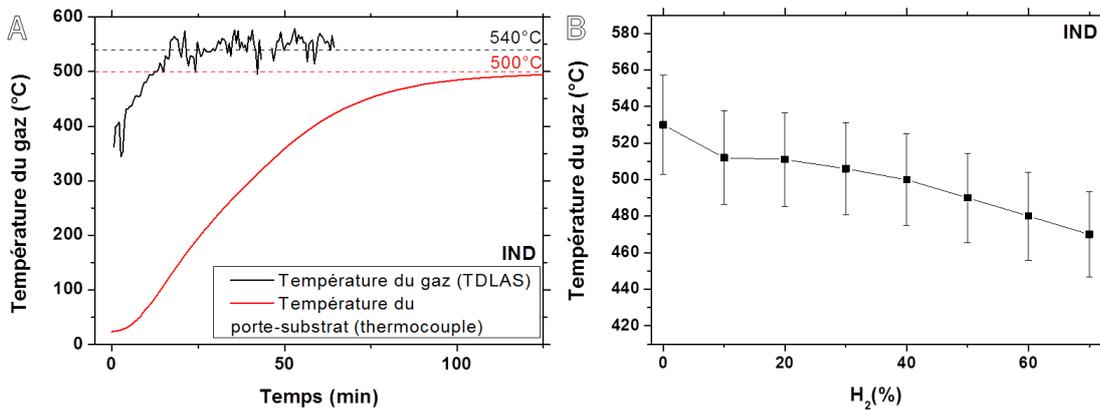


FIGURE 3.2 – (A) Évolution temporelle de la température du porte-substrat par thermocouple de type K et de la température du gaz par TDLAS en Ar pur. (B) Mesures de  $T_{gaz}$  en fonction de  $\text{H}_2\%$ . CS en mode IND sans chauffage additionnel du porte-substrat pour les deux courbes.

La valeur donnée par le thermocouple atteint quant à elle  $T_{ps} = 500^\circ\text{C}$  après environ 2 h de plasma (lié à la cinétique du transfert thermique dans l'épaisseur du porte-substrat). La valeur limite de  $520^\circ\text{C}$  est obtenue après 4 h. La différence de seulement  $20^\circ\text{C}$  avec la

valeur mesurée par TDLAS peut être expliquée par la position de la soudure chaude, située 10 mm en dessous de la surface du porte-échantillon en alumine. En mode HEL+TG, les configurations électronique et géométrique du plasma étant différentes (p. ex. plus faible flux ionique, colonne hélicon de petit diamètre), cette valeur est seulement de  $T_{ps} = 400^\circ\text{C}$  et est similaire, bien qu'inférieure, à celle mesurée par TDLAS  $T_{gaz} = 420^\circ\text{C}$  (non présentée).

Nous avons évoqué précédemment (sec. 2.2.3, p. 80), la possibilité d'un élargissement Zeeman de la raie d'absorption étudiée à cause du champ magnétique  $B_d$  [182]. Cet effet provoquerait pour une seule et même raie d'absorption, l'apparition de plusieurs gaussiennes dont les centres sont plus ou moins décalés en longueur d'onde, résultant en un élargissement global du profil d'absorption. On s'attend donc, dans le cas d'un effet Zeeman important, à une surestimation de la température mesurée. Nos mesures de  $T_{gaz}$  n'étant que très légèrement supérieures à  $T_{ps}$  après 2 à 4 h d'irradiation (3.2A, partie droite), nous pouvons donc considérer que cet effet est très faible dans nos conditions.

La Fig. 3.2B présente l'évolution de  $T_{gaz}$  en fonction de  $\text{H}_2\%$  dans les CS en IND. Au-delà de 70% d'hydrogène, le signal TDLAS n'est plus assez intense : la densité d'argon neutre métastable est trop faible pour pouvoir extraire l'absorption du signal laser. Les résultats montrent une baisse, légère mais monotone, de  $T_{gaz}$  de 530 à 470°C entre  $\text{H}_2\% = 0$  et 70. Ceci indique une baisse sensible de la densité du plasma, et donc du flux ionique avec l'ajout d'hydrogène, que nous confirmerons dans la section suivante.

Ces résultats montrent que les valeurs mesurées par le thermocouple peuvent être considérées comme une juste approximation de la température de la surface du substrat puisque  $T_{gaz}$  est très proche de  $T_{ps}$  à l'état stationnaire ( $t_{pl} \simeq 2$  h). De plus, le graphite a une excellente dissipation thermique le long des plans  $ab$  ; selon Banhart, un chauffage considérable de l'échantillon peut être exclu [122]. Nous supposons donc que nous avons une température de surface comprise entre 650 et 700°C, quel que soit le mélange gazeux. Cette température est valide dès l'allumage du plasma grâce au préchauffage du porte-substrat (2 à 3 h).

La mesure de la température de surface étant maintenant validée, pour expliquer les variations de la vitesse de gravure en fonction du mélange gazeux et des modes de couplage rf, une meilleure connaissance des espèces chargées du plasma est nécessaire. Nous allons donc maintenant exposer les résultats obtenus grâce aux sondes de Langmuir.

### 3.2.2 Sondes de Langmuir : énergie et densité des ions

Les mesures de sondes de Langmuir cylindriques ont été effectuées selon le mode opératoire décrit dans la partie dispositif de la section 2.2.1 (p. 73). Trois données d'intérêt pour caractériser les conditions plasma sont mesurées :

- l'énergie des ions incidents  $E_{ion} = (V_p - V_f)$  en eV, avec  $V_p$  et  $V_f$  les potentiels plasma et flottant.
- La densité des ions du plasma  $n_i$  que l'on approxime à  $n_e \simeq n_i$ .
- La température électronique  $T_e$  qui, d'après sec. 1.5.1, p. 31, est liée à  $E_{ion}$  et permet, avec  $n_e$ , d'estimer le flux ionique  $\phi$ .

Il est à noter que la plupart des mesures de sonde ont été prises en l'absence du porte-substrat. Dans le cas contraire, les points des courbes ont un motif étoilé et le flux estimé est noté  $\phi_{ps}$ .

#### Mode inductif

Les 3 paramètres ( $V_p - V_f$ ,  $n_e$  et  $T_e$ ) sont donnés en fonction de la position radiale  $r$  ( $r = 0$  mm étant le centre de la chambre de diffusion) pour le mode IND en CS sur la figure 3.3. La colonne inductive et la position des échantillons sont délimitées. Les barres d'erreur ne sont pas affichées pour plus de clarté. L'estimation de  $n_e$  est théoriquement légèrement sous-estimée à cause du champ magnétique (voir sec. 2.2.1, p. 76). Les étoiles représentent les mesures obtenues à la même position mais avec le porte-substrat, elles sont donc à prendre en compte lors du calcul des flux. Ces valeurs sont généralement proches, bien que légèrement supérieures, pour  $T_e$  et  $E_{ion}$  ( $\simeq +10$  à  $+20\%$ ) mais plus faibles pour  $n_e$  ( $\simeq -50$  à  $-60\%$ ). Cette baisse est due au porte-substrat qui génère des

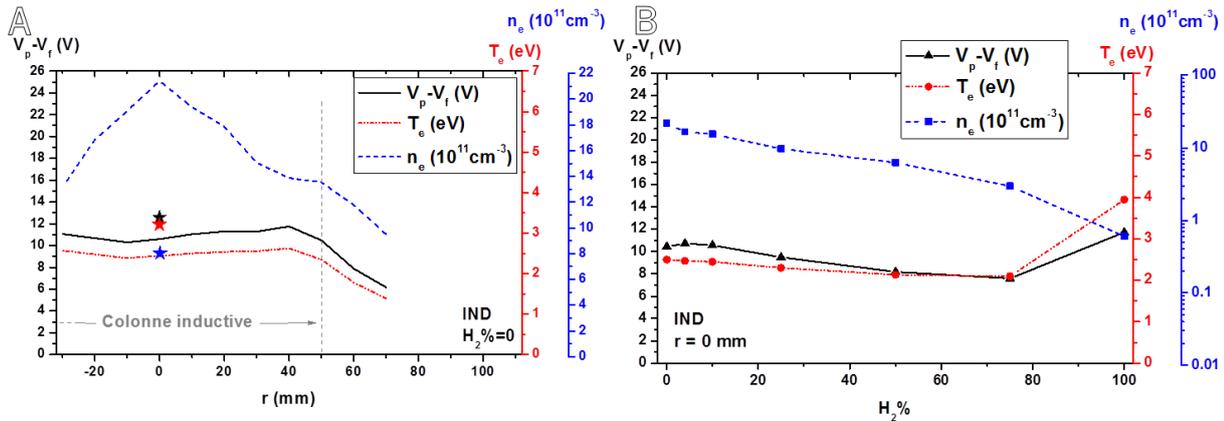


FIGURE 3.3 – Évolutions de  $E_{ion} = V_p - V_f$ ,  $T_e$  et  $n_e$  mesurées par sonde de Langmuir cylindrique dans les CS en mode inductif : (A) en fonction de la position  $r$  en Ar pur et (B) en fonction de  $H_2\%$  en  $r = 0$  mm. Les étoiles indiquent les mesures effectuées avec le porte-substrat.

perdes de charges proches du point de mesure. Les mesures de flux obtenues dans ce cas sont donc généralement divisées par deux.

Dans ce mode de couplage et avec le porte-substrat, en Ar pur (Fig. 3.3A), l'énergie des ions est  $E_{ion} \simeq 12$  eV (soit  $T_{trans} = 9$  eV), la température électronique  $T_e = 3.2$  eV et la densité ionique  $n_i \simeq n_e = 8.0 \cdot 10^{11}$  cm<sup>-3</sup>. Notons que l'énergie transférée par les ions au substrat  $T_{trans}$  est inférieure au seuil de déplacement des atomes de carbone dans le graphite ( $T_d = 15 - 20$  eV, voir sec. 1.5.2, p. 38). Le flux ionique, suivant la formule 1.11 (p. 34), est donc d'environ  $\phi_{ps,H_2\%=0,IND} = 8.0 \cdot 10^{20}$  m<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup>. Comme le montre le profil radial, la densité est logiquement maximale au centre du réacteur ( $2.1 \cdot 10^{12}$  cm<sup>-3</sup> sans porte-substrat) et décroît symétriquement. Comme attendu,  $T_e$  suit  $(V_p - V_f)$  et les deux paramètres sont relativement constants dans la colonne dont le diamètre est estimé optiquement sur la photographie de la figure 2.9, p. 67.

En augmentant la proportion d'hydrogène H<sub>2</sub>% (Fig. 3.3B),  $n_e$  diminue significativement de  $2.0 \cdot 10^{12}$  cm<sup>-3</sup> en Ar pur à  $6.0 \cdot 10^{10}$  cm<sup>-3</sup> en H<sub>2</sub> pur, soit d'un facteur 40 environ. Comme mentionné dans le chapitre 1 (sec. 1.5.1, p. 37), cette baisse est essentiellement due à l'introduction de la molécule dans le gaz Ar qui provoque une consommation de l'énergie des électrons en peuplant les niveaux de vibrations et de rotations de la molécule. Il en résulte une chute de  $n_e$ . La valeur de  $T_e$  est en revanche globalement constante à 2 eV, excepté en H<sub>2</sub> pur où elle est de 4 eV environ. Cependant, ceci ne signifie pas que le flux ionique est aussi divisé par 40 car la vitesse de Bohm dépend de la masse des ions et de  $T_e$  ( $v_B \propto \sqrt{T_e/m_i}$ ). Ainsi, sans connaître la proportion des différents ions, on ne peut pas estimer correctement le flux. Il est cependant possible de comparer nos mesures avec celles observées dans la littérature. Par exemple, Sode *et. al.* [108] ont caractérisé un plasma inductif rf à 7.5 mTorr en mélange Ar/H<sub>2</sub>, conditions très proches des nôtres. Ils constatent aussi une augmentation de  $T_e$  uniquement à fort H<sub>2</sub>% et estiment la masse effective des différents ions pour H<sub>2</sub>% = 75 à 30 u et pour H<sub>2</sub>% = 100 à 2.7 u, avec 1 u =  $1.66 \cdot 10^{-27}$  kg, l'unité de masse atomique. En effet, comme détaillé sec. 1.5.1, p. 37, même à  $p \simeq 10$  mTorr, les plus fortes contributions ioniques pour H<sub>2</sub>% = 100 proviennent de H<sub>2</sub><sup>+</sup> et H<sub>3</sub><sup>+</sup>, et pour H<sub>2</sub>% = 75 de Ar<sup>+</sup> et ArH<sup>+</sup> [107, 183]. Ainsi, avec ces valeurs de  $m_i$ , et nos mesures de  $T_e$  et  $n_e$ , le flux ionique diminue monotonement de  $\phi_{H_2\%=0,IND} \simeq 1.9 \cdot 10^{21}$  m<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup> à  $\phi_{H_2\%=75,IND} \simeq 2.8 \cdot 10^{20}$  m<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup>. En pur H<sub>2</sub>, la valeur est  $\phi_{H_2\%=100,IND} \simeq 2.6 \cdot 10^{20}$  m<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup>, soit des flux ioniques similaires entre 75% et 100% d'hydrogène.

Concernant l'énergie des ions, qui est importante pour le processus I3D, elle est relativement constante quelle que soit la proportion d'hydrogène dans le mélange gazeux ( $E_{ion} = 10$  eV jusqu'à 75%;  $E_{ion} = 12$  eV en H<sub>2</sub> pur). Sachant qu'elle est légèrement sous-estimée sans le porte-substrat (comme nous pouvons le voir en Ar pur), nous l'ap-

proximerons à cette valeur de 12 eV dans la suite du mémoire.

Enfin, n'oublions pas que si le flux ionique est un paramètre important de l'ECAI, la gravure chimique reste dominée par l'hydrogène atomique provenant des radicaux ou de la recombinaison des ions [113]. Ainsi, même si le flux ionique diminue avec  $H_2\%$ , il n'en est probablement pas de même pour le flux d'hydrogène atomique. D'après Sode *et. al.* [108], malgré la diminution de  $n_e$ , la densité d'hydrogène atomique  $n_H$  augmente de  $H_2\% = 30$  à 90 et le rapport  $n_H/n_e$  est de l'ordre d'une à deux décades. À de telles pressions, on retrouve souvent un rapport flux d'atomes H sur flux d'ions proche de cent [108, 112]. Il en résulte que la neutralisation (et dissociation éventuelle) des ions  $ArH^+$ ,  $H^+$  et  $H_3^+$  ne peut que très faiblement contribuer à la gravure chimique.

## Mode TG

Le mode TG n'a été que très peu utilisé (voir chapitre suivant) mais a été tout de même caractérisé (Fig. 3.4) pour pouvoir le comparer avec le mode HEL+TG détaillé section suivante. Le mode TG a une configuration inhomogène selon  $r$  avec un pic en densité autour de  $r = 65$  mm, qui correspond à l'absorption de la puissance au voisinage du tube en Pyrex (voir sec. 2.1.3, p. 70). Les valeurs, mesurées avec le porte-substrat en CS Ar pur, sont  $T_e = 3$  eV,  $E_{ion} = 12$  eV et  $n_e = 3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  soit un flux ionique  $\phi_{ps, H_2\%=0, TG} \simeq 3 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

L'augmentation de  $E_{ion}$  et  $T_e$  ainsi que la baisse de  $n_e$  pour les valeurs négatives de  $r$  sont probablement dues à une faible contribution du mode HEL+TG qui montre également un tel comportement.

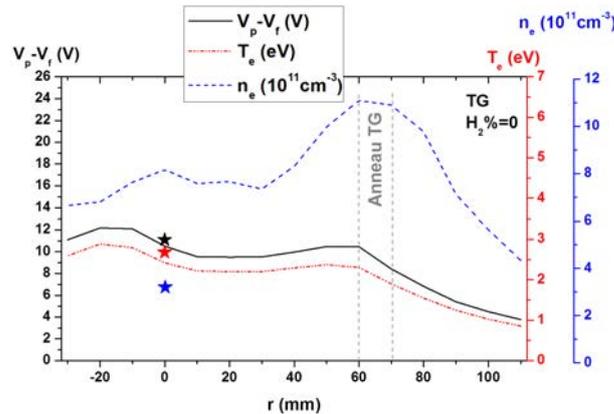


FIGURE 3.4 – Évolutions de  $E_{ion}$ ,  $T_e$  et  $n_e$  mesurées par sonde de Langmuir cylindrique dans les CS en mode TG ( $B_s = 60$  G) en fonction de la position  $r$  en Ar pur. Les étoiles indiquent les mesures effectuées avec le porte-substrat.

## Mode hélicon+TG

La figure 3.5 expose les résultats obtenus en mode HEL+TG. Comme expliqué sec. 2.1.3, p. 68, la colonne hélicon est le résultat de la propagation d'une onde ce qui n'est pas le cas en mode inductif. Ainsi, l'insertion de la sonde perturbe grandement ce mode de couplage et déplace la colonne hélicon lorsque la sonde se rapproche de son centre. Cet effet s'amplifie avec l'ajout d'hydrogène. C'est pourquoi, pour  $H_2\% > 25$ , il est impossible de faire des mesures à moins de 20 mm du centre de la colonne et même à moins de 30 mm

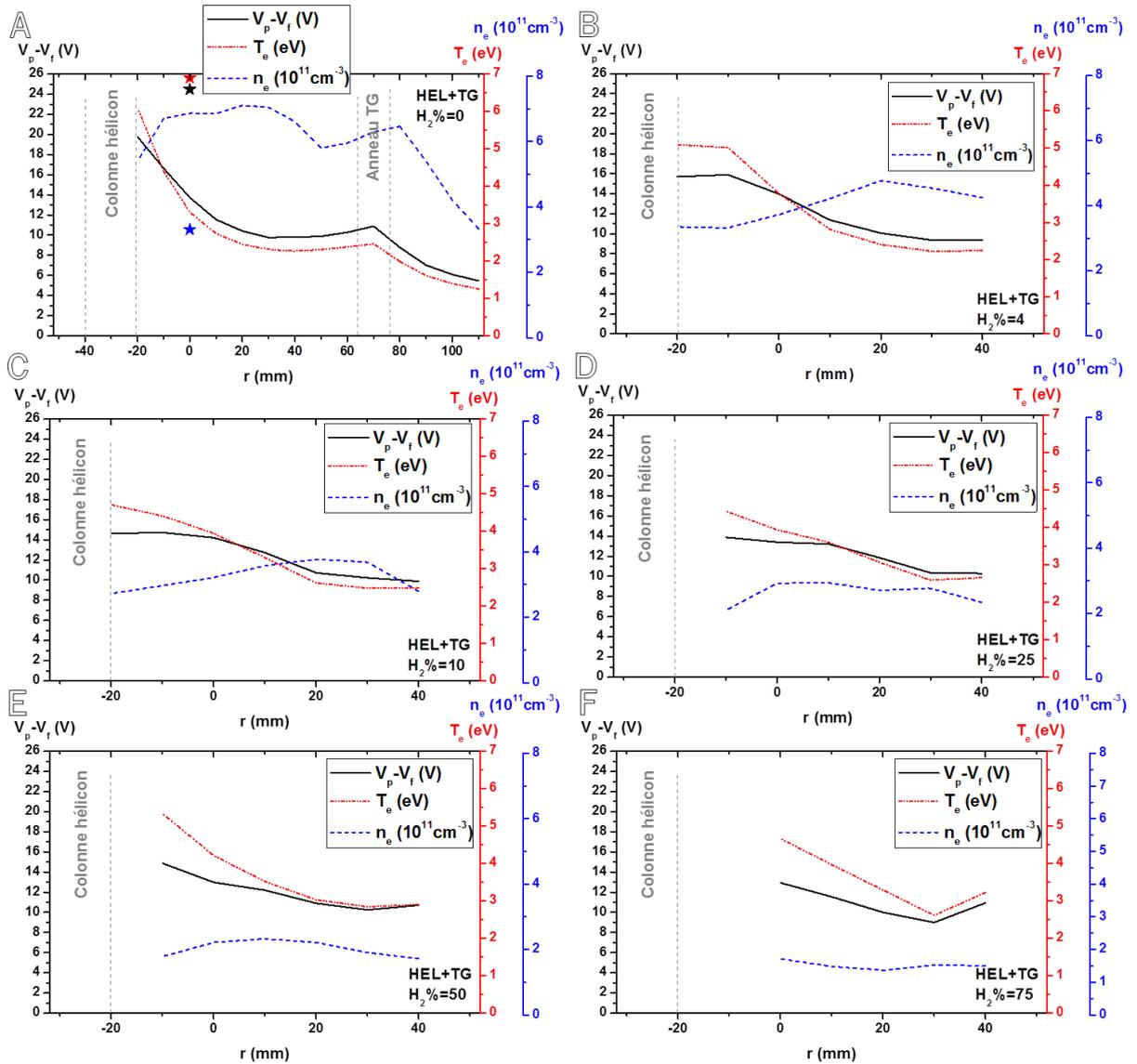


FIGURE 3.5 – Évolutions de  $E_{ion}$ ,  $T_e$  et  $n_e$  mesurées par sonde de Langmuir cylindrique dans les CS en mode HEL+TG ( $B_s$  donné tableau 3.1) en fonction de la position  $r$  et de  $H_2\%$  : (A) 0 (Ar pur) (B) 4 (C) 10 (D) 25 (E) 50 et (F) 75. Les étoiles indiquent les mesures effectuées avec le porte-substrat. Les pointillés délimitent le début de la colonne, centrée sur  $r = -30$  mm.

pour  $H_2\% = 75$ .

En Ar pur, il n'est également pas possible de mesurer à moins de 10 mm du centre de la colonne sans le porte-substrat. Néanmoins, de telles mesures sont possibles avec ce dernier qui semble stabiliser spatialement la colonne au centre de la chambre de diffusion (motifs étoilés, Fig. 3.5A). Le flux estimé dans ce cas est de  $\phi_{ps,H_2\%=0,HEL+TG} \simeq 5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette valeur est plus faible qu'en mode IND car, au niveau de l'échantillon,  $n_e = 3.3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  seulement ( $8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  en mode IND). D'après la littérature, on aurait pu s'attendre à de plus fortes densités électroniques en mode hélicon [146]. Cependant, n'oublions pas que, dans notre réacteur, une partie importante de la puissance injectée est absorbée par le mode TG car nous ne sommes pas en mode hélicon pur mais en mode HEL+TG. En revanche, dans ce mode,  $T_e = 6.5 \text{ eV}$  et  $E_{ion} = 25 \text{ eV}$ .  $E_{ion}$  permet donc de transmettre une énergie supérieure au seuil de déplacement des atomes dans le graphite. La gravure par processus I3D, c'est-à-dire le taux création de paire de Frenkel par ion incident, est sensiblement plus grande à une telle énergie (voir sec. 1.5.2, p. 44). C'est pour cette raison que nous avons particulièrement étudié les effets de ce mode HEL+TG sur les substrats.

Considérons maintenant les mesures faites par sondes de Langmuir cylindriques sans porte-substrat. La figure 3.5 présente les profils radiaux pour chaque valeur de  $H_2\%$ . En argon pur (Fig. 3.5A),  $n_e$  est relativement constante alors que  $T_e$  et  $E_{ion}$  doublent à l'approche de la colonne. Cet effet d'augmentation est également visible en ajoutant de l'hydrogène (Fig. 3.5B-F). Comme en mode IND,  $n_e$  diminue avec  $H_2\%$  ( $T_e$  et  $E_{ion}$  semblent peu affectées). Par exemple, à  $r = 0 \text{ mm}$ , la densité perd un facteur 2 en ajoutant 4% d'hydrogène et elle décroît faiblement ensuite jusqu'à environ  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .

### 3.2.3 Vitesse de gravure

La vitesse de gravure  $v_g$  met en évidence le processus principal d'interaction plasma-surface dans nos conditions : la perte de matière. Comme nous le verrons dans ce chapitre et le suivant, dans nos décharges basse pression, le re-dépôt n'est pas un processus prépondérant et n'est donc pas considéré ici. Cependant, à plus haute pression et plus fort flux, il n'est pas rare que le re-dépôt de matière gravée affecte de manière importante la vitesse de gravure [138].

#### Estimation de la vitesse de gravure

La vitesse de gravure  $v_g$  est estimée en  $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  par la formule suivante :

$$v_g = \frac{\Delta m \cdot e}{m_i \cdot t_{pl}} \quad (3.1)$$

où  $e$  ( $\mu\text{m}$ ) et  $m_i$  sont l'épaisseur et la masse initiales de l'échantillon,  $\Delta m$  est la perte de masse due à la gravure et  $t_{pl}$  (h) le temps de traitement par plasma. Cette formule a été validée par les travaux de T. Bieber en profilométrie post-traitement [106]. La balance utilisée est précise à 0.1 mg et la mesure est vérifiée grâce à un échantillon de référence afin de tenir compte des possibles variations des conditions de mesures (température, humidité et pression de la salle).

### Vitesse de gravure en fonction du mode de couplage et du mélange gazeux

La figure 3.6A montre la vitesse de gravure estimée par perte de masse en fonction du mode de couplage et de la proportion d'hydrogène  $\text{H}_2\%$  dans le mélange en CS sur des substrats de GF. Les conditions sont similaires à celles présentées dans les figures précédentes et dans le tableau 3.1. Indépendamment du mode de couplage rf, les résultats soulignent une forte augmentation de la vitesse de gravure avec l'ajout d'hydrogène jusqu'à un plateau entre 50 et 100% (environ  $6.5 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  en IND et  $5 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  en HEL+TG). Avant de décrire plus précisément cette courbe, on ne peut que constater l'augmentation consécutive de  $v_g$  suite à l'injection d' $\text{H}_2$  et donc à la formation des radicaux H.

En argon pur, la gravure est uniquement physique (I3D). La vitesse de gravure est de  $0.9 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  en mode HEL+TG contre  $0.55 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  en mode IND. Rappelons pourtant qu'en IND,  $\phi_{ion}$  est presque 2 fois plus important qu'en HEL+TG. Si la gravure est plus efficace alors que le flux ionique est moindre, cela signifie que le rendement de gravure  $Y$  est bien meilleur (nombre d'atomes gravés divisé par nombre d'ions incidents) en HEL+TG

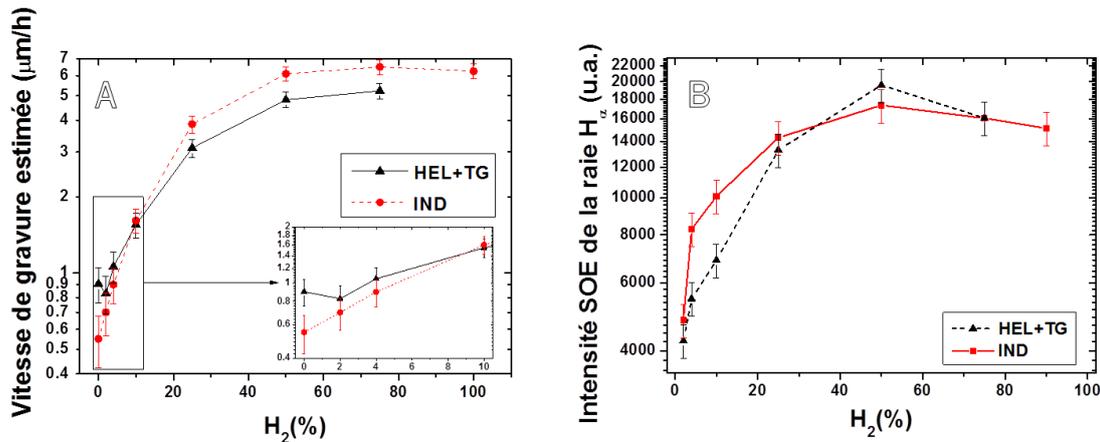


FIGURE 3.6 – Vitesse de gravure estimée (A) et intensité de la raie  $\text{H}_\alpha = 656.3 \text{ nm}$  par SOE en fonction de  $\text{H}_2\%$  et du mode de couplage. CS avec  $B_s = 0 \text{ G}$  en IND et  $B_s$  variable en HEL+TG (voir tableau 3.1).

qu'en IND. Ce rendement peut s'estimer par :

$$Y = \frac{n_C}{n_{Ar^+}} = \frac{\Delta m N_A}{M_C} \cdot \frac{1}{St_{pl} \phi_i} \quad (3.2)$$

avec  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  le nombre d'Avogadro,  $M_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  la masse molaire du carbone et  $S$  la surface de l'échantillon. On trouve ainsi  $Y_{IND} \simeq 1 \cdot 10^{-2}$  et  $Y_{HEL+TG} \simeq 3 \cdot 10^{-2}$ . Ce résultat peut s'expliquer par la différence énergétique des ions dans ces deux modes. En HEL+TG, l'énergie transférée par les ions  $T_{trans} = 18 \text{ eV}$  peut être supérieure au seuil de déplacement des atomes de carbone du graphite  $T_d = 15 - 20 \text{ eV}$ , ce qui n'est pas le cas en IND où  $T_{trans} = 9 \text{ eV}$ . Ceci démontre l'importance de l'effet de l'énergie des ions en régime de gravure I3D dans nos conditions.

Pour  $2 \leq \text{H}_2\% \leq 4$  (encadré Fig. 3.6A), alors que  $v_g$  augmente sensiblement en mode IND, elle croît plus faiblement et semble même diminuer légèrement ( $\text{H}_2\% = 2$ ) en HEL+TG. Avec l'ajout d'hydrogène, nous avons mesuré par sonde de Langmuir une baisse de la densité et du flux ioniques, alors que  $E_{ion}$  varie peu. Il en résulte que les processus d'érosion physique sont moindres et donc que la vitesse de gravure due à l'I3D  $v_{g,\varphi}$  baisse. Néanmoins, l'ajout d' $\text{H}_2$  mène à la formation de radicaux H engendrant une gravure de type chimique de vitesse  $v_{g,\chi}$ . En HEL+TG, cette contribution chimique compense peu la diminution de  $v_{g,\varphi}$ , qui était très importante en Ar pur. En IND,  $v_{g,\varphi}$  diminue aussi mais, étant plus faible, la contribution de la gravure chimique aboutit à une augmentation plus marquée de la vitesse totale  $v_g = v_{g,\varphi} + v_{g,\chi}$ . Il est à noter que  $v_g$  en mode HEL+TG est plus élevée qu'en IND.

En augmentant  $\text{H}_2\%$ , la densité électronique, et donc  $v_{g,\varphi}$ , chutent encore, signifiant que la contribution de la gravure chimique est de plus en plus prépondérante puisque  $v_g$  croît. Sachant qu'en HEL+TG entre 2 et 4% d' $\text{H}_2$ ,  $v_g$  est proche de celle en Ar pur, les contributions  $v_{g,\varphi}$  et  $v_{g,\chi}$  se compensent dans cette zone de transition entre les deux régimes de gravure. À  $\text{H}_2\%$  plus élevé, la vitesse de gravure augmente encore, quel que soit le mode de couplage. Les radicaux hydrogènent la surface, formant de plus en plus d'hydrocarbures que les ions peuvent bien entendu aider à désorber (ECAI). Les ions peuvent aussi créer des liaisons pendantes qui sont passivées par les atomes H. Ainsi, on peut considérer que de moins en moins de matière est gravée par le processus I3D, jusqu'à passer dans le régime ECAI uniquement (aux environs de  $\text{H}_2\% > 10$ ).

Comme mentionné ci-dessus, cette augmentation de  $v_g$  continue jusqu'à  $\text{H}_2\% = 50$  où un plateau est atteint. Ceci tendrait à indiquer que le flux radicalaire est quasi-constant entre 50 et 100% d'hydrogène, et probablement légèrement plus grand en mode IND qu'en mode HEL+TG. La figure 3.6B montre l'intensité de la raie  $\text{H}_\alpha$  obtenue par SOE dans les CS en fonction du mélange gazeux et du mode de couplage. La SOE est une technique

détaillée au chapitre 2 (sec. 2.2.2, p. 77). Cette raie d'émission ( $\lambda = 656.3$  nm) provient de la transition entre les niveaux  $3p$  et  $2s$  de l'hydrogène atomique. Ce premier niveau est notamment, mais pas seulement, peuplé par collision électronique depuis le niveau fondamental de l'hydrogène atomique  $1s$ . Ainsi, l'évolution de cette raie peut, avec prudence, être corrélée avec l'évolution de la densité de H. Les courbes obtenues montrent que le comportement de  $H_\alpha$  est analogue à l'évolution de la vitesse de gravure : une nette augmentation de la raie dans les premiers pourcents d'hydrogène injectés, puis un plateau à partir de  $H_2\% \simeq 50$ . De plus, T. Bieber a observé par fluorescence induite par laser à deux photons que la densité d'hydrogène atomique atteint un tel plateau entre 50 et 100% d'hydrogène en mode IND, à 600 W et  $p = 10$  mTorr [106].

Pour résumer, l'évolution de la vitesse de gravure, dans nos conditions, peut se diviser en trois régions distinctes :

- $H_2\% = 0$  : régime pur de gravure I3D où l'énergie des ions est le paramètre fondamental.  $v_{g,\varphi} = v_{g,\varphi,max}$  ;  $v_{g,\chi} = 0$ .
- $0 < H_2\% < 10$  : régime de transition. La gravure chimique contribue de plus en plus (ECAI). La contribution de l'I3D diminue grandement.  $v_{g,\varphi} \searrow$ ,  $v_{g,\chi} \nearrow$ .
- $H_2\% > 10$  : régime pur de gravure ECAI,  $v_{g,\varphi} \simeq 0$ . À partir de 50%,  $\phi_H$  semble être quasi-constant, menant à  $v_{g,\chi} = v_{g,\chi,max}$ .

### 3.3 Description des structures obtenues

La section précédente nous a permis d'identifier les régimes de gravure permettant la formation des structures que nous allons présenter ici. La connaissance des vitesses de gravure est primordiale pour les études de modifications topographiques au cours du temps que nous avons investiguées. Dans cette section, nous allons détailler de nouvelles structures graphitiques, les cônes graphitiques à hélices (CGH), les caractériser et observer leur évolution en fonction des différentes conditions plasma.

Dans cette section, si les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) ou en transmission (MET) ont une orientation privilégiée, l'axe  $c$  du graphite sera précisé.

#### 3.3.1 Conséquences de la gravure

Les résultats des sections précédentes sont essentiels pour essayer de comprendre les processus de gravure obtenus avec nos traitements par plasma. Afin de les compléter, nous avons cherché à étudier l'effet de la décharge par les moyens les plus directs, c'est-à-dire en suivant l'évolution temporelle de la topographie même du substrat. Nous avons

utilisé des techniques de MEB sur des zones spécifiques d'un seul et unique échantillon de graphite flexible après différents temps de traitement par plasma dans les CS en IND H<sub>2</sub> pur ( $v_g \simeq 6.3 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ) ou en HEL+TG Ar pur ( $v_g \simeq 0.9 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ). Pour imager la même zone après différents temps d'exposition au plasma, il a fallu marquer mécaniquement une figure assymétrique sur l'échantillon (p. ex. un "F"), repérer deux points servant de repère et noter les positions relatives de la zone par rapport à ces points repères grâce à l'échelle en  $X$  et  $Y$  du porte-échantillon du microscope. Après chaque nouveau traitement, il suffit alors de prendre les nouvelles coordonnées  $(X, Y)$  des repères pour pouvoir retrouver la zone d'étude considérée. La précision de la technique est de quelques microns et dépend du porte-échantillon du microscope. Ainsi, lors de traitements dans des conditions de forte vitesse de gravure, seuls des temps d'exposition au plasma relativement courts permettent de retrouver une zone spécifique car si la topographie a entièrement changée, aucun repère ne pourra être identifié. Par exemple, en IND H<sub>2</sub> pur sur GF, les temps utilisés sont  $t_{pl} = 1 - 2$  min alors qu'en HEL+TG Ar sur HOPG, les traitements peuvent durer plusieurs heures. Rappelons que les clichés sont effectués en mode électrons secondaires, signifiant que l'intensité obtenue dépend principalement de l'angle  $\alpha$  entre le faisceau électronique (FE) et la normale à la surface. Par conséquent si  $\alpha$  augmente, l'émission secondaire augmente et la zone apparaît plus claire. De plus, la tension d'accélération  $V_{acc}$  est de 1 ou 1.5 kV ce qui limite la pénétration des électrons incidents et donc révèle une image d'extrême surface uniquement (voir sec. 2.3.1, p. 87).

## Hydrogène pur

Les résultats de la section précédente ont montré que les traitements par plasma dans les CS IND H<sub>2</sub> pur ont la vitesse de gravure la plus élevée, attestant de forts flux d'hydrogène atomique. De plus, l'énergie des ions incidents est de 12 eV (Fig. 3.3B, p. 116), le régime d'ECAI décrit au chapitre 1 (sec. 1.5.3, p. 45) peut donc s'appliquer à nos conditions.

Une plaquette de graphite, aussi dénommée flake, est un monocristal de taille finie pouvant contenir des défauts topographiques comme des marches ou des pentes (Fig. 3.7). Une marche est une différence de hauteur abrupte ( $\theta \simeq 90^\circ$ ) au niveau de la surface de la terrasse alors qu'une pente a un angle  $\theta$  plus faible le long de cette différence de hauteur. La figure 3.8 présente l'évolution d'une plaquette de graphite d'un échantillon de GF après différents temps de traitement par plasma dans les CS, en mode IND et H<sub>2</sub> pur. Le premier cliché MEB a été pris après 5 min d'irradiation. On découvre une zone remplie de défauts topographiques représentative du reste du substrat : bords de plaquette de graphite (p. ex. flèche orange), marches (flèche grise), nanostructures alignées (flèches

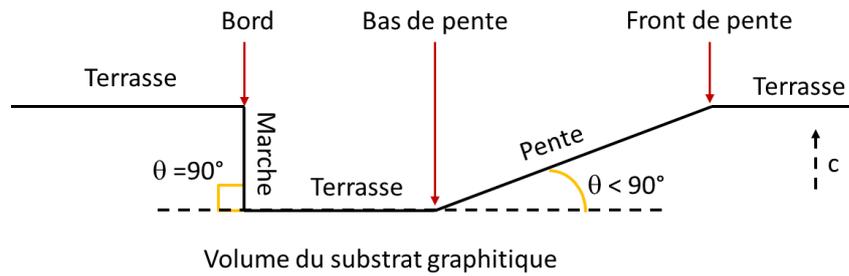


FIGURE 3.7 – Représentation schématique de la topographie d'un flake de graphite introduisant l'angle  $\theta$ . L'axe  $c$  du graphite est indiqué.

noires) et pente (flèche rouge). La figure 3.8 montre aussi deux impuretés soulignées par les encadrés blancs. L'évolution de ces structures particulières est la suivante :

- la flèche orange suit l'évolution d'un bord de flake (5 min), ce dernier se rétracte vers la droite de l'image. La flèche pointe vers la direction de déplacement du bord.

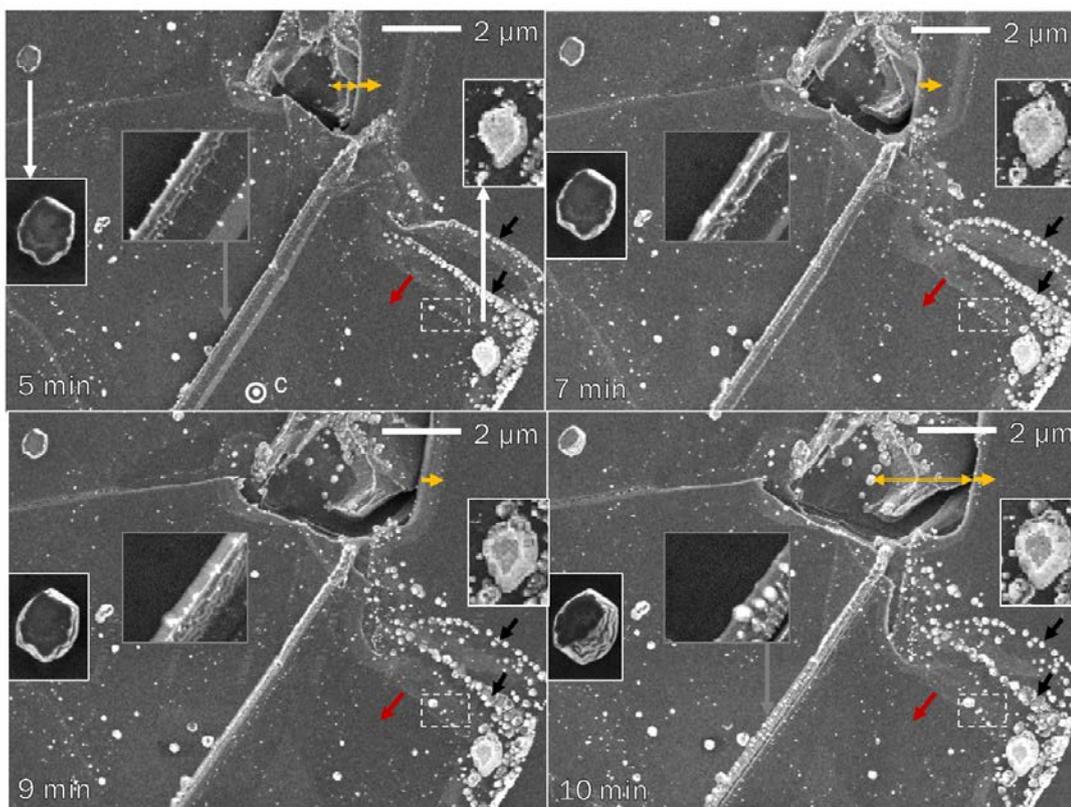


FIGURE 3.8 – Clichés MEB exposant les conséquences de la gravure sur un substrat de GF en fonction du temps de traitement total en CS IND  $H_2\% = 100$ . Les défauts topographiques (marches, bords de plaquettes) semblent se graver préférentiellement au contraire des impuretés, soulignées dans les encadrés blancs, dont la surface semble non altérée.

En seulement 5 min supplémentaire (cliché 10 min), le bord s'est déplacé d'environ  $2 \mu\text{m}$  ( $\simeq 24 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ), ce qui est considérablement plus rapide que la vitesse de gravure estimée (en épaisseur) de  $6.3 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  et indique une gravure préférentielle au niveau des bords de plans.

- Les encadrés blancs montrent des impuretés inhérentes au substrat pristine, *i.e.* non traité (p. ex.  $\text{SiO}_2$ ). Ces impuretés ont une résistance à la gravure par rapport au reste du substrat car leur surface semble relativement inchangée. On distingue également l'apparition de flancs, parfois stratifiés, sur les bords des impuretés. Ces derniers, très lumineux donc fortement anguleux ( $\alpha \gg 0$ , angle entre FE et normale à la surface, voir Fig. 2.20, p. 88), marquent une différence de hauteur entre les surfaces de l'impureté et du substrat. Ceci signifie que la surface du substrat a été gravée autour de l'impureté (qui jouerait le rôle de masque, voir sec. 1.5.2, p. 42) ou alors que, tels la *tip-growth* des nanotubes sur un catalyseur [184], une agglomération d'adatoms en dessous de l'impureté l'aurait "poussée". Cette dernière ayant un grand diamètre de l'ordre du  $\mu\text{m}$ , nous favorisons plutôt la première hypothèse.
- La flèche grise et son encadré indiquent une marche. Cette dernière s'érode de manière particulière puisqu'on observe des nanostructures alignées le long de cette dernière après 10 min de traitement par plasma.
- Les flèches noires pointent vers des nanostructures alignées. De telles structures n'ont jamais été observées sur les substrats pristine, elles se sont donc formées suite à la gravure. Leur forte luminosité témoigne de flancs très anguleux. Ces dernières semblent bien résister au flux de particules incidentes car leur taille croît légèrement avec le temps, indiquant une différence de vitesse de gravure avec le reste du substrat. Une autre hypothèse serait une croissance par agglomération d'adatoms produites par la gravure chimique. Il est possible que ces structures soient apparues, tout comme les nanostructures de l'encadré gris, suite à la gravure d'une marche.
- La base de la flèche rouge suit l'évolution de l'extrémité haute d'une pente (front de pente) de la zone. La pente se discerne du reste de la surface par sa luminosité légèrement plus importante, due à un angle  $\alpha$  plus important que le reste de la surface avec le FE du MEB (angle  $\theta > 0$ ). En prenant pour référence les quelques agglomérats indiqués par les pointillés blancs, on constate que la pente semble s'étendre ou se propager, dans le sens de la flèche. Cela signifierait que la gravure est préférentielle aussi bien au niveau des bords de flakes que des pentes, lieux où les bords de plans de graphite sont accessibles.

Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons observé deux autres zones de l'échantillon précédent (Figs. 3.9 et 3.10). Les clichés de la figure 3.9 illustrent une pente dont le

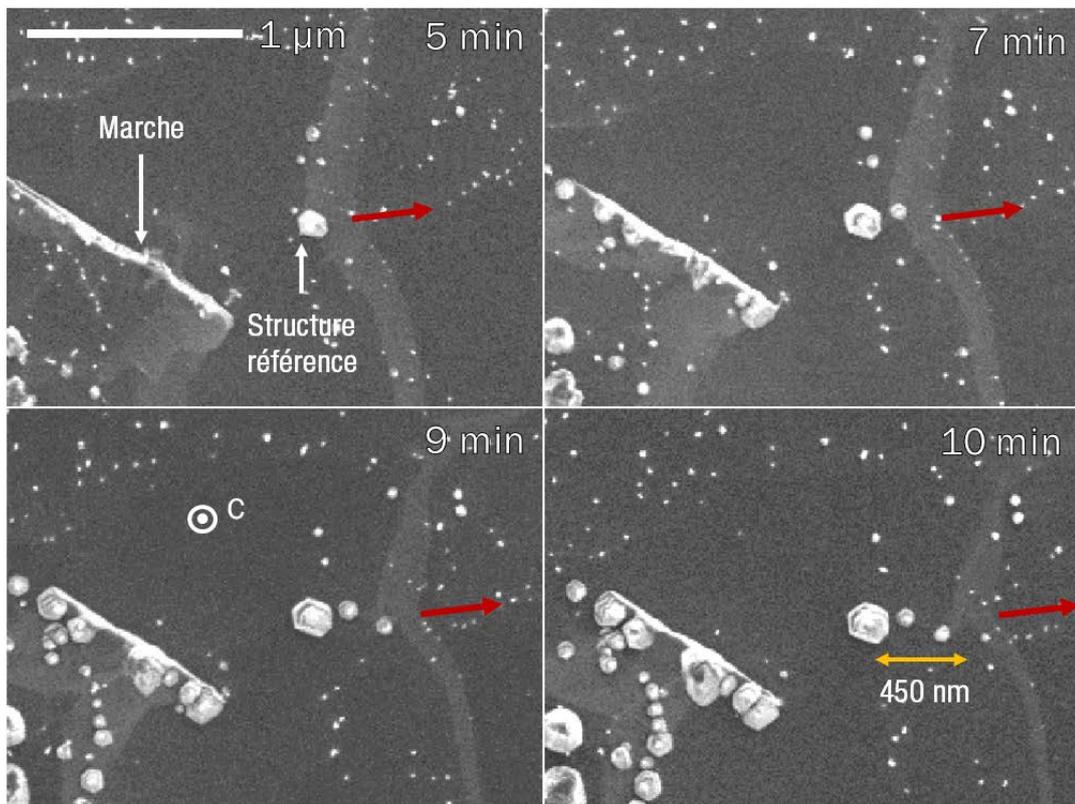


FIGURE 3.9 – Clichés MEB présentant les conséquences de la gravure sur un substrat de GF en fonction du temps de traitement total en CS IND  $H_2\% = 100$ . Les flèches indiquent le sens de propagation des pentes observées sur la surface. Échelles identiques.

sens de propagation est indiqué par des flèches rouges (base de la flèche sur le front de pente). Une structure semble résister à l'érosion et est prise comme référence pour montrer une gravure anisotrope de la pente. Il existe, au niveau de cette dernière, une vitesse de gravure parallèle à la surface  $v_{g\parallel} \simeq 5 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ . On discerne aussi une marche (5 min) qui est érodée après 5 min de traitement supplémentaire (10 min). La figure 3.10 montre mieux ce phénomène. Après 5 min, le substrat présente une forte pente (assimilable à une marche) et une structure référence. Le front de pente s'érode plus vite que le bas de pente : l'angle  $\theta$  de la pente par rapport à la surface (terrasses) diminue (7 min). Cette anisotropie révèle des défauts (ellipse blanche). La distance croissante entre la structure de référence et le bas de pente atteste d'une vitesse de gravure du bas de pente non nulle. Il en résulte qu'elle se déplace globalement vers la gauche en laissant apparaître, à la place des défauts, des structures stratifiées (9 min) qui grossissent avec le temps (résistance à l'irradiation). On note aussi que  $\theta$  diminue encore et que des nouveaux défauts apparaissent (ellipse orange) suivant la même évolution que les précédents. Sur une même structure, les strates (ou sillons) montrent une certaine dynamique en fonction du temps. Cela implique que les

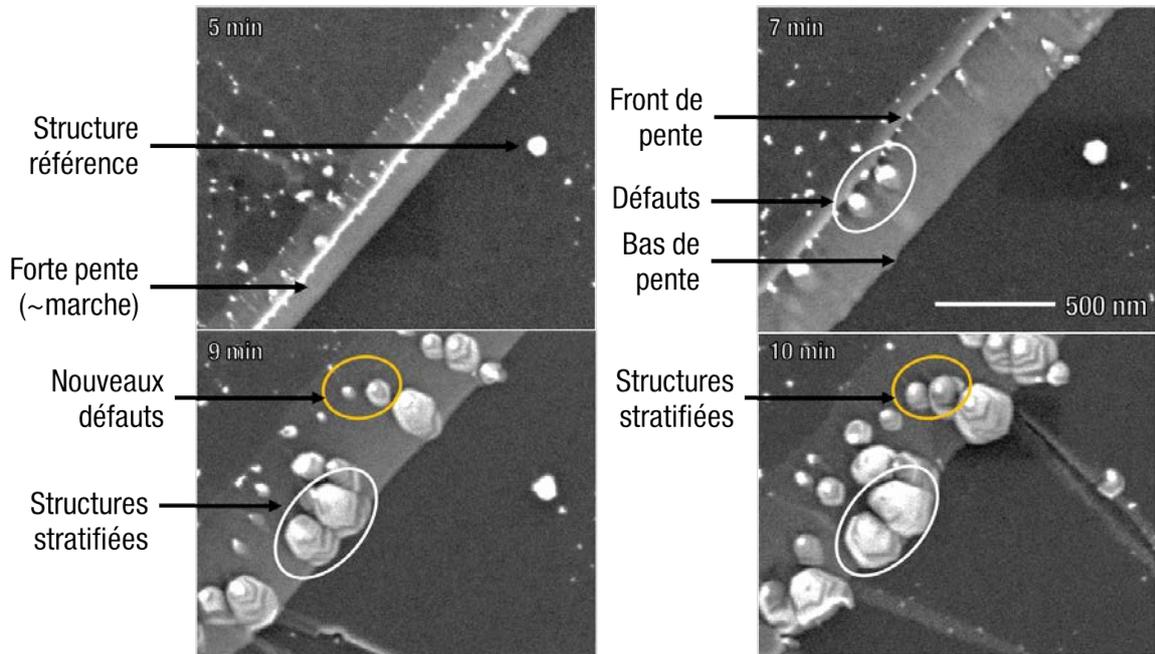


FIGURE 3.10 – Clichés MEB présentant les conséquences de la gravure sur un substrat de GF en fonction du temps de traitement total en CS IND  $H_2\% = 100$ . Les échelles sont identiques.

bords des structures se réorganisent et que, malgré une certaine résistance à l'irradiation, ces dernières sont certainement gravées. Enfin, cette formation par gravure anisotrope d'une pente semble induire une distribution en taille relative à la topographie du défaut, les plus grandes structures se situant en bas de pente.

Ceci confirme le fait que les pentes sont gravées préférentiellement et laisse à penser que les alignements de nanostructures (flèches noires, Fig. 3.8) sont bien issues de l'érosion d'une marche. La raison est certainement similaire à la gravure du bord d'une plaquette de graphite : les bords de plans non terminés (liaisons pendantes) sont facilement passivés par le flux d'hydrogène atomique. En effet, les défauts et bords sont des sites d'hydrogénation privilégiés pour le graphène [181].

Avec les analyses MEB sur les échantillons traités en CS IND  $H_2$  pur, nous avons également pu observer des poussières (Fig. 3.11). Dans la littérature, d'autres équipes rapportent l'existence de poussières sur les substrats traités sans injection d'hydrocarbures dans la phase gazeuse, à forts flux d'hydrogène ionique ou atomique ( $\simeq 10^{24} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et forte pression (50 – 100 Torr) [138, 139]. La gravure chimique mène à la formation d'hydrocarbures qui peuvent s'agglomérer en poussières et se redéposer. Nous montrerons dans le chapitre suivant qu'un tel phénomène est difficilement envisageable dans nos conditions de plus faible flux et basse pression ( $p = 10 \text{ mTorr}$ ) impliquant, par comparaison, peu d'hydrocarbures éjectés du substrat et un libre parcours moyen important (de l'ordre du

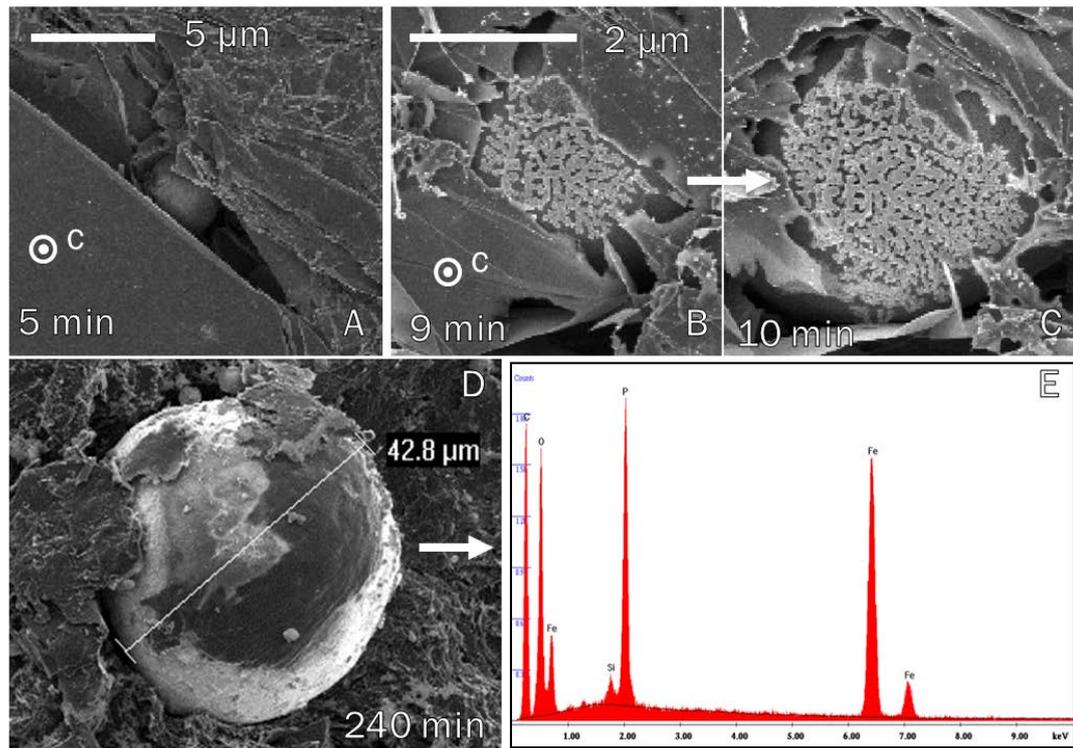


FIGURE 3.11 – Clichés MEB et EDS montrant des poussières sur un substrat de GF en CS IND  $H_2\% = 100$ . (A,B,C) Poussières initialement présentes dans l'échantillon. (D,E) Poussière retrouvée après 4 h de traitement et son spectre EDS associé pris à  $V_{acc} = 20$  kV.

cm). De plus, nous observons sur la plupart de nos substrats des poussières incluses dans l'échantillon et ayant des diamètres de plusieurs micromètres après seulement quelques minutes de traitement (Fig. 3.11ABC). Ces poussières retrouvées sont constituées d'impuretés intrinsèques à l'échantillon pristine (fer, phosphore, silicium, *etc.*; Fig. 3.11DE). De plus, aucune poussière n'a été retrouvée lors des traitements par plasma effectués sur les substrats de HOPG. Ces dernières sont donc bien spécifiques et inhérentes aux substrats de GF (procédé de fabrication).

En plasma d'hydrogène pur, le GF subit des flux d'atomes d'hydrogène et d'ions hydrogène de faible énergie ( $\simeq 12$  eV). Il en résulte une vitesse de gravure importante :  $v_g = 6.3 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ . Cette érosion du substrat est relativement inhomogène car plus efficace au niveau des sites d'hydrogénation préférentiels, *i.e.* les défauts topographiques (bords de flakes, marches et pentes) où une vitesse de gravure parallèle au substrat  $v_{g\parallel}$  existe. L'érosion est aussi apparemment plus faible sur les impuretés et nanostructures, probablement dû à leur résistance à la gravure. Des poussières ont été observées mais elles sont attribuées non pas à un phénomène de redépôt mais à une pollution intrinsèque des

échantillons de GF. Elles ne sont donc pas d'intérêt pour notre étude.

### Argon pur

Les phénomènes gouvernant la gravure en argon pur sont, *a priori*, moins complexes car sans espèces réactives. Comme nous l'avons montré précédemment, l'énergie des ions incidents est un paramètre fondamental et, en mode HEL+TG, une énergie  $E_{ion} = 25$  eV est largement inférieure au seuil de pulvérisation du graphite qui se situe à  $E_{pulv} = 56$  eV [185]. Le régime de gravure est donc l'I3D, décrit sec. 1.5.2, p. 43.

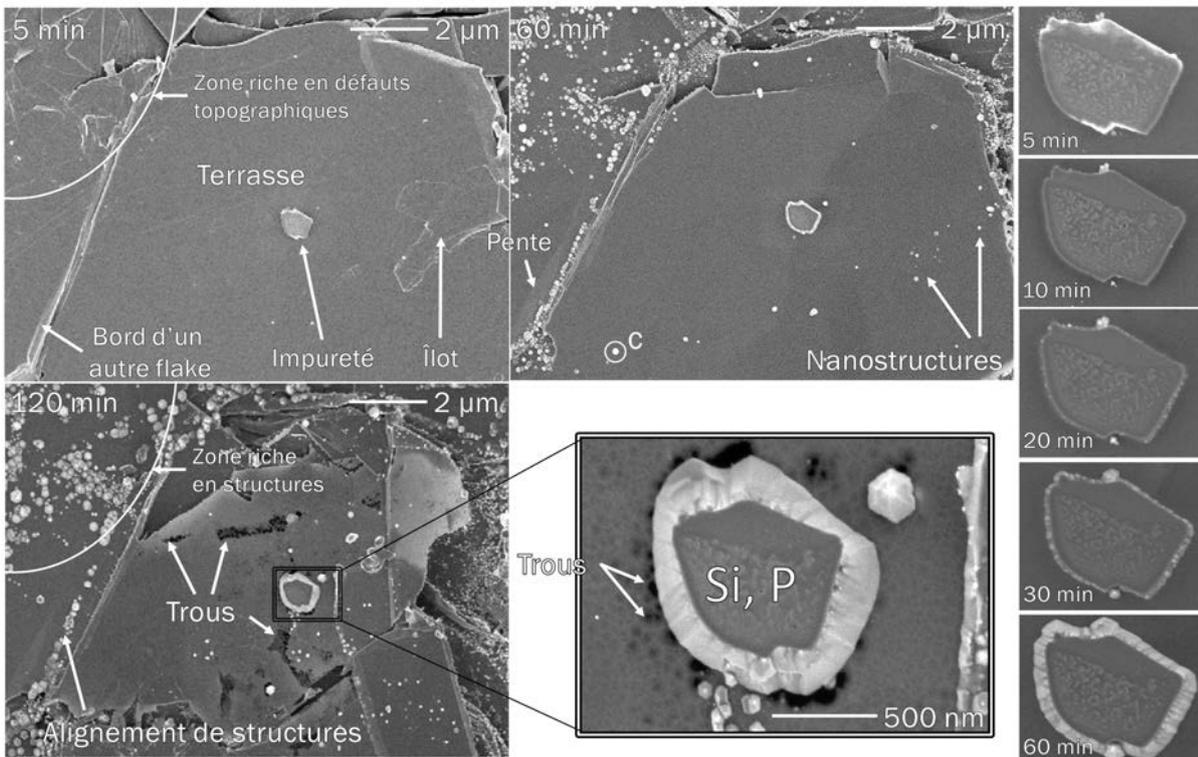


FIGURE 3.12 – Clichés MEB présentant les conséquences de la gravure sur un substrat de GF en fonction du temps de traitement total. Les défauts topographiques (marches, bords de plaquettes de graphite) semblent se graver préférentiellement au contraire de l'impureté, agrandie à droite, dont la surface semble non altérée.

La figure Fig. 3.12 présente, à travers une série de clichés MEB, l'évolution de l'état de surface d'une plaquette de graphite en fonction du temps de traitement par plasma en CS HEL+TG  $H_2\% = 0$ . On y distingue un large flake dont la topographie est en majeure partie plane, c'est-à-dire une terrasse. Le flake contient quelques défauts comme une impureté micrométrique et un îlot. Ce dernier s'apparente à un plateau graphitique séparé de la terrasse par des marches. Le bord d'un autre flake et une zone contenant de nombreux défauts topographiques sont indiqués. Après 60 minutes, l'îlot a été complètement

gravé et seules quelques nanostructures subsistent. On observe des flancs sur les bords de l'impureté qui apparaît comme peu affectée par la gravure. En effet, nous pouvons voir sur les photos de droite de la Fig. 3.12 que sa surface reste relativement inchangée. Le bord de flake (à gauche) est gravé de façon inhomogène ce qui forme une pente. Après 120 min, les bords de la terrasse ont été préférentiellement érodés et des trous sont apparus sur le flake. Ces derniers indiquent qu'une large épaisseur du flake a été gravée, donc selon l'axe  $c$ . Ceci signifie bien que l'entière surface du substrat est affectée par l'I3D. Tout comme en traitement par plasma d'hydrogène, les flancs en périphérie de l'impureté ont encore augmenté en taille et leur clarté témoigne d'un angle  $\alpha$  important. La gravure du bord de l'autre flake (gauche) conduit finalement à un alignement de structures. De même, la zone riche en défauts topographiques révèle maintenant une forte densité de structures.

En I3D, les bords d'une plaquette de graphite sont gravés préférentiellement et conduisent parfois à la formation de structures. Le même phénomène est observé en ECAI (Figs. 3.8 et 3.9). Nous avons représenté schématiquement un tel phénomène figure 3.13. Au niveau d'une marche ou d'un bord de flake, les plans graphitiques sont terminés par des groupes OH ou COOH [186]. Le chauffage à 650°C permet de les désorber sans pour autant former des boucles liant les plans, désormais non terminés. Pendant le traitement par plasma, et après avoir été éjecté de la matrice graphitique, un atome de bord ne protège potentiellement plus celui ou ceux situés au niveau du plan inférieur. Progressivement, une pente se forme, relatant de la plus grande efficacité de la gravure en bord de plans. Ensuite, le bas de pente peut être érodé et une gravure parallèle à la surface apparaît. Un processus analogue existe en ECAI.

Bien que les vitesses de gravure soient très différentes, les modifications de surface observées entre I3D (Ar pur, mode HEL+TG) et ECAI (H<sub>2</sub> pur, mode IND) sont, dans notre cas, très similaires. Quel que soit le gaz utilisé, certaines impuretés semblent très résistantes à la gravure et mènent à une différence de hauteur avec le reste du substrat (effet masque) qui se traduit par l'apparition de flancs anguleux. La seule différence réside dans le fait qu'aucune stratification de ces flancs n'a été observée en argon pur. De plus, les défauts (îlots, marches, bords de plaquettes de graphite) sont gravés préférentiellement (i.e. plus vite que le reste du substrat). Ils engendrent la création de pentes dont la gravure est anisotrope (gravure en épaisseur mais aussi parallèle à la surface). Ces défauts semblent être, dans les deux conditions étudiées, à l'origine de la formation des nanostructures qui sont le cœur de notre étude.

### 3.3.2 Hydrogène pur : cônes graphitiques à hélices

La section précédente nous a permis d'observer les modifications engendrées par la gravure chimique et l'I3D sur les substrats très inhomogènes que sont le GF. Nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement aux nanostructures obtenues en  $H_2$  pur (Figs. 3.8 à 3.10) après gravure des marches. La reproductibilité expérimentale de la synthèse de ces structures et leur abondance nous a permis de faire de nombreuses caractérisations par microscopies électroniques à balayage et en transmission. Il faut en effet une certaine densité de structures pour espérer en apercevoir au MEB avec l'axe  $c$  du substrat perpendiculaire au FE ou pour en récolter sur les grilles de MET.

#### Morphologie

Les structures observées après 4 h de traitement par plasma d'hydrogène pur en CS IND sont montrées Fig. 3.14. Les clichés MEB suivant deux orientations différentes font apparaître des cônes parcourus par des sillons formant une hélice, similaires aux strates des Figs. 3.8 et 3.10. On distingue régulièrement une base de forme hexagonale (flèches blanches et pointillés noirs). Les cônes varient de 50 nm à plus d'un  $\mu\text{m}$  de diamètre. De façon générale, plus la taille est importante et plus le nombre de sillons est élevé. L'angle d'apex (sommet) des structures est dépendant de ce nombre, ainsi il peut varier grandement entre  $40^\circ$  et  $80^\circ$  avec une moyenne proche de  $55^\circ$ . Il est difficile d'estimer la densité globale des cônes sur le substrat. On les voit principalement sur les bords de plaquettes de graphitiques et le long de marches (Fig. 3.15AB), avec une distribution en taille caractéristique (plus grands diamètres en bas de pente, Fig. 3.15B), mais parfois aussi sur

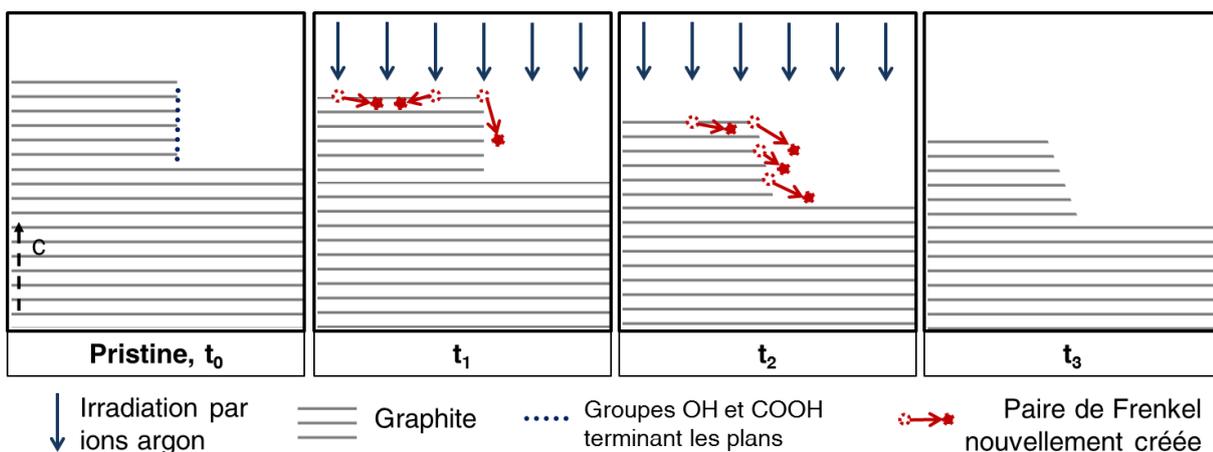


FIGURE 3.13 – Schéma de la transformation d'une marche de l'échantillon pristine ( $t_0$ ) en pente par I3D ( $T_d < T_{trans} < T_{puly}$ ). Son évolution est représentée aux temps de traitement par plasma  $t_1$ ,  $t_2$  et  $t_3$ .

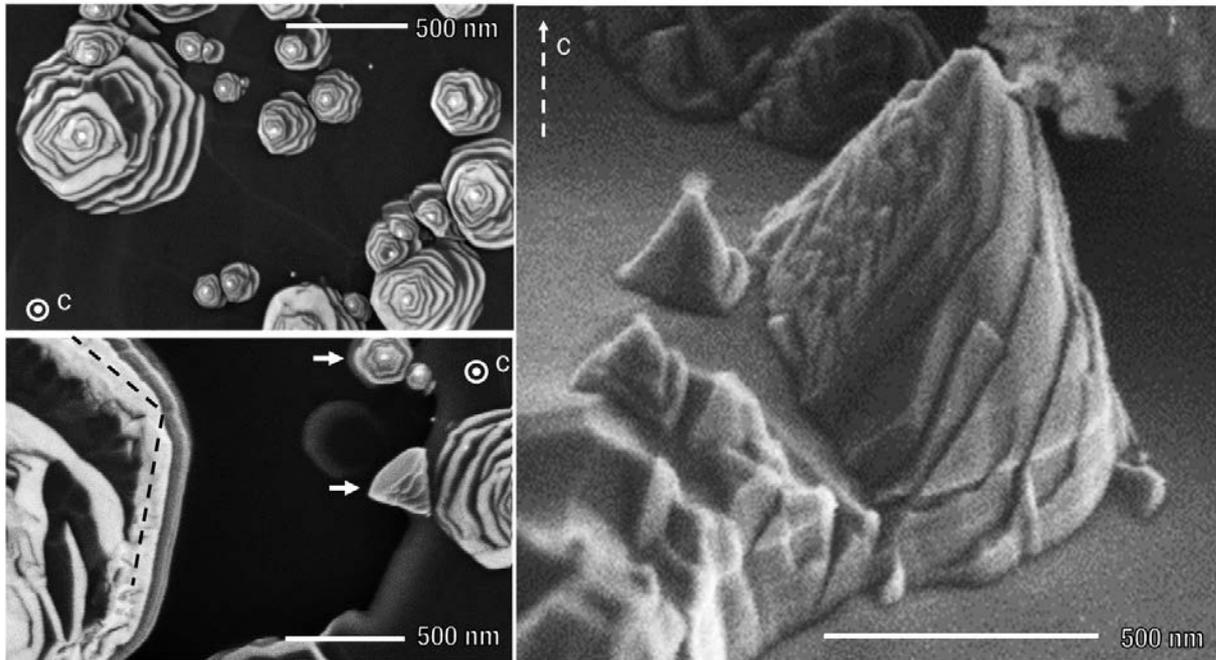


FIGURE 3.14 – Clichés MEB des structures obtenues en CS IND H<sub>2</sub> pur. Observation avec le FE parallèle à l'axe  $c$  (gauche) et perpendiculaire à ce dernier (droite). Les cônes ont souvent une base hexagonale (flèche blanches, pointillés noirs).  $V_{acc} = 1.5$  kV.

les terrasses (Fig. 3.15AC). Les zones de l'échantillon de forte mosaïcité, *i.e.* fortement polycristalline sans cohérence d'orientation, ne présentent pas de cônes (Fig. 3.15D). De plus, on peut remarquer, Fig. 3.15C, que la proche périphérie des cônes est plus érodée que le substrat menant même à des trous dans le flake (encadré). Cela peut s'expliquer par le phénomène de trenching [187], rencontré dans les procédés de gravure par irradiation ionique, dans notre cas l'érosion chimique assistée par irradiation ionique (ECAI). Comme l'illustre la figure 3.16 issue de [188], sur une paroi verticale ( $\theta = 90^\circ$ ) ou une pente ( $\theta < 90^\circ$ ), les ions ont une grande probabilité d'être réfléchis vers la base de la paroi (focalisation du faisceau d'ions) en conservant la majeure partie de leur énergie ce qui induit une augmentation locale de la gravure. Un phénomène analogue, même s'il n'a jamais été démontré dans la littérature, peut être envisagé également pour les radicaux H (les coefficients de réflexion pour des atomes H thermiques sont élevés [181]). De plus, cette orientation parallèle à l'axe  $c$  du graphite ne nous permet pas d'observer directement la gravure selon l'épaisseur du substrat. Cependant, nous savons que l'on grave, en moyenne et en épaisseur, 6.3  $\mu\text{m}$  par heure (prouvé par la profilométrie) et les trous que l'on voit figure 3.15C attestent de la gravure du graphite selon l'axe  $c$ . Concernant la base à tendance hexagonale, elle se distingue mieux avec les structures formées sur les terrasses que sur les pentes et il est possible de trouver une orientation cohérente entre

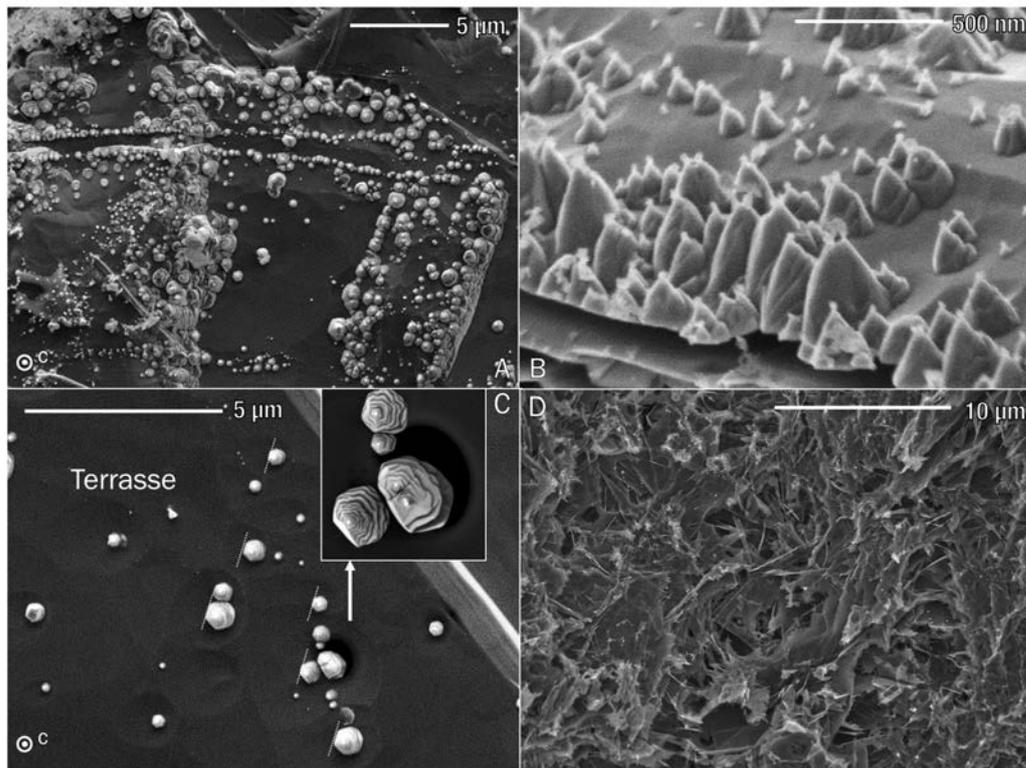


FIGURE 3.15 – Images MEB de la surface de substrats traités en CS IND H<sub>2</sub> pur. (A) Fortes densités de cônes sur les marches et bords de plaquettes de graphite. (B) Distribution en taille caractéristique en bordure de flake, orientation perpendiculaire à *c*. (C) Phénomène de trenching observé à la base des cônes créant parfois des trous dans le substrat (encadré). Les pointillés soulignent la cohérence d'orientation entre les cônes sur une même plaquette de graphite. (D) Large zone de haute mosaïcité.  $V_{acc} = 3$  kV pour (A), (C) et (D).  $V_{acc} = 1.5$  kV pour (B) et l'encadré de (C).

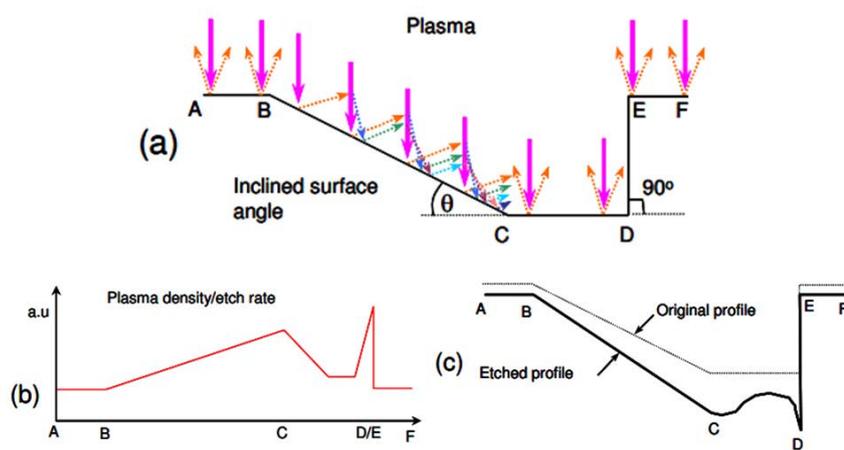


FIGURE 3.16 – Illustration du phénomène de trenching [188].

les cônes (pointillés blancs). Un tel phénomène, souvent appelé épitaxie dans les procédés de dépôt, est caractéristique d'une structure cristalline. Par ailleurs, nous avons remarqué que l'orientation des hexagones dépend du flake sur lequel ils se situent.

Nous avons ensuite cherché à étudier l'influence du substrat en réalisant des expériences sur HOPG. Le HOPG est un substrat de graphite avec très peu de défauts topographiques et d'impuretés. La topographie de l'échantillon après traitement dans les CS IND H<sub>2</sub> pur est montrée figure 3.17. Des structures s'apparentant aux cônes ont été observées le long d'une pente (délimitée par des pointillés sur la Fig. 3.17A) sur un bord de plaque. Le HOPG pristine n'est pas organisé en flakes et ce bord a été créé artificiellement par le "F" servant d'origine au repérage des zones (cf. sec. 3.3.1, p. 123). Ces structures sont nettement moins définies mais montrent bien des strates le long de leurs flancs. Leur base n'est en revanche pas du tout hexagonale ce qui peut être lié à la formation des cônes dans les pentes uniquement (et non sur les terrasses).

Les figures 3.17CD présentent l'évolution de la topographie de surface après 240 et

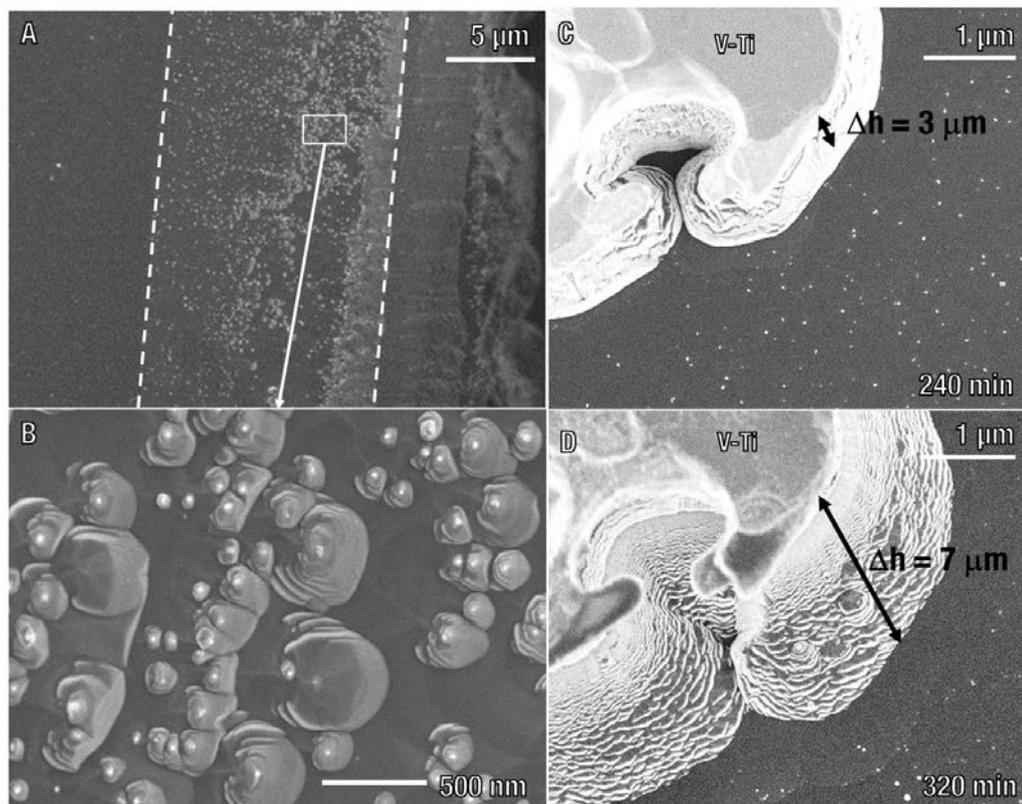


FIGURE 3.17 – Clichés MEB de l'état de surface d'un échantillon de HOPG après traitement dans les CS IND. (A) et (B) présentent des structures similaires aux cônes retrouvées exclusivement en périphérie des bords de plaquettes. Les pointillés marquent les bas et front de pente. (C) et (D) exposent l'évolution du substrat aux alentours d'une impureté macrométrique.  $V_{acc} = 1.5$  kV.

320 min de traitement aux alentours d'une impureté de vanadium-titane d'une dizaine de micromètres de diamètre. Nous avons évoqué l'existence de telles impuretés dans le substrat pristine dans le chapitre 2 (sec. 2.3.1, p. 94). L'agglomérat de V-Ti montre une différence de hauteur entre sa surface et celle du substrat, caractérisée par des flancs stratifiés. En focalisant sur la surface de l'impureté ou sur le substrat, il est possible d'estimer la différence de hauteur  $\Delta h$ , au  $\mu\text{m}$  près. À  $t_{pl} = 240$  min,  $\Delta h \simeq 3 \mu\text{m}$  alors qu'à  $t_{pl} = 320$  min,  $\Delta h \simeq 7 \mu\text{m}$ . Ces  $4 \mu\text{m}$  de différence peuvent être corrélés à la vitesse de gravure ( $3.5 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  sur HOPG) qui, en 80 min, engendre une épaisseur moyenne gravée de  $4.7 \mu\text{m}$ . Cela confirme encore la résistance de l'impureté et son effet de masque.

Les traitements par plasma d'hydrogène en CS IND sur GF ont montré l'apparition de structures particulières qui possèdent une orientation cohérente avec le flake sur lequel elles se situent. Une telle propriété, combinée à la morphologie hexagonale, pourrait indiquer un caractère cristallin, malgré la présence aléatoire de sillons sur le flanc des cônes. Pour le vérifier, nous nous sommes focalisés ensuite sur l'analyse de la structure interne des cônes par microscopie électronique en transmission.

### Observations par MET : informations cristallographiques

La microscopie électronique en transmission (MET), décrite au chapitre 2 (sec. 2.3.2, p. 95), permet d'utiliser des techniques d'imagerie (p. ex. en contraste de diffraction, en contraste de phase) mais aussi de diffraction électronique afin de caractériser les paramètres cristallins des structures.

Pour observer les cônes par MET, il est nécessaire de les transférer sur une grille adéquate, de préférence à trou, pour éviter d'imager une contribution du film de carbone amorphe de la grille. Le transfert se fait par simple grattage de la surface du substrat à l'aide d'une pointe diamant puis par application et frottement de la grille sur les zones grattées. Il convient généralement de gratter les zones réfléchissantes sous la lumière du microscope optique. En effet, les cônes sont en majorité sur des zones possédant de larges plaquettes graphitiques et, contrairement aux zones à forte mosaïcité (Fig. 3.15D), les terrasses réfléchissent significativement la lumière. De plus, un repérage préalable par MEB des zones denses en structures sur un substrat marqué permet d'augmenter le rendement du processus qui est généralement assez faible.

Les structures ont donc été analysées par MET conventionnel en imagerie et diffraction électronique en aire sélectionnée (DEAS). La figure 3.18A présente un "champ" de cônes en axe de zone  $[001]$  à  $V_{acc} = 200$  kV sur un film de carbone amorphe. On observe la base quasi-hexagonale ainsi que la stratification des flancs par les sillons. La figure expose aussi la DEAS d'un des cônes. La figure de diffraction est unique, signifiant que le cône

est un monocristal. Les distances interréticulaires extraites sont  $d_{100} = 0.214$  nm et  $d_{110} = 0.123$  nm, et sont similaires aux valeurs théoriques du graphite- $2H$  :  $d_{100,th} = 0.2127$  nm et  $d_{110,th} = 0.1228$  nm [174]. On remarque que la figure de diffraction n'est pas parfaitement

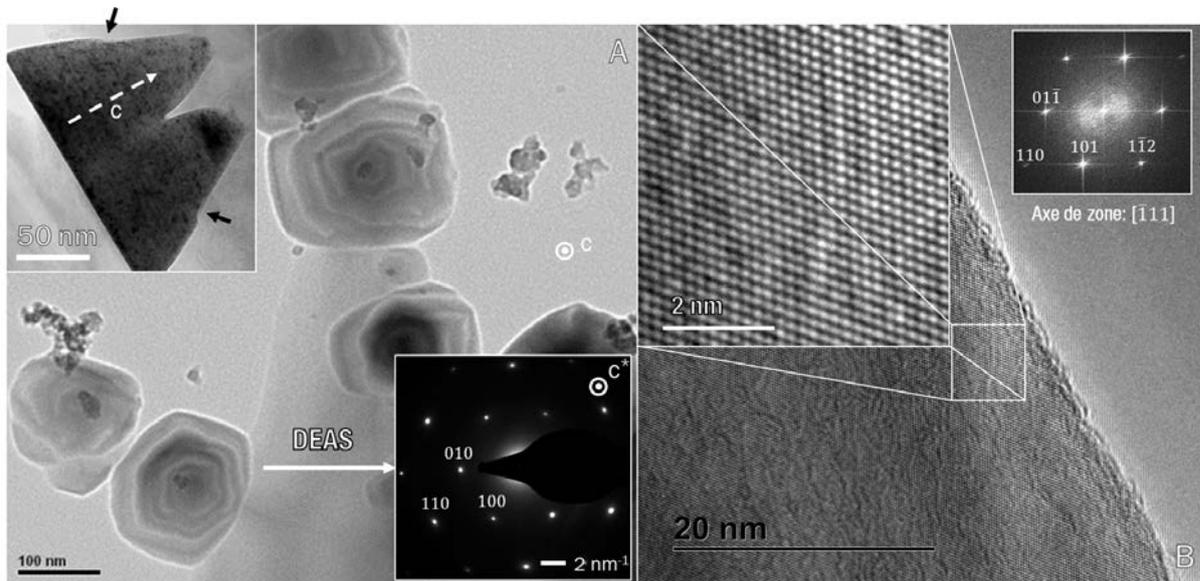


FIGURE 3.18 – Analyse par microscopie en transmission des cônes de graphite à hélices. (A) Image en contraste de diffraction et diffraction électronique en aire sélectionnée (DEAS) en axe de zone [001]. L'encadré montre deux cônes selon l'axe de zone [010] où les flèches noires pointent vers des sillons.  $V_{acc} = 200$  kV. (B) Image HRMET en contraste de phase du flanc d'un cône en axe de zone  $[\bar{1}11]$  et sa transformée de Fourier rapide associée.  $V_{acc} = 80$  kV.

symétrique (intensité des taches), ce qui signifie que le cristal n'est pas tout à fait en axe de zone. De plus, à 200 kV, les électrons transfèrent une énergie importante (43 eV, voir éq. 2.36, p. 101) à la matrice graphitique et le cône ne peut pas être irradié trop longtemps sous peine de l'amorphiser et d'augmenter la taille des tâches de diffraction [189]. La loi de Scherrer découle de cette propriété (voir chap. 2, sec. 2.3.2, p. 99). Ce résultat est très important car il prouve que les cônes sont des monocristaux dont l'empilement des plans graphitiques est selon l'axe du cristal. Les cônes partagent donc le même axe  $c$  que le substrat, indiquant une probable continuité dans les empilements graphitiques entre les deux. L'encadré de la Fig. 3.18A permet de voir les sillons (flèches noires) selon une orientation proche de l'axe de zone [010]. La DEAS dans une telle orientation autorise la détermination des distances interplanaires  $d_{002}$  pour caractériser entièrement le graphite. Cependant, la recherche de l'axe de zone est chronophage et, à 200 kV, l'amorphisation de la structure empêche rapidement l'obtention d'une valeur correcte et juste. Devant le faible nombre de cônes transférés sur les grilles, l'utilisation d'un MET haute résolution (HRMET) s'est révélée préférable afin de limiter l'amorphisation et déduire  $d_{002}$  à partir d'un axe de zone différent de [001].

La micrographie de la figure 3.18B a été prise sur le HRMET corrigé JEOL JEM-ARM200F de l'Institut Jean Lamour. Les différentes corrections de ce HRMET lui permettent d'imager les interférences entre faisceau incident (000) et faisceaux diffractés, même à 80 kV, où l'énergie maximale transférable par électron incident est inférieure à 16 eV (éq. 2.36, p. 101), évitant donc l'amorphisation des cristaux. Cette figure montre le flanc d'un cône en axe de zone  $[\bar{1}11]$ . L'encadré en haut à gauche est un agrandissement où il est possible d'observer la figure d'interférence, image du réseau cristallin diffractant le faisceau. Cette figure prouve que le réseau cristallin est hautement ordonné (avec très peu de défauts) et sa transformée de Fourier rapide (FFT) révèle la périodicité spatiale à travers le réseau réciproque. Cette figure équivaut à une figure de diffraction. Ainsi, il est possible, à partir de la FFT, de déterminer l'axe de zone et les distances interréticulaires des plans responsables de la diffraction du faisceau électronique (FE). Les résultats obtenus sont  $d_{101} = 0.201$  nm,  $d_{1\bar{1}2} = 0.180$  nm et  $d_{110} = 0.123$  nm. Ils sont très proches des valeurs théoriques  $d_{101,th} = 0.2027$  nm et  $d_{1\bar{1}2} = 0.1795$  nm [174]. Cela confirme la très haute pureté du graphite car de telles valeurs impliquent une distance interplanaire entre plans basaux (002) proche de la valeur théorique du graphite-2H  $d_{002} = 0.3354$  nm. Les cônes sont donc des cristaux de graphite hautement orienté et seront dénommés cônes de graphite à hélices (CGH).

La figure 3.19 propose d'autres clichés HRMET de CGH en suspension au dessus d'une grille à trous. Les images (A) et (B) présentent plusieurs cristaux observés selon l'axe de zone [010], empilés les uns sur les autres. L'axe d'empilement est similaire à l'axe de zone et nous constatons des différences de contraste dues à l'épaisseur. Le cliché haute résolution (B) permet d'identifier les plans de graphène (002) et leur organisation sur le flanc d'un des CGH. Les pointillés de la figure délimitent le volume du cristal, très ordonné ( $d_{002} \simeq 0.34$  nm), de sa surface qui semble relativement amorphisée (plans ondulés, haute mosaïcité), sur une distance entre 0.5 et 2.5 nm de la surface. Cette épaisseur, fortement désordonnée par rapport au reste du cristal, semble correspondre à la profondeur de pénétration des procédés d'hydrogénation en plasma d' $H_2$  (1 – 2 nm). De plus, en dehors des zones amorphisées, des boucles lient certains plans consécutifs deux à deux (flèches blanches). Nous l'avons évoqué chapitre 1 (sec. 1.4.1, p. 26), de telles boucles s'apparentent à des demi-nanotubes simple paroi (ou demi-fullerènes) et se retrouvent souvent en traitant thermiquement les nanofibres de carbone sous atmosphère neutre [178, 190]. La contribution de ces défauts (zone amorphisées et boucles) est visible sur la FFT de la zone. Les taches de diffraction sont épaisses et un halo amorphe se distingue autour du FE (000).

Les images (C) et (D) de la figure 3.19 détaillent un CGH sous une autre orientation : l'axe de zone [001]. Les facettes du cône de (C) rappellent les dégâts occasionnés par une

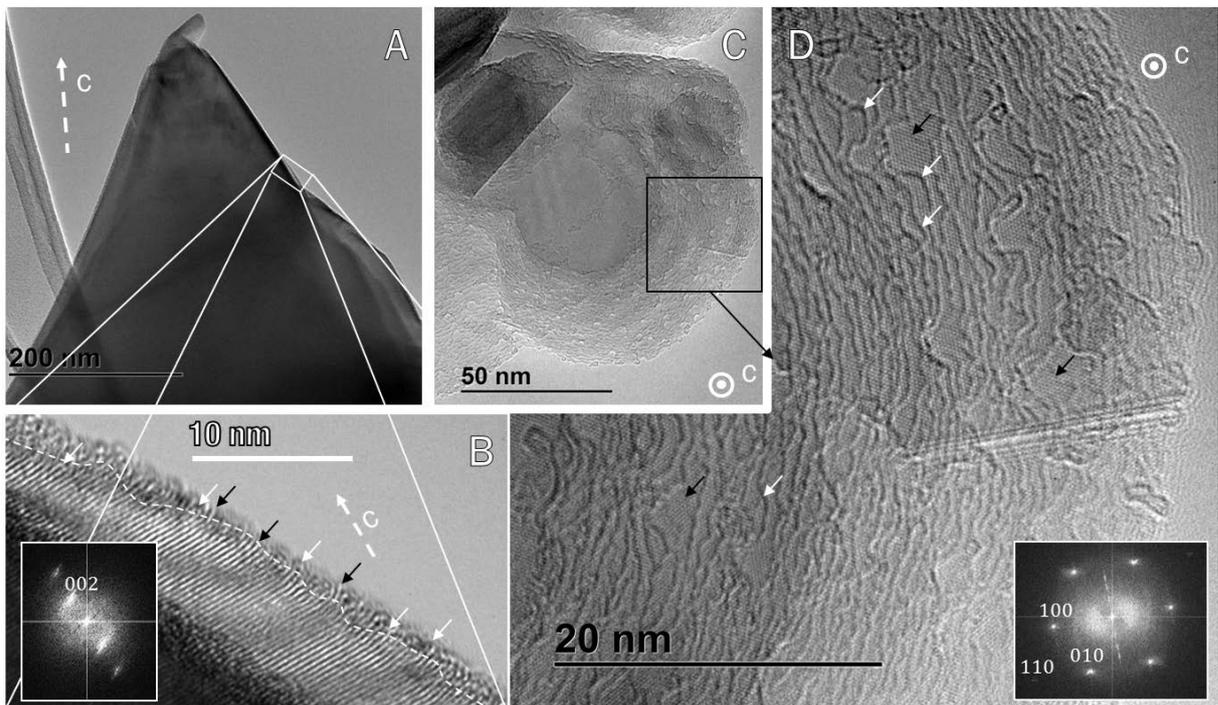


FIGURE 3.19 – Imagerie HRMET en contraste de diffraction et de phase des CGH selon deux orientations différentes : (A,B) axe de zone [010] et (C,D) [001]. Les clichés HR sont accompagnés de leur FFT respective. Les flèches blanches pointent vers des boucles liant des plans de graphène consécutifs alors que les noires indiquent des plans simples. Les pointillés soulignent la différence d'agencement atomique entre le volume et la surface du cristal.  $V_{acc} = 80$  kV.

irradiation prolongée sous FE à 200 kV (voir chapitre 2, sec. 2.3.2, p. 96). Ceci ne peut être causé par l'irradiation à  $V_{acc} = 80$  kV et corrobore l'amorphisation de la surface vue sur (B). À plus fort grandissement (D), la facette se révèle être constituée de nombreuses marches présentant divers contrastes. Huang *et al.* [190] ont étudié sur les bords de bicouches de graphène et montré une différence de contraste, similaire à nos clichés, entre plans non terminés et plans bouclés. Ainsi, il semblerait que les marches à fort contraste (flèches blanches) correspondent aux boucles observées image (B). Les marches de faible contraste (flèches noires) seraient des plans non bouclés, par exemple passivés par des radicaux hydrogène. L'incidence de boucles terminant les plans de bord sur la surface semble étonnante en plasma d'hydrogène où l'on s'attend à passiver les liaisons pendantes par des H [9]. Leur forte densité semble indiquer qu'elles possèdent une certaine résistance à la gravure chimique. Nous reviendrons sur ces boucles dans le chapitre suivant car ces dernières tiennent probablement un rôle important dans la formation de telles structures.

Les analyses par HRMET ont donc montré que les structures carbonées sont des cônes graphitiques à hélices et, plus précisément, des monocristaux de graphite de haute pureté (paramètres de la maille du graphite- $2Hq$ ) dont la surface est amorphisée sur

les deux premiers nanomètres, certainement due à l'hydrogénation. En dehors des zones amorphisées, des boucles relient deux à deux certains plans basaux de graphite. Il semble nécessaire d'approfondir les résultats obtenus en MET afin de trouver des indices aidant à mieux comprendre la formation des CGH.

### 3.3.3 Hydrogène-argon : transition de cônes à hélices ( $H_2$ à pyramides hexagonales (Ar) de graphite

L'étude de la vitesse de gravure en fonction de la proportion  $H_2\%$  dans le mélange (Fig. 3.6) a nécessité de nombreuses expériences de traitement par plasma. Les substrats traités ont été analysés par MEB afin d'observer l'effet du mélange gazeux sur la topographie des échantillons de GF.

L'aspect des substrats traités en CS en fonction du mélange gazeux et du mode de couplage est montré figures 3.20 et 3.21. On peut classer les résultats de la topographie des substrats en fonction du mélange en quatre parties :

- pour  $H_2\% \geq 25$  en HEL+TG et  $H_2\% \geq 50$  en IND (encadrés rouges), les clichés montrent des CGH sur les terrasses et en plus forte densité en bordure de flakes. Ils possèdent une morphologie très similaire à celle observée jusqu'alors (Figs. 3.14 et 3.15).
- Pour  $H_2\% = 10$  en HEL+TG et  $H_2\% = 25$  en IND (encadrés jaunes), l'analyse des substrats révèle une transition. Les structures sont plus rares et uniquement en bord de flake avec une distribution en taille dépendant de la pente, comme observé précédemment figures 3.9, 3.10 et 3.15. La morphologie tend maintenant vers des arêtes hexagonale mais reste similaire aux CGH.
- De  $H_2\% = 2 - 4$  en HEL+TG et  $H_2\% = 2 - 10$  en IND (encadrés bleus et noirs), les CGH sont extrêmement rares (presque inexistantes aux faibles proportions de  $H_2$  en IND, encadrés noirs) et uniquement formés le long des pentes en bordure de plaquettes. Les morphologies sont devenues très géométriques : les cônes s'apparentent à des pyramides à base hexagonale dont les arêtes sont nettement visibles. Des sillons existent encore en surface, donnant un aspect de pyramides à degrés, certainement liés aux quelques pourcents d'hydrogène dans le mélange gazeux.
- En argon pur (encadrés oranges), on a à nouveau de fortes densités de structures, sur les terrasses et les bords des plaquettes de graphite. En IND ( $E_{ion} = 12$  eV), on observe une forte rugosité (nanopointes). En HEL+TG ( $E_{ion} = 25$  eV), l'irradiation plus efficace semble graver ces nanopointes car la surface est lisse. Enfin, en argon pur, les sillons ont totalement disparu et les pyramides ont une base hexagonale et des arêtes parfaitement définies.

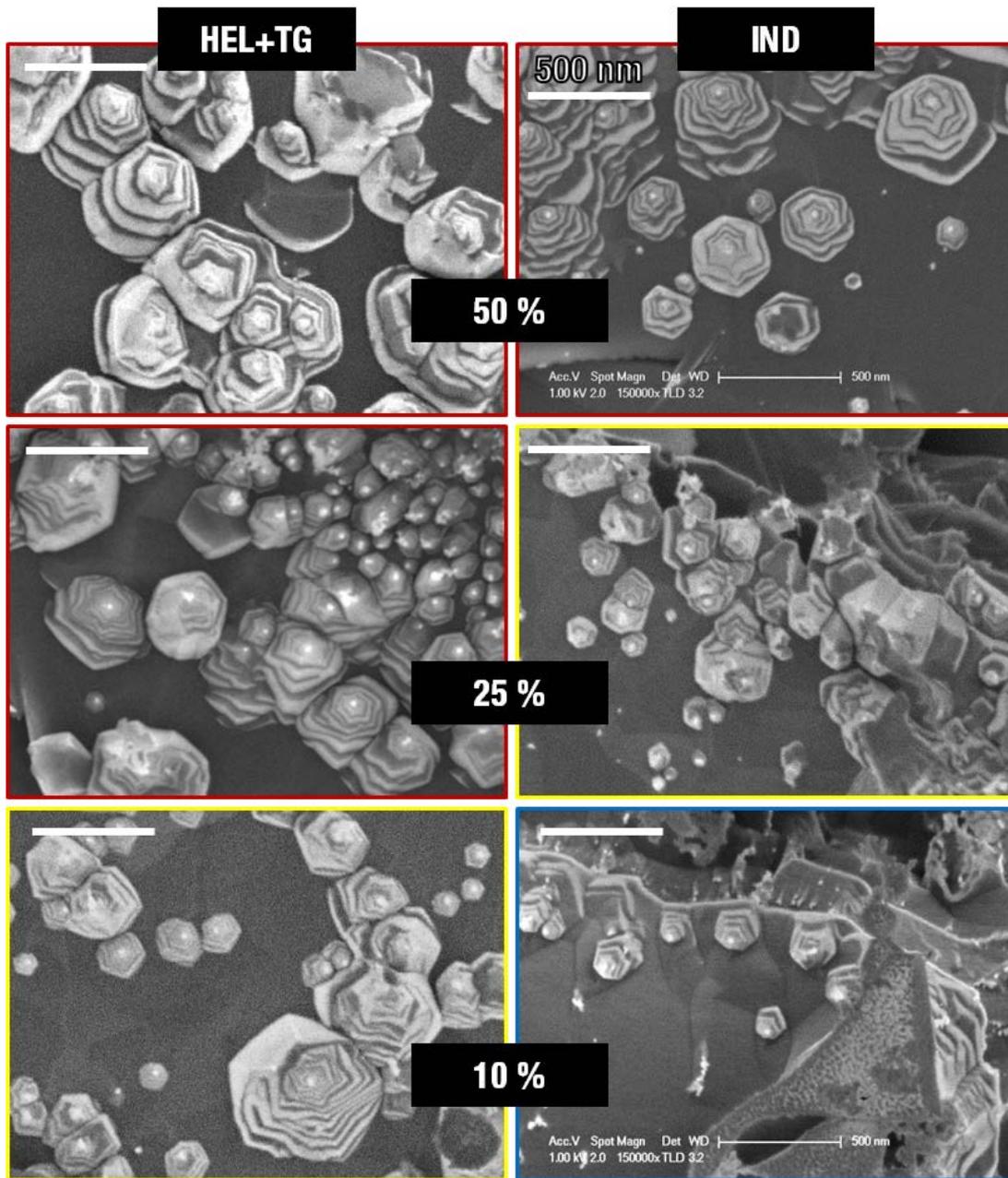


FIGURE 3.20 – Micrographies des CGH sur substrats de GF après  $t_{pl} = 4$  h de traitement en CS en fonction du mode de couplage et du mélange gazeux. Les échelles sont identiques. L'axe  $c$  (non représenté) est parallèle au FE.  $V_{acc} = 1$  kV sauf pour HEL+TG H<sub>2</sub>% = 25 où  $V_{acc} = 3$  kV.

Les résultats montrent clairement que l'ajout d'hydrogène dans le mélange gazeux apporte un désordre en surface (amorphisation), caractérisé par des sillons qui donnent aux structures un aspect stratifié (hélices). Un autre point important est la rareté des cônes et pyramides à faible pourcentage d'hydrogène.

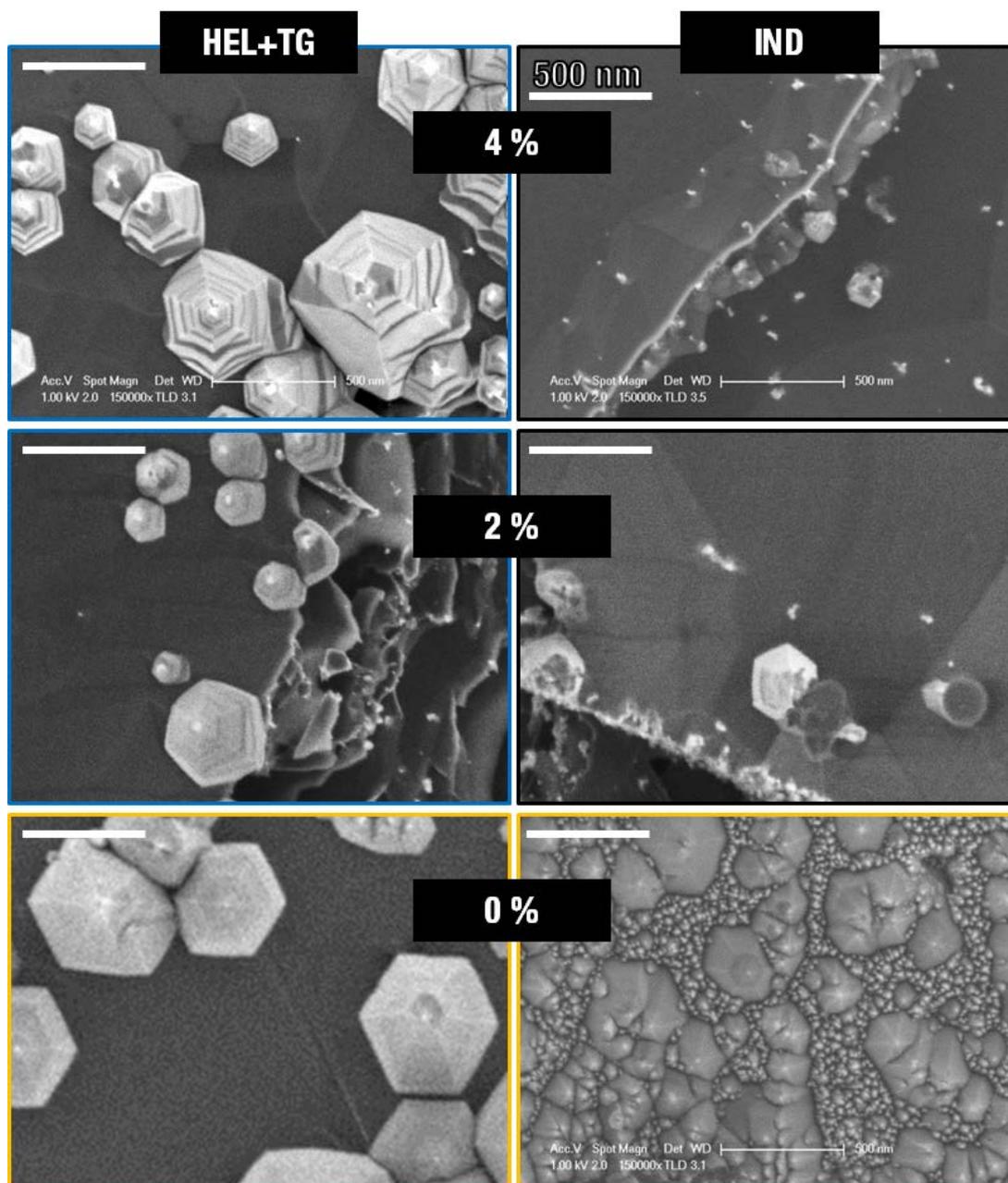


FIGURE 3.21 – Micrographies des cônes et pyramides sur substrats de GF après  $t_{pl} = 4$  h de traitement en CS en fonction du mode de couplage et du mélange gazeux. Les échelles sont identiques. L'axe  $c$  (non représenté) est parallèle au FE.  $V_{acc} = 1$  kV.

On sait que l'hydrogène engendre une forte chute du flux ionique (Figs. 3.3B et 3.5, p. 116 et 119) affectant le substrat mais aussi que la présence des radicaux H implique des processus de gravure chimique très efficace. L'étude de la vitesse de gravure en fonction du mélange gazeux et du mode de couplage (sec. 3.2.3, p. 121) a également indiqué une zone de transition entre 0 et 10% d' $H_2$  où la gravure est le résultat d'une contribution conjointe

d'ECAI et d'I3D. Dans cette zone de transition, les sillons sur les pyramides montrent que ces dernières, formées par l'I3D, sont gravées par l'ECAI. Il semblerait donc que la très faible densité de structures à faibles H<sub>2</sub>% (faibles vitesses de gravure) soit due au fait que l'ECAI grave ce qui pourrait se développer par I3D. Les défauts possédant des plans de bord sont des sites d'hydrogénation privilégiés et il serait donc possible de considérer les prémices des structures formées par la gravure physique comme tels. Lorsque H<sub>2</sub>% augmente, la vitesse de gravure du substrat est plus élevée et la contribution de l'I3D est de moins en moins importante ( $v_{g,I3D} \rightarrow 0$ ). Les CGH formés sont donc dus à l'ECAI uniquement, ils sont alors mal définis et leurs arêtes hexagonales ne sont plus visibles.

Il est possible de suggérer que les CGH nécessitent une forte vitesse de gravure anisotrope (perpendiculaire et parallèle à la surface du substrat) pour pouvoir être formées en mélange Ar/H<sub>2</sub>. Ces conditions, et les CGH, ne se retrouvent donc pas avant un certain H<sub>2</sub>%.

### 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la gravure de substrats de graphite par plasma radiofréquence basse pression en mélange argon-hydrogène. Tout d'abord de façon générale, en caractérisant les conditions plasma et la vitesse de gravure, qui ont révélé de grandes différences selon le mélange et les modes de couplages. Les résultats montrent principalement des variations de l'énergie des ions incidents. Nous avons également vérifié que la température de surface donnée par le thermocouple est bien proche de celle du gaz, indiquant la véracité de cette mesure. Ensuite, des échantillons de graphite flexible ont été observés par microscopie électronique à balayage. La topographie de surface a été couplée avec les conditions plasma afin de comprendre son évolution. Les résultats indiquent, quels que soient le mode de couplage et le mélange gazeux, une forte interaction entre les flux de particules incidentes et les défauts topographiques.

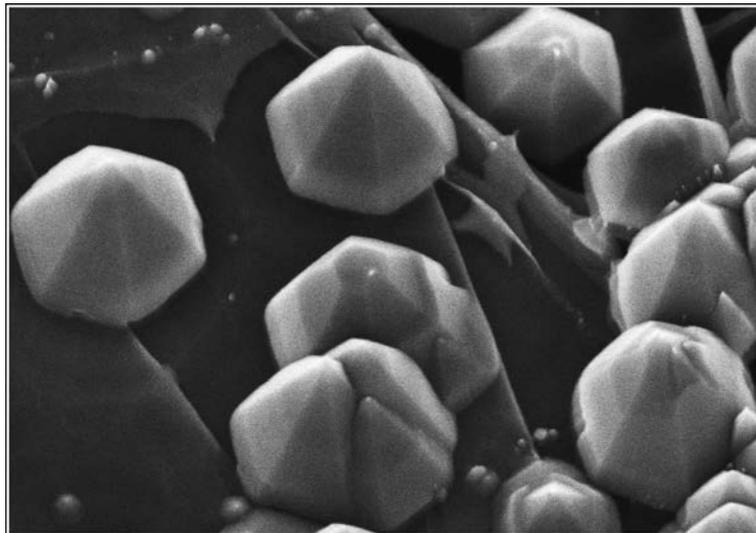
L'état de surface a révélé de nouvelles structures que nous avons caractérisées avec précision (HRTEM). Ainsi, ce chapitre a présenté en détails des cônes graphitiques à hélices, c'est-à-dire des cristaux graphitiques de haute pureté formés à basse température à partir de substrats de graphite flexible (mais aussi de HOPG) par traitement par plasma en hydrogène pur. Ces cristaux montrent une amorphisation de leur surface et des boucles liant 2 à 2 les bords de plans basaux le long des facettes. Ils se forment en priorité à partir des défauts topographiques possédant des bords de plans graphitiques où la gravure est anisotrope. En effet, la gravure est particulièrement efficace au niveau des marches et en bordure de flake où elle engendre la création de pente, preuve d'une gravure, non seulement perpendiculaire, mais aussi parallèle à la surface. En variant le mélange gazeux, nous

avons vu la formation de cristaux graphitiques à la morphologie très semblable, même en argon pur. Cependant, il a été observé que, sous certaines conditions, les structures ne se développent pas. Il semblerait que les pyramides hexagonales, formées en régime de gravure I3D (donc résistant à l'irradiation par ions  $\text{Ar}^+$  à 25 eV) soient gravées par l'hydrogène (sillons sur les rares structures formées). À partir d'un certain  $\text{H}_2\%$ , la vitesse de gravure devient importante. Les processus d'ECAI engendrent alors des CGH dans les zones de gravure anisotrope (marches, bords de flake). La formation de CGH semble donc nécessiter une gravure à la fois très importante et anisotrope.

Les processus de formation des CGH sont encore loin d'être compris car les phénomènes régissant la gravure chimique assistés par irradiation ionique sont complexes (p. ex. formation aléatoire de sillons). Afin d'apporter des informations pour mieux comprendre la création de tels cristaux, nous avons simplifié quelque peu le problème en étudiant les pyramides à base hexagonale, formées en plasma d'argon pur. Dans de telles conditions, seuls les ions argon affectent le substrat. Des similarités entre les propriétés des cônes et pyramides peuvent aider à comprendre comment les interactions entre plasma  $\text{Ar}/\text{H}_2$  et graphite mènent à de telles structures.

## Chapitre 4

# Nature et mécanismes de formation de pyramides à base hexagonale de graphite par plasma d'argon



## Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Description des pyramides à base hexagonale de graphite . .</b>	<b>148</b>
4.1.1	Importance du chauffage de pré-traitement . . . . .	148
4.1.2	Morphologie . . . . .	151
4.1.3	Cristallographie . . . . .	154
4.1.4	Cristaux naturels . . . . .	158
<b>4.2</b>	<b>Description des processus de formation des PHG . . . . .</b>	<b>161</b>
4.2.1	Réflexion sur les conditions de formation . . . . .	161
4.2.2	Formation par gravure avec masque . . . . .	163
4.2.3	Formation par gravure de défauts topographiques . . . . .	166
<b>4.3</b>	<b>Vers un contrôle de la taille des structures . . . . .</b>	<b>174</b>
4.3.1	Modes inductif et TG . . . . .	174
4.3.2	Traitement sur HOPG . . . . .	177
<b>4.4</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>179</b>

---

Ce chapitre est consacré à la découverte et l'étude de nouveaux cristaux graphitiques, les pyramides à base hexagonale de graphite (PHG). Ces dernières ont été formées en plasma d'argon pur sur des échantillons standards de graphite tels que du graphite flexible (GF) et du graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG). L'originalité de telles structures nous a poussé à étudier leur morphologie et leurs propriétés cristallographiques à l'aide de diagnostics de surface, principalement de la microscopie électronique (MEB et HRMET). De tels cristaux existent à l'état naturel, mais leur occurrence est très rare et aucun article détaillant leur nature n'a été publié à notre connaissance. De nombreuses campagnes expérimentales ont été nécessaires afin de pouvoir proposer un mécanisme de formation s'appuyant sur le phénomène de vitesse de gravure anisotrope. Un tel mécanisme peut également aider à la compréhension de la formation des cônes graphitiques à hélices (CGH) créés avec de l'hydrogène car, même si les mécanismes de gravures physique et chimique sont très différents, les structures obtenues et leurs évolutions présentent de nombreuses similitudes.

Dans une première partie, nous exposons les propriétés morphologiques et cristallographiques des PHG et nous décrivons la fermeture des bords de plans graphitiques par des boucles sur les facettes des pyramides. Une comparaison structurale avec des PHG naturelles provenant de la région de Moshi en Tanzanie est ensuite présentée.

La deuxième section est dédiée au processus de formation des cristaux synthétisés par gravure plasma. Tout d'abord, une argumentation contestant un mécanisme de croissance par dépôt est proposé en soulignant l'absence de conditions adéquates. Ensuite, le processus de formation par gravure est expliqué en détaillant deux cas : avec ou sans masque. Ce processus s'appuie principalement sur des expériences de cinétique de gravure alternant traitements par plasma et observations par MEB de zones spécifiques d'un même échantillon de GF ou d'HOPG. D'autres résultats corroborent la formation supposée comme la nanoanalyse dispersive en énergie (nano-EDS) effectuée par MET et la formation de structures possédant plusieurs orientations hexagonales différentes. De plus, nous suggérons un processus de gravure des feuilletts graphitiques suspendus observés en HOPG qui conduit à la formation de fortes densités de PHG sur le substrat.

Ensuite, une troisième section discute de l'impact d'une irradiation à plus faible énergie, *i.e.* en modes de couplage radiofréquence inductif et TG. Les résultats montrent une très forte densité de structures mal définies et de faibles diamètres. Nous verrons cependant que de tels traitements permettent d'obtenir une homogénéité de surface sur substrats de HOPG en recouvrant intégralement les échantillons de structures dont la taille peut être contrôlée.

## 4.1 Description des pyramides à base hexagonale de graphite

Notre étude nous a conduits à nous intéresser plus précisément aux PHG formées par traitement par plasma en argon pur. Nous avons simplifié le problème en s'affranchissant des phénomènes chimiques qui sont très complexes.

Les conditions standard (CS) d'obtention des PHG sont les conditions détaillées dans le chapitre 3 (sec. 3.1.1, p. 110), c'est-à-dire  $p = 10$  mTorr,  $P_{rf} = 1800$  W,  $B_d = 100$  G, substrats de GF dans le mode hélicon+Tivelpiece-Gould (HEL+TG), Ar pur. Si non précisée, la tension d'accélération est de  $V_{acc} = 1$  kV en MEB et de  $V_{acc} = 80$  kV en MET.

### 4.1.1 Importance du chauffage de pré-traitement

Chaque échantillon est conservé à l'air libre avant les traitements par plasma. Un problème majeur est lié à cette conservation : l'adsorption d'oxygène et de vapeur d'eau par le graphite.

Afin de mettre en évidence l'importance de la désorption des substrats avant traitement, une campagne expérimentale a été menée sans chauffage additionnel du porte-échantillon. La figure 4.1 présente une comparaison des spectres d'émission obtenus avec deux types de traitements en CS : avec et sans chauffage additionnel du porte-échantillon, dont le protocole est décrit sec. 3.1.2, p. 110. Les principales espèces identifiées dans ces spectres sont listées dans le chapitre 2 (sec. 2.2.2, p. 77). En comparant avec et sans chauffage additionnel, on remarque une forte évolution des raies d'hydrogène  $H_\alpha$  et d'oxygène  $O_{777}$ , montrant, dans le deuxième cas, une augmentation significative des radicaux H et O, ces derniers étant potentiellement responsables de gravure chimique. Les effets de ces radicaux sur la topographie d'un substrat de GF ont été observés par MEB en fonction du temps (Fig. 4.2ABC). À titre de comparaison, l'évolution d'un échantillon ayant subi un chauffage de pré-traitement est illustrée (Fig. 4.2DEF). Les traitements par plasma ont pour durée  $t_{pl} = 5$  min. Tout comme avec le pré-traitement, les défauts (impuretés, marches, bords de plans) mènent à la formation de structures. Cependant, dès  $t_{pl} = 5 + 5 = 10$  min apparaît une forte densité de nanostructures sur les terrasses (**B**) qui ne se retrouve pas sur la surface de l'échantillon pré-traité (**E**). Après  $5 + 5 + 5 + 5 = 20$  min de traitements sans chauffage additionnel, la surface est remplie de nanostructures (**C**). Cette nanostructuration de la surface est probablement due à l'oxygène car de tels effets n'ont jamais été vus en hydrogène, même à très faible pourcentage.

La figure 4.3 se focalise sur la configuration géométrique très différente des structures. Sans chauffage additionnel (**A**), celles-ci ont une forme conique alors qu'avec le

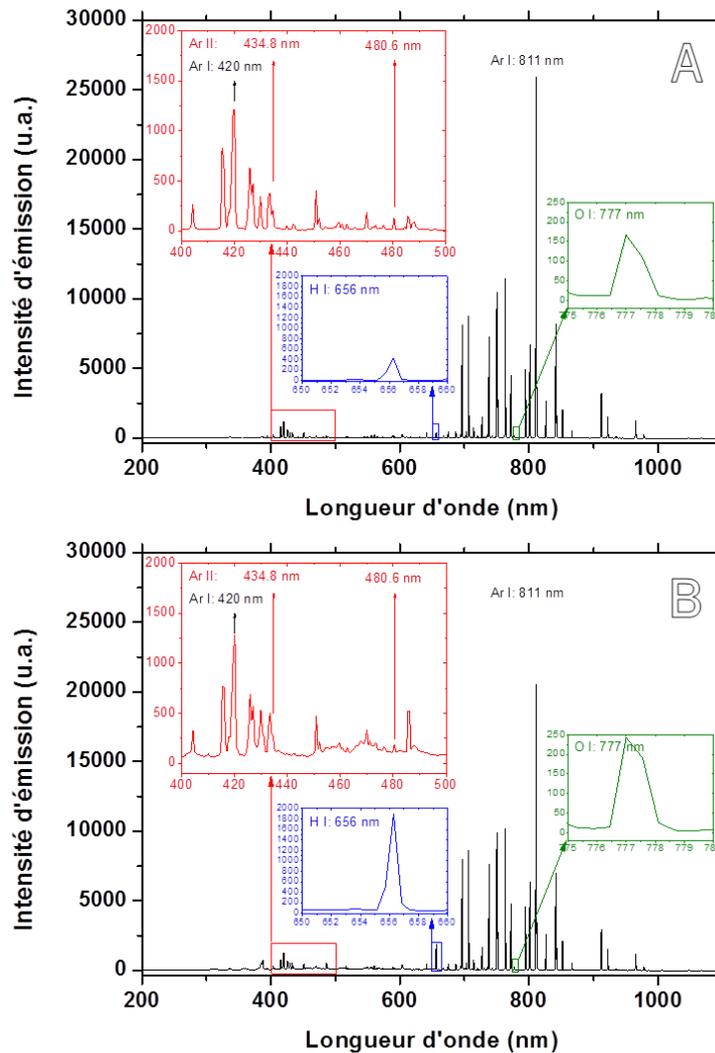


FIGURE 4.1 – Comparaison des spectres d'émission obtenus en CS après  $t = 4$  min de traitement avec (A) et sans (B) chauffage additionnel du porte-échantillon.

pré-traitement, elles sont de forme pyramidale (B). De plus, les pyramides ne sont nettement identifiables qu'à partir de  $t_{pl} = 40 - 60$  min. Cette formation plus tardive des structures laisse supposer que la vitesse de gravure est plus lente avec le chauffage additionnel sachant que les temps de traitements sont trop courts pour pouvoir estimer la perte de masse (de l'ordre de la précision de la balance). Ces observations, couplées aux spectres SOE, montrent que l'absence de pré-traitement induit une gravure chimique, indésirable pour l'étude cinétique de la formation des PHG, qui requiert impérativement des traitements de courte durée. Il est donc crucial de désorber le substrat avant l'allumage de la décharge afin de limiter, pendant le traitement par plasma, la création d'espèces

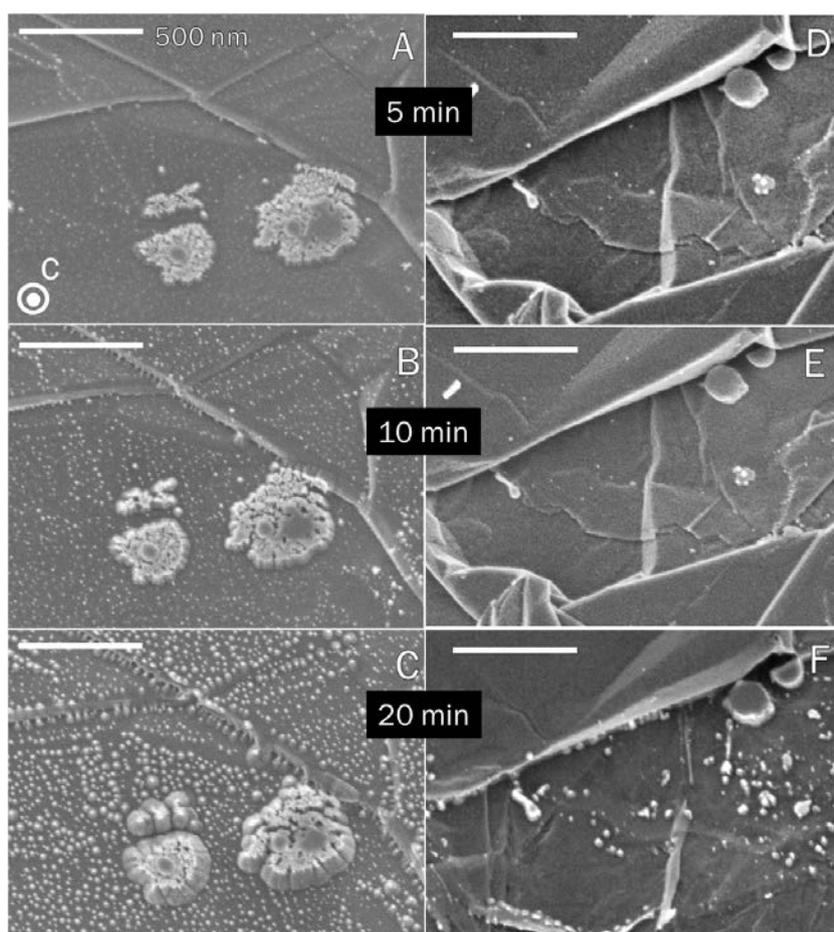


FIGURE 4.2 – Micrographies de l'état de surface d'un substrat de GF traité par plasma sans (A, B, C) et avec (D, E, F) chauffage additionnel. Le temps total de traitement est indiqué sachant que la durée standard d'exposition au plasma est de 5 min par traitement.

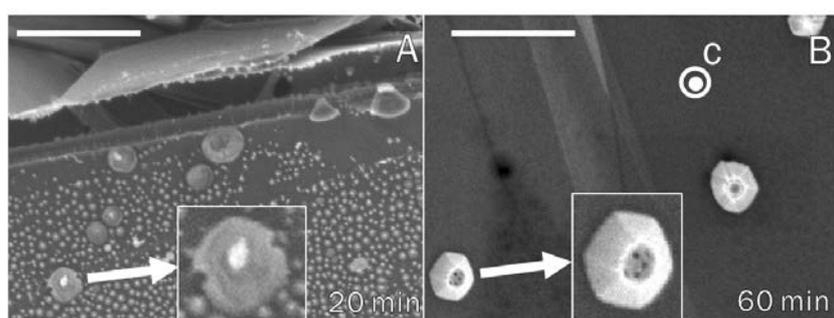


FIGURE 4.3 – Clichés MEB des structures sur substrats de GF dans les CS sans (A) et avec (B) chauffage additionnel.

réactives à partir de celles précédemment adsorbées par les échantillons de graphite. Pour des raisons de reproductibilité expérimentale évidentes, tous les traitements sont précédés d'une phase de désorption par chauffage additionnel. Il convient en effet de conserver les

mêmes conditions tout au long des campagnes d'expériences de cinétique.

### 4.1.2 Morphologie

Comme succinctement montré à la fin du chapitre 3, les structures observées après 4 h de traitement dans les CS (Fig. 4.4) appartiennent à la famille des cristaux de graphite polyédraux [84]. La figure propose deux orientations et deux grandissements d'une même zone. On distingue plusieurs tailles et densités de structures. Observées en orientant le substrat parallèlement au faisceau électronique (FE), les pyramides ont un angle d'apex relativement constant d'environ  $40^\circ$  (Fig. 4.5A), même si certaines peuvent présenter deux pentes différentes sur une même structure (Fig. 4.5B). Il est difficile d'estimer la proportion du substrat sur laquelle nous avons des PHG mais nous savons qu'elles sont en

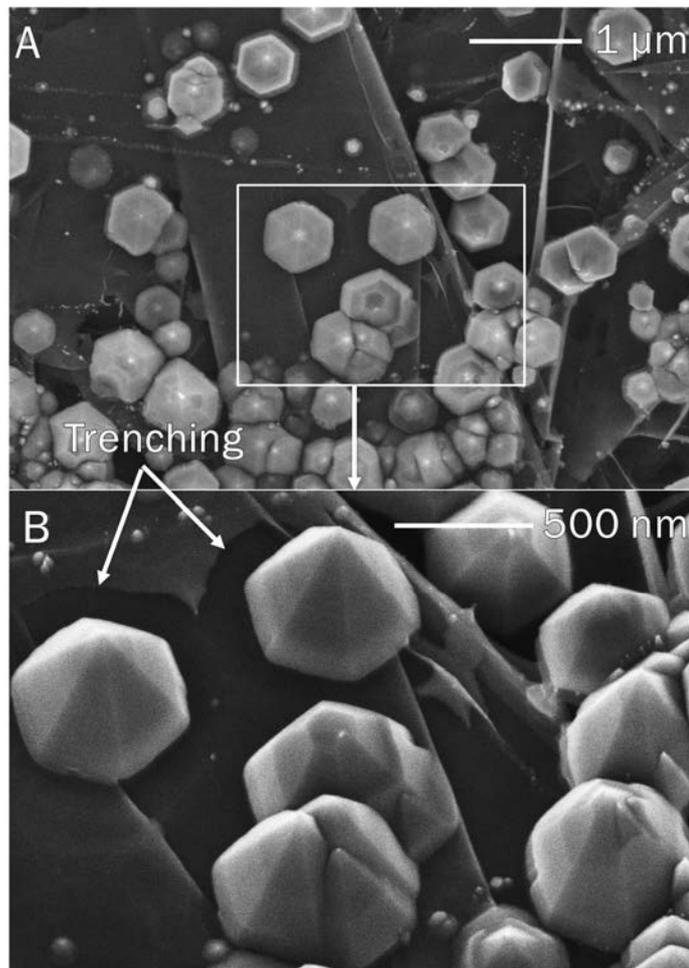


FIGURE 4.4 – Micrographies des PHG obtenues dans les conditions standard (CS),  $t_{pl} = 4$  h, sur un échantillon de GF. (B) est l'observation d'une partie de (A) sous  $30^\circ$  d'inclinaison.  $V_{acc} = 3$  kV.

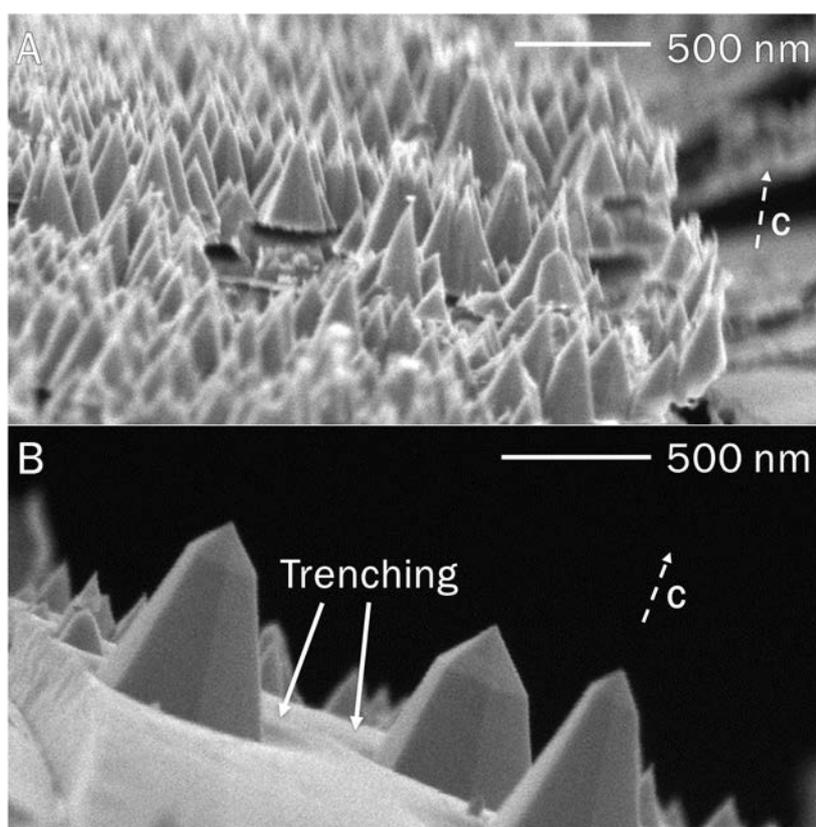


FIGURE 4.5 – Clichés MEB de PHG en orientation FE parallèle à la surface du substrat. (A) Zone de forte densité avec un apex moyen d'environ  $40^\circ$ . (B) Cas particulier de cristaux présentant deux pentes le long de leur facette.

majorité sur de larges flakes (terrasses, marche et bords), et que l'axe des pyramides est toujours perpendiculaire aux plans graphitiques du substrat. Tout comme en hydrogène pur (Fig. 3.15D, p. 134), les zones de forte mosaïcité ne contiennent généralement pas de structures. De plus, on peut remarquer, Figs. 4.4B et 4.5B, que la proche périphérie des pyramides est plus érodée que le reste du substrat. Les PHG, similairement aux CGH, provoquent un phénomène de trenching (voir sec. 3.3.2, p. 133) car leur apex de  $40^\circ$  signifie qu'une facette présente un angle  $\theta = 70^\circ$  avec le substrat.

Dans nos conditions, les plus grandes pyramides atteignent 800 nm de diamètre dans le plan basal, soit environ  $1.1 \mu\text{m}$  selon l'axe  $c$ . La figure 4.6 montre l'évolution des cristaux en fonction du temps de traitement total  $t_{pl}$ . En A, on aperçoit initialement 2 plaquettes (ou flakes) de graphite : le flake **i**, une terrasse, et le flake **j**, ayant de nombreux défauts topographiques. Après 60 minutes, des pyramides se sont formées sur la terrasse **i** avec un diamètre allant jusqu'à environ 200 nm (B) ce qui donne une vitesse de formation de  $0.2 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  dans le plan basal ( $0.27 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  selon l'axe  $c$ ). Cependant, 60 minutes supplémentaires érodent complètement le flake **i** et les structures, auparavant supportées

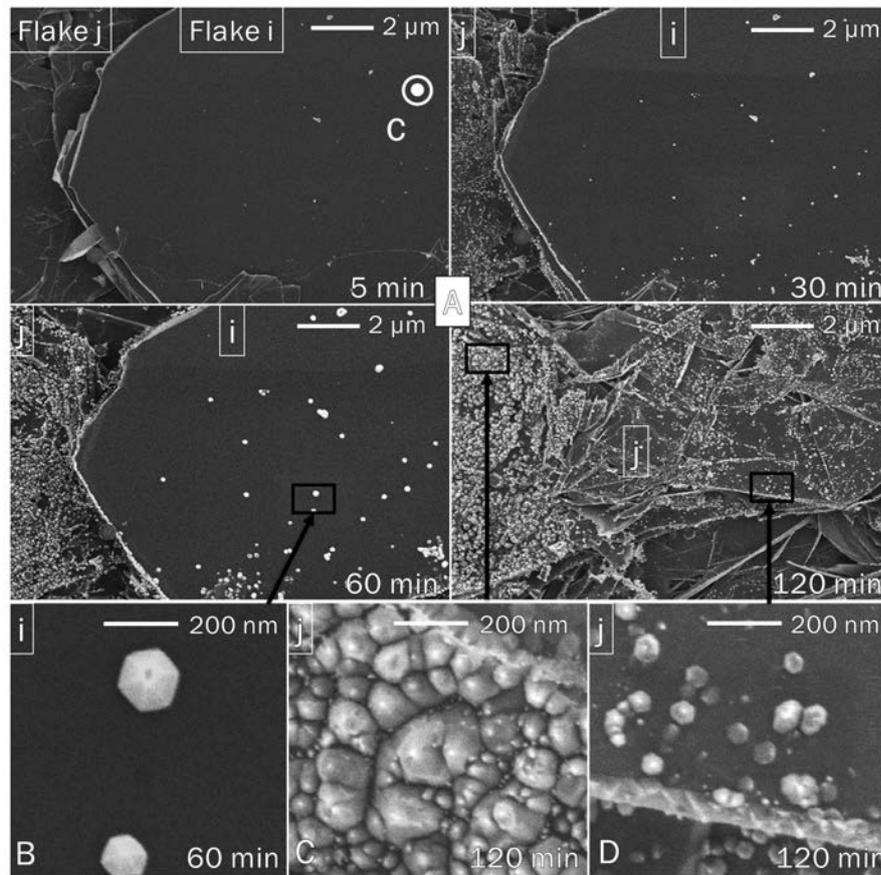


FIGURE 4.6 – Images MEB de l’évolution temporelle d’un substrat de GF présentant la gravure complète d’un flake. La zone comprend une large terrasse (flake **i**) située quelques microns au-dessus du flake **j** avec une haute densité de défauts topographiques. Les cristaux se forment sur la terrasse (**B**, 60 min, 200 nm de diamètre) jusqu’à disparition du flake “support”. La création de structures recommence sur le flake **j** sous-jacent (**D**, 120 min, 75 nm). La zone riche en défauts résulte en une forte densité de structures (**C**).

par ce flake, disparaissent. On peut observer, sur la même zone, de nouvelles structures dont la distribution en taille est relativement homogène (**D**) mais nettement plus petite (centrée sur 75 nm de diamètre). Ceci correspondrait à un traitement d’environ 20 minutes (en utilisant la vitesse de formation de  $0.2 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ) de la nouvelle surface (flake **j**) rendue accessible par la gravure complète du flake **i**. La zone de forte densité de défauts à gauche du flake **j** montre, dès 30 minutes, une très haute densité de structures avec une distribution en taille centrée autour de 100 nm à 120 min (**C**). Cette forte densité de pyramides semble être à l’origine de ces faibles tailles et de leur mauvaise définition géométrique, en limitant latéralement le développement des cristaux. Ainsi, même si la vitesse de formation des structures semble être constante, l’obtention de cristaux de taille micrométrique est difficile sur un substrat de GF présentant, d’une part, beaucoup de

défauts topographiques et, d'autre part, des plaquettes de graphite de seulement quelques microns d'épaisseur.

Il est à noter que les figures 4.4, 4.5 et 4.6 ont été réalisées à partir de différents échantillons de graphite flexible traités dans les mêmes conditions à plusieurs mois d'intervalle. Ceci signifie que la formation de ces cristaux est très reproductible. Les PHG semblent donc être une configuration stable des structures carbonées synthétisées dans nos conditions de traitement.

### 4.1.3 Cristallographie

Nous avons évoqué auparavant le terme de “cristal” pour nous référer à de telles structures. En effet, en ne s'intéressant qu'à la morphologie, une configuration si ordonnée sous-entend déjà une structure cristalline. De plus, comme montré Fig. 4.7, les pyramides observées sur un même flake présentent une orientation cohérente<sup>22</sup> avec ce dernier ce qui conforte cette hypothèse. Cette figure propose également une comparaison entre les

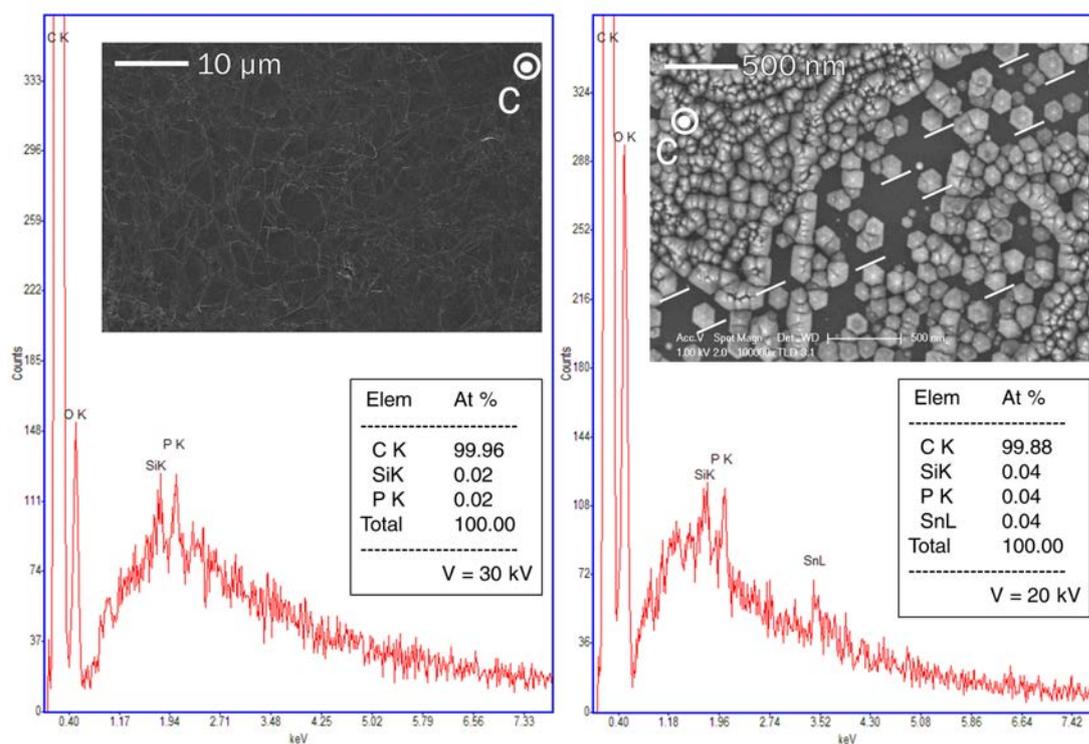


FIGURE 4.7 – Comparaison par imagerie MEB et analyse EDS d'un échantillon pristine (gauche) et d'un substrat traité dans les CS (droite). Les lignes blanches soulignent l'orientation cohérente des PHG sur une même plaquette de graphite.

22. Nous préférons les termes “orientation cohérente avec le substrat” plutôt qu’“épitaxie” qui sous-entend une formation des structures par dépôt. Nous verrons sec. 4.2.1 que nous avons écarté cette possibilité.

analyses dispersives en énergie effectuées sur un substrat pristine et un substrat traité dans les CS. L'absence de réelle différence entre les deux spectres confirme bien entendu la nature carbonée des PHG.

Afin d'observer les pyramides par MET, il est nécessaire de les transférer sur une grille adéquate, de préférence à trous. Le protocole est décrit au chapitre 3, sec. 3.3.2, p. 136. La densité des PHG sur les substrats traités en Ar pur étant généralement supérieure à celle des CGH formées en H<sub>2</sub> pur, le rendement du transfert des structures est bien meilleur. C'est pourquoi il est plus facile d'observer des PHG très proches d'un axe de zone, même l'axe [010], permettant ainsi une analyse et une détermination des  $d_{hkl}$  avant amorphisation conséquente à forte tension d'accélération.

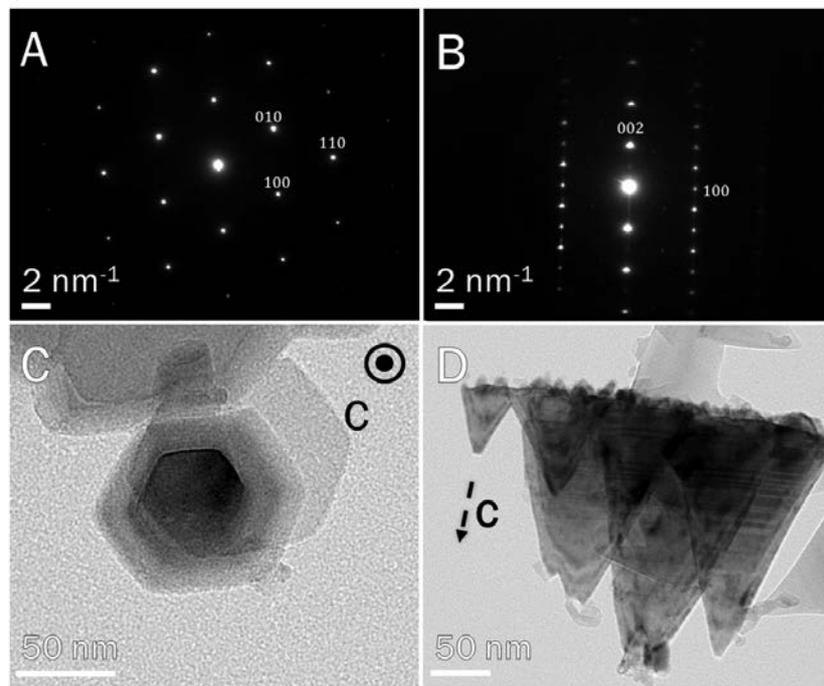


FIGURE 4.8 – Figure de DEAS et imagerie MET de PHG observées selon deux axes de zones : (A)(C) [001] et (B)(D) [010]. Les indices de Miller sont annotés sur certaines taches de diffraction. On a :  $d_{100} = d_{010} = 0.213$  nm,  $d_{110} = 0.123$  nm et  $d_{002} = 0.336$  nm.  $V_{acc} = 200$  kV.

Les cristaux ont donc été analysés par MET conventionnel ( $V_{acc} = 200$  kV) en imagerie et diffraction électronique en aire sélectionnée (DEAS). Les résultats montrent la nature graphitique des pyramides avec des valeurs similaires aux  $d_{hkl}$  du graphite-2H (sec. 3.3.2, p. 137) soit  $d_{100} = 0.213$  et  $d_{002} = 0.336$  nm (Fig. 4.8). Ces figures de diffraction, couplées à l'imagerie MEB qui indique que l'axe du cristal est perpendiculaire à la surface des flakes, prouvent donc que les plans basaux des pyramides sont parallèles à ceux du graphite du substrat. Nous n'indiquerons désormais plus l'axe  $c$  du graphite sur les figures, ce dernier étant implicite.

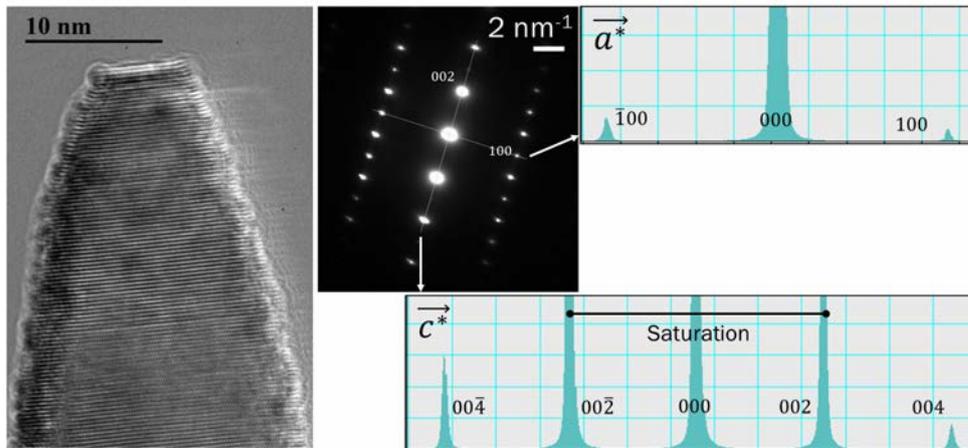


FIGURE 4.9 – Image en franges de réseau 002, figure DEAS associée et profils d’intensité selon les directions  $\vec{a}^*$  et  $\vec{c}^*$  d’une PHG.

À l’aide du logiciel Digital Micrograph, il est possible d’extraire les profils d’intensité des taches de diffraction. Nous avons effectué ces mesures sur un cristal en axe de zone [010] (Fig. 4.9). Le cliché en contraste de phase et la figure de diffraction ont été réalisés en MET haute résolution (HRMET) à 80 kV. Les profils extraits de la DEAS permettent d’avoir une estimation de la taille  $L_{uvw}$  des domaines cohérents au sein du cristal grâce à la loi de Scherrer (voir chapitre 2, éq. 2.34, p. 99). Les pics 100 ( $K_a = 1.84$ ) et  $004^{23}$  ( $K_c = 0.89$ ) [172] de la figure de diffraction résultent en une taille moyenne de cristallites  $L_{100} = L_a = 10.9$  et  $L_{001} = L_c = 6.9$  nm, ce qui paraît faible quand nous comparons ces valeurs avec la littérature [172] où des nanofibres après graphitisation thermique (recuit à 2800°C en atmosphère neutre) ont des tailles de domaines cohérents de l’ordre de  $L_a = 40$  nm et  $L_c = 15$  nm. De plus, les images en franges de réseau 002 des PHG (Figs. 4.9, 4.10 et 4.15) ne montrent pas de dislocations dans les empilements atomiques et confirment un ordre cristallin très élevé. Ces faibles valeurs pourraient alors être expliquées par la taille du cristal sondé (un cristal de 10 – 20 nm de diamètre ne peut évidemment pas avoir un  $L_a$  de taille supérieure) mais aussi par les boucles entre plans basaux le long des facettes.

Étant de nature graphitique, les PHG se clivent facilement le long des plans basaux, faiblement liés entre eux par des liaisons de Van der Waals, pour faire apparaître des cristaux hexagonaux de graphite ou de graphène multicouches, appelés FLG pour *few-layer graphene*. Le FLG est un empilement de moins d’une douzaine de feuillets de graphène et, contrairement au graphite, conserve des propriétés électroniques proches de celles du graphène monofeuillet [191]. Il est fréquent de trouver en imagerie MET des pyramides tronquées étalées, ceci étant dû au processus de transfert des structures sur la

23. La loi de Scherrer a été utilisée pour  $L_c$  sur les pics  $00\bar{4}$  et  $004$  à cause de la saturation des pics de plus faibles indices.

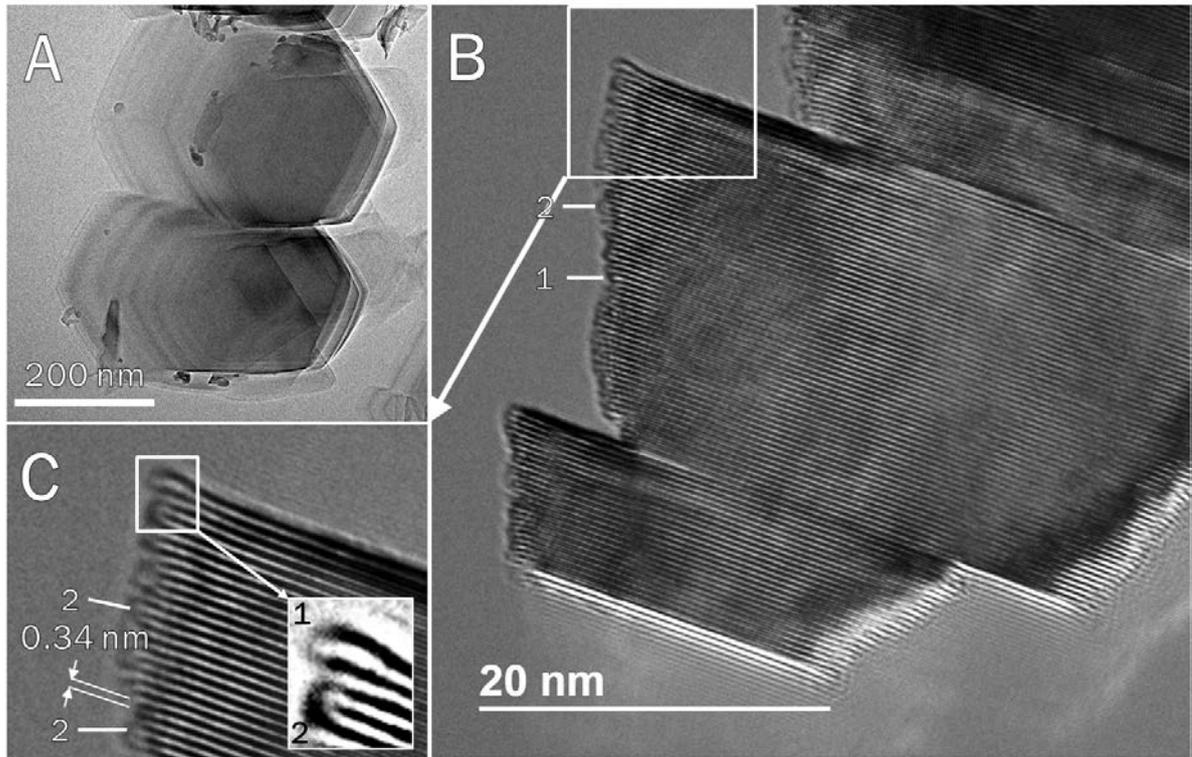


FIGURE 4.10 – Imagerie MET et HRMET de PHG illustrant le clivage entre plans de graphène après transfert sur la grille MET. **(A)** Cliché en contraste de diffraction, axe de zone  $[001]$ .  $V_{acc} = 200$  kV. **(B)(C)** Clichés en franges de réseau 002 (axe de zone  $[010]$ ). Des boucles joignent les plans de graphène sur les facettes : boucle simple, entre deux plans consécutifs **(1)**, et plan non-terminé compris dans une boucle simple entre deux plans non consécutifs **(2)**. L’encadré de **(C)** souligne cette distinction à l’aide d’un fort contraste.

grille (Fig. 4.10). L’observation de ces dernières en haute résolution révèle que les plans de graphène composant la structure se terminent par des boucles (ou nano-arches) joignant des plans consécutifs (type **1**) ou renfermant un plan basal non terminé (type **2**). L’encadré de **C** affiche un fort contraste permettant une distinction des deux configurations. Des nano-arches sont observées couramment sur des nanofibres de carbone ou FLG par recuit ( $\geq 2000^\circ\text{C}$ ) en atmosphère neutre [178, 190]. De plus, des boucles de type **1** sont visibles sur les CGH (Fig. 3.19, p. 139). Cependant, les boucles formées en argon pur sont mieux définies qu’en hydrogène pur, probablement car il n’y a de passivation des liaisons pendantes par l’hydrogène (amorphisation de la surface). Cette réorganisation de la surface des cristaux se retrouvant sur toutes les pyramides imagées en franges de réseau, elle semble être responsable de la stabilité des structures sous une telle irradiation, *i.e.* ces boucles seraient moins sensibles à la gravure que le reste du substrat. Elles paraissent également être à l’origine de l’angle d’apex relativement constant des PHG. En effet, selon les études de Rotkin et Gogotsi [92], le diamètre optimal des boucles simples est supérieur

à la distance interplanaire  $d_{002} = 0.335$  nm du graphite. La formation d'un demi-nanotube par attachement (“zipping”) de deux plans terminés par des bords de configuration zigzag (sec. 1.3.3, p. 17) est selon eux la plus favorable. Sachant que les plus faibles diamètres de nanotubes sont autour de 0.4 nm [57,58], des contraintes élastiques dues à cette géométrie favorisent la “sortie” de la boucle pour accroître son diamètre. Sur les PHG, nous constatons en effet que certaines boucles simples ont des diamètres situés entre 0.4 et 0.5 nm. En conséquence, l'empilement de plans basaux terminés par ces nano-arches ne peut aboutir à des cristaux à facettes parallèles à l'axe  $c$  des structures, d'où des formes coniques ou pyramidales. De plus, la multiplicité (simple : 2 plans joints ; double : 4 ; *etc.*) des boucles, et donc leur diamètre, est déterminée par leur environnement de formation (p. ex. pression et température) [178]. Dans les conditions de notre étude, seules des boucles simples ont été observées sur les facettes avec un angle d'apex associé d'environ  $40^\circ$ , soit environ deux fois plus petit que celui des cristaux polyédraux de graphite avec facettes à boucles multiples (de diamètres 1 – 2 nm) de Gogotsi et al. [84].

Notons que sur nos structures, si de nombreuses nano-arches ont un diamètre de l'ordre de 0.4 – 0.5 nm, une grande partie de ces dernières ont des diamètres  $\leq 0.38$  nm, donc très proches du  $d_{002}$  du graphite. Ces valeurs supposent alors des défauts car la théorie impose un diamètre minimal de 0.4 nm pour qu'un nanotube reste énergétiquement stable [57]. Tout comme dans les fullerènes, il est probable, même si nous n'avons pas pu le vérifier, que ces boucles contiennent des cycles pentagones.

#### 4.1.4 Cristaux naturels

Notre recherche bibliographique nous a conduits à collaborer avec le Professeur John A. Jaszczak de *Michigan Technological University*. Il a exploré un gisement de dolomite pure ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) bleu pâle situé au sud-ouest de Moshi, dans la région du Kilimanjaro au nord de la Tanzanie [192] et y a découvert des cristaux similaires formés naturellement. Ce gisement n'a, à notre connaissance, fait l'objet d'aucune étude géologique et c'est la raison pour laquelle nous ne comparons que les propriétés structurales entre nos cristaux synthétisés par plasma et les cristaux naturels, sans entrer dans d'éventuelles hypothèses sur le processus de formation de ces derniers.

Les pyramides naturelles sont situées sur des cristaux-hôtes plats de graphite de grande pureté d'environ 0.1 à 6 mm de diamètre. On extrait facilement les cristaux-hôtes en dissolvant la dolomite par une solution chaude d'HCl à 10% (qui ne réagit pas avec le graphite). La plus grande différence entre les cristaux naturels et synthétisés est leur distribution en taille. En effet, les PHG naturelles ont des diamètres bien supérieurs, allant de 100 nm à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  (Fig. 4.11ABC). Ces cristaux ont également

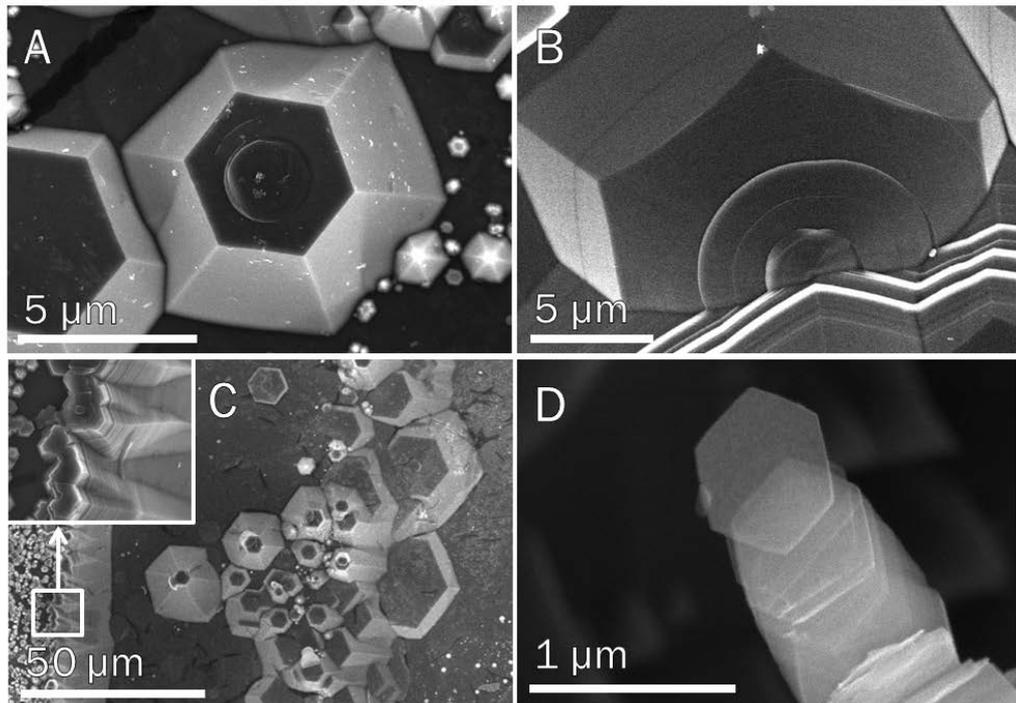


FIGURE 4.11 – Image MEB de PHG naturelles du gisement de Moshi en Tanzanie. (A, B) Marches circulaires sur les plateaux des pyramides tronquées.  $V_{acc} = 5$  kV. (C) Voisinage d’une macro-marche sur un cristal naturel de graphite. L’encadré est un plus fort grossissement des facettes à base hexagonale de la marche.  $V_{acc} = 10$  kV. (D) Pyramide naturelle clivée.  $V_{acc} = 5$  kV. Clichés réalisés par J.A. Jaszczak [192].

différents angles d’apex (de  $40$  à  $70^\circ$ )<sup>24</sup>. Comme sur nos substrats, de fortes densités sont présentes en bordure de flake ou sur les marches (Fig. 4.11C) qui semblent elles-mêmes constituées de PHG. La figure 4.11D illustre le clivage d’un des cristaux suite à son transfert sur un autre substrat.

Cristallographiquement, les pyramides naturelles sont similaires aux cristaux synthétiques. Leur nature cristalline (graphite-2H) a été confirmée par DEAS (Fig. 4.12A, encadré) et imagerie HRMET (Fig. 4.12C) donnant des distances interréticulaires  $d_{100} = 0.210$  nm ( $L_a = 22.6$  nm) et  $d_{002} \simeq 0.34$  nm. Compte tenu de la taille des échantillons de graphite naturel (quelques  $10^{-2}$  cm<sup>2</sup>), le processus de transfert sur grille MET est beaucoup moins efficace et aucune structure n’a pu être analysée en axe de zone [010]. La distance interplanaire fut estimée grâce à un empilement de feuillets de graphène (Fig. 4.12C) pliés comme l’exemple indiqué sur le cliché MEB Fig. 4.12B. La figure 4.12D est un agrandissement de la frontière entre les FLG 1 et 2 de la Fig. 4.12A (en pointillés). Cette frontière est due au clivage de la PHG. Le décalage angulaire de  $5^\circ$  de ces deux

24. Ces données nous ont été transmises par J.A. Jaszczak qui les a évaluées à partir de nombreux clichés MEB via le logiciel ImageJ.

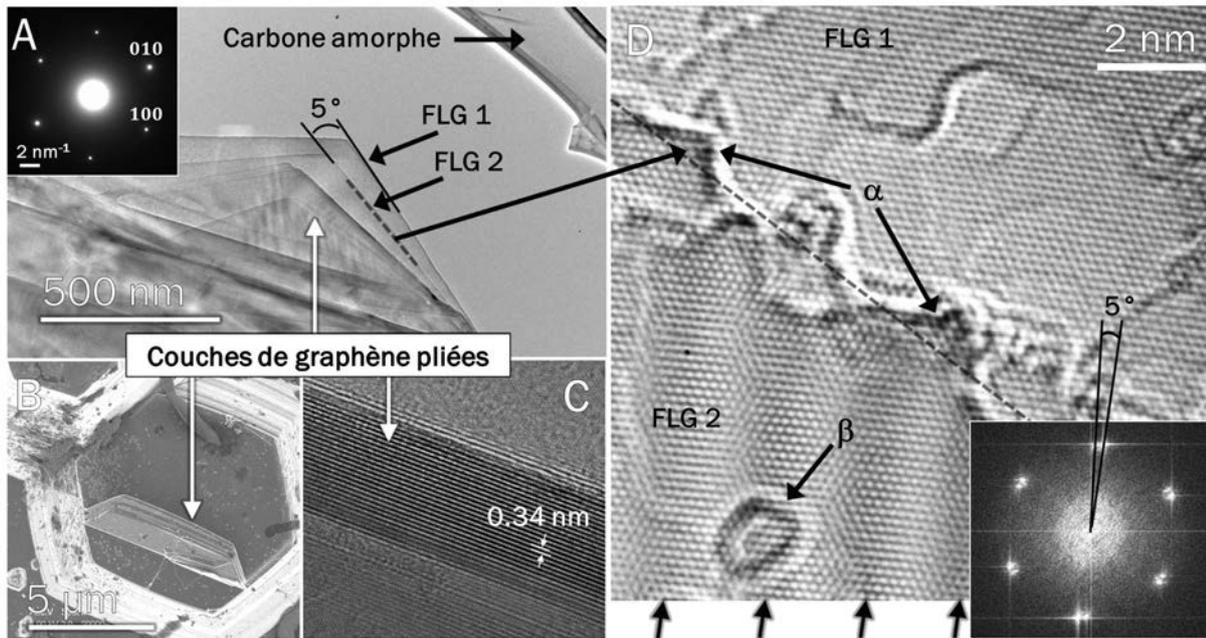


FIGURE 4.12 – Analyse par MEB ( $V_{acc} = 1$  kV) et HRMET ( $V_{acc} = 80$  kV) des PHG naturelles. (A) Cliché en contraste de diffraction et DEAS d’un cristal suspendu sur un film à trous de carbone. Similairement à ce qui est présenté sur l’image MEB (B), un pli dans la structure permet d’évaluer la distance interplanaire  $d_{002}$  (C). (D) Cliché HRMET de la frontière (pointillés) entre les FLG 1 et 2 de (A). Le clivage provoque également un désalignement de  $5^\circ$  entre les FLG 1 et 2 comme en témoignent les différents hexagones de (A) et la figure de Moiré (flèches noires, bas gauche de (D)) ainsi que la FFT donnant des réflexions  $hk0$  doublées (encadré). Le contraste révèle la présence de boucles sur la frontière ( $\alpha$ ) et sur la nanostructure ( $\beta$ ).

FLG induit l’apparition d’une figure de Moiré qui se traduit par des franges d’interférence (flèches noires en bas de (D)). La transformée de Fourier rapide (FFT) de la figure (D) donne une image de l’espace réciproque et illustre, par les réflexions doublées, ce décalage angulaire de  $5^\circ$  entre les FLG. On sait que le FE transmet environ 16 eV à la matrice graphitique (éq. 2.36, p. 101). Cette énergie, proche du  $T_d$  du graphite engendre des trous dans les plans basaux ou des nanostructures (références [123, 190] et Fig. 4.12C). Enfin, les lignes contrastées ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) s’expliquent par la présence de boucles similaires à celles observées sur les PHG synthétiques (Fig. 4.10, p. 157) et les CGH (Fig. 3.19, p. 139). Ainsi, la frontière entre les FLG (pointillés) est constituée d’une multitude de boucles ( $\alpha$ ) et la plaquette ( $\beta$ ) semble correspondre à une nanostructure fermée par des boucles, donc “sans bord” comme p. ex. un fullerène plat ou un  $C_{60}$  (voir Fig. 1.11B, p. 21 et [190]).

Les PHG, qu’elles soient d’origine naturelle ou synthétisées par plasma d’argon, possèdent une morphologie et une cristallographie similaires. L’étude de la formation des structures naturelles est bien au-delà du cadre de cette thèse. Cependant, les boucles

joignant les bords des plans semblent indiquer des analogies dans les processus de stabilisation des différents cristaux. Nous allons désormais proposer les processus de formation des PHG synthétisées par l'irradiation avec ions de faible énergie (I3D).

## 4.2 Description des processus de formation des PHG

Dans les procédés plasma, deux mécanismes peuvent être à l'origine de la formation de structures verticalement alignées de graphite (sec. 1.4, p. 25) : le (re)dépôt, *i.e.* la condensation d'une espèce en phase gazeuse sur le substrat [9], ou la gravure, c'est-à-dire la formation de structures grâce à une différence locale de vitesse d'érosion [119].

### 4.2.1 Réflexion sur les conditions de formation

Dans nos conditions où nous n'injectons pas d'hydrocarbures dans le mélange gazeux, un processus de redépôt, *i.e.* éjection du carbone et recondensation sur le substrat, semble peu probable. Premièrement, la spectroscopie optique d'émission pratiquée à quelques mm du porte-substrat lors des expériences ne détecta aucune raie caractéristique correspondant aux radicaux  $C_2$  (Swan, à 516 nm) ou CH (à 431 nm), et ceci même en plasma d'hydrogène pur pour lequel la vitesse de gravure est 5 à 10 fois supérieure. Ces raies sont très intenses et régulièrement mesurées avec des décharges contenant des hydrocarbures, en PECVD notamment [193]. Dans notre cas, ces dernières étaient pourtant en dessous du seuil de détection de l'Avantes AvaSpec-208. De plus, comme mentionné dans la sec. 4.1.2 (p. 152), nous obtenons, en une heure de traitement par plasma en CS, des structures dont la hauteur atteint environ 300 nm alors que le traitement par plasma érode 900 nm en moyenne sur toute la surface du substrat. En comparant sommairement les volumes pour un flake rempli de structures (p. ex. Fig. 4.7), il faudrait qu'au moins 10% des atomes gravés se redéposent. On se propose de suivre un adatome de carbone qui vient d'être éjecté du substrat (voir processus d'I3D, sec. 1.5.2, p. 43). Ce dernier possède une énergie non nulle dont la fonction de distribution en énergie est maximale pour  $E = T_{sub}/2$  [194] où  $T_{sub}$  est l'énergie de liaison de surface. Pour un adatome,  $T_{sub}$  est équivalente à l'énergie d'adsorption, soit  $T_{sub} = T_{ads} \simeq 1.2 - 2$  eV (adatome de carbone sur nanotube [195] ou sur graphène [126]). Ainsi, pour pouvoir se redéposer, il doit inverser sa vitesse par collision avec les atomes du gaz<sup>25</sup>. Le libre parcours moyen d'un atome de carbone dans un gaz d'argon peut être estimé en théorie cinétique des gaz grâce à la formule suivante [196] :

$$\lambda = \frac{k_B T_g}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (4.1)$$

25. Notre plasma est trop faiblement ionisé pour prendre en compte les collisions avec les ions.

avec  $\lambda$  le libre parcours moyen (m),  $T_g$  la température du gaz (K),  $p$  la pression (Pa),  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $J \cdot K^{-1}$ ) et  $d$  le diamètre de van der Waals de l'atome d'argon (m) en le supposant similaire à celui du carbone ( $\simeq 3.4 \text{ \AA}$ ). Cette relation sous-entend que l'adatome de carbone est thermalisé à  $T_g$ , et sous-estime donc le libre parcours moyen d'un atome éjecté avec une énergie de l'ordre d'1 eV.

Dans nos conditions de pression ( $p = 10 \text{ mTorr}$ ) et de température ( $T = 420^\circ\text{C}$ , mesurée en TDLAS dans les CS HEL+TG Ar pur, sec. 3.2.1, p. 115),  $\lambda$  est supérieur à 1 cm, ce qui donne une distance de thermalisation de l'ordre de grandeur des dimensions du réacteur<sup>26</sup>. De plus, si nous nous plaçons dans le cas favorable où l'atome de carbone

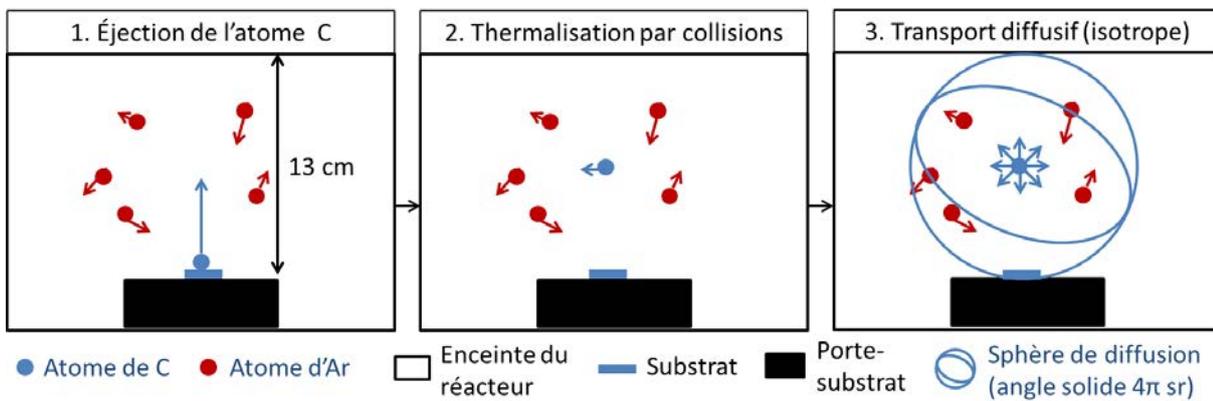


FIGURE 4.13 – Schéma illustrant la diffusion d'un atome de carbone éjecté du substrat.

est thermalisé à mi-hauteur entre le substrat et les parois (environ à 6.5 cm du substrat, Fig. 4.13), le processus de diffusion distribue les atomes de manière isotrope sur un angle solide de  $4\pi \text{ sr}$ . En prenant en compte la géométrie du réacteur et la taille des substrats, cela signifierait que moins d'1% des atomes thermalisés à cette position pourraient être redéposés. Ainsi, même en supposant que la totalité du redépôt alimente la croissance des pyramides, l'obtention de densité de structures importante dans certaines régions du substrat et dont la taille est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur gravée semble difficile par un tel processus.

Malgré un taux de gravure substantiel et l'apparente impossibilité d'obtenir suffisamment de rétrodiffusion pour former des structures, un mécanisme de dépôt, c'est-à-dire d'agglomération ordonnée d'adatoms diffusant sur le substrat, pourrait être *a priori* envisageable. En effet, les adatoms sont très faiblement liés à la matrice graphitique et, de ce fait, sont mobiles même à température ambiante sur du graphène [114]. Cependant, un graphite de cette pureté nécessiterait une agglomération d'adatoms à la température

<sup>26</sup>. En règle générale, on considère la particule thermalisée après 10 collisions soit une distance de thermalisation  $d_{thermalisation} \simeq 10 \times \lambda$  avec  $\lambda$  le libre parcours moyen de la particule énergétique.

de graphitisation, soit aux alentours de  $2800^{\circ}\text{C}$ , alors que l'on fixe la température de surface  $T_s = 650^{\circ}\text{C}$ . Cette valeur, mesurée par le thermocouple, a été vérifiée au chapitre 3 (sec. 3.2.1, p. 112) par absorption laser et est une bonne approximation de  $T_s$ . Un autre élément nous confirme que la température de surface, même localement, est trop faible pour obtenir un graphite aussi ordonné : les boucles simples terminant les plans. En effet, plusieurs expériences de recuit de structures carbonées en atmosphère inerte ont montré qu'à la température de graphitisation, les boucles obtenues sont multiples [89, 178] (voir sec. 1.4.1, p. 28). Au-delà de  $1500^{\circ}\text{C}$ , les boucles simples se réorganisent et deviennent doubles ; une multiplicité que nous n'avons pas retrouvée sur les facettes des PHG. Ainsi, à cette faible température de surface, si les processus de diffusion de surface et subséquente agglomération étaient prépondérants, de nombreuses structures amorphes ou désordonnées auraient été observées en MEB et en MET. Or, la diffraction électronique, pratiquée de manière systématique pour obtenir un contraste de diffraction, a révélé que la totalité du matériau transféré (à partir des substrats traités en Ar pur) est de nature graphitique. C'est pourquoi, nous suggérons et détaillons dans la suite un mécanisme de formation des pyramides par gravure due à l'I3D (ions  $\text{Ar}^+$  25 eV).

### 4.2.2 Formation par gravure avec masque

Comme détaillé au chapitre 1 (sec. 1.5.2, p. 41), en micro-fabrication, la gravure sèche est souvent effectuée à l'aide de masques nano- ou microstructurés résistants à l'irradiation des espèces énergétiques du plasma. Ce processus est vraisemblablement à l'origine de la formation de certaines PHG comme schématisé Fig. 4.14. Un agrégat en surface, impureté ou autre, est exposé au plasma. Il peut créer un effet de masque en protégeant le substrat de l'irradiation. Il induit alors une variation locale de vitesse de gravure qui se traduit par la formation d'un îlot graphitique ( $t_2$ ). Ce phénomène implique l'apparition de plans

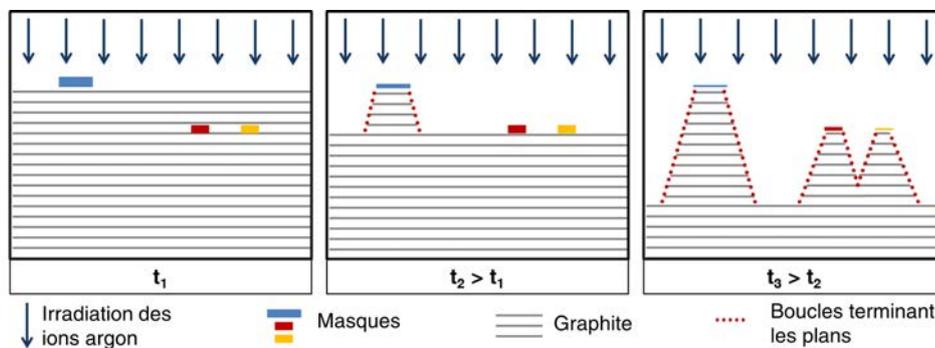


FIGURE 4.14 – Schéma du mécanisme de formation par gravure avec masque représenté à trois temps différents.

non terminés, *i.e.* présentant des liaisons pendantes. Comme supposé jusqu'à maintenant, on rappelle que cette configuration, hautement instable, se stabiliserait sous irradiation ionique par la formation de boucles : les bords des plans minimisent leur énergie de surface en se liant entre eux. Ainsi, la liaison des plans se produit sur les pentes de l'îlot graphitique. Bien que nous ne l'avons pas directement observé, la présence systématique de ces nano-arches semble indiquer qu'elles résistent mieux, que le reste du substrat, à l'irradiation par les ions  $\text{Ar}^+$  à 25 eV. Elles consolideraient donc la structure en formation. Cette dernière protège, elle aussi, les plans de graphite sous-jacents (sur des diamètres plus importants) et le processus de création des boucles continue pour former les PHG. Le schéma de la figure 4.14 illustre également ( $t_3$ , partie droite) la limitation en taille due à la densité, phénomène que nous avons remarqué Fig. 4.6C (p. 153).

La résistance des boucles pourrait s'expliquer par leur géométrie en demi-nanotube. Les nanotubes de carbone ont en effet la faculté de se réparer eux-mêmes [114] en se

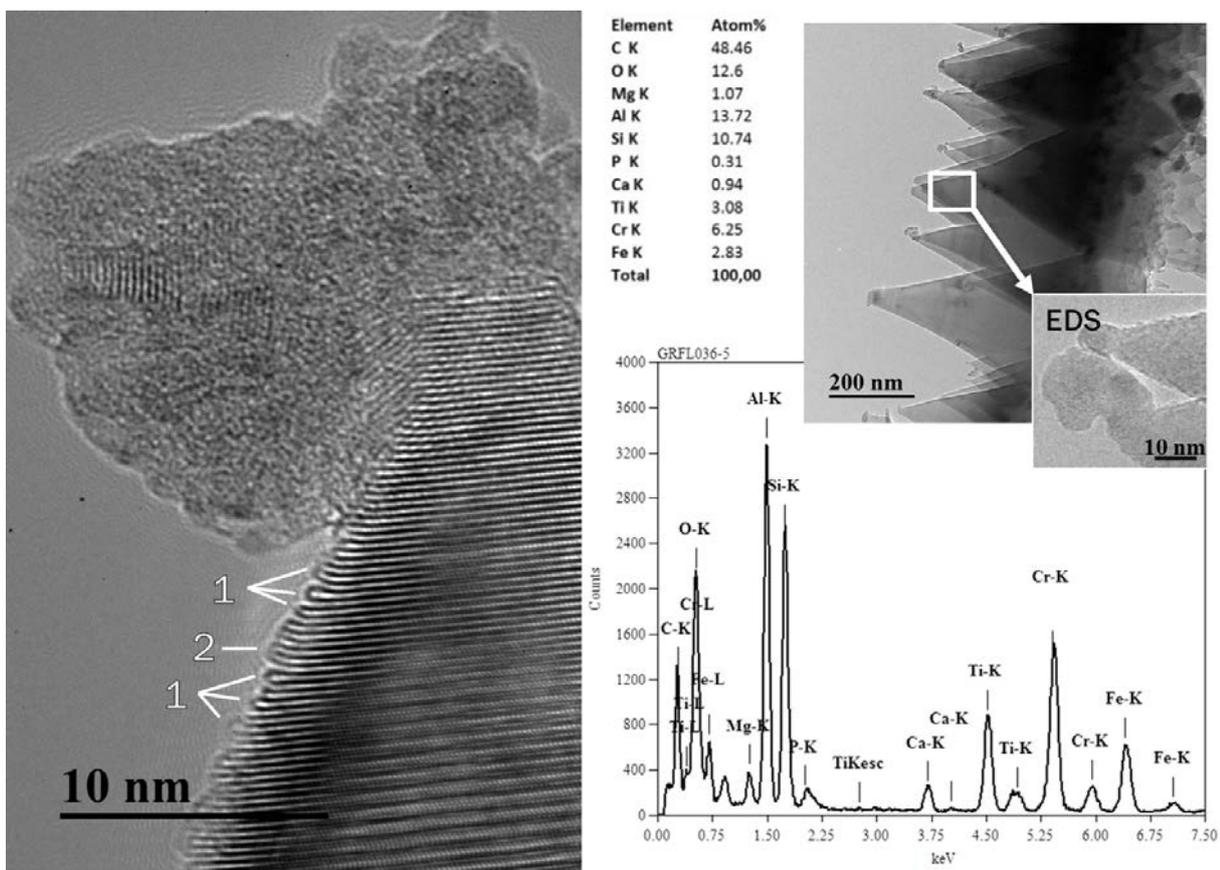


FIGURE 4.15 – (Gauche) Image HRMET en franges de réseau 002 du bord d'une PHG avec les 2 types de boucles simples ainsi qu'une impureté majoritairement amorphe. (Droite) Image en contraste de diffusion d'un champ de cristaux et spectre EDS de la zone encadrée. Ce dernier est représentatif des impuretés retrouvées sur les apex des pyramides de ce champ.

contractant et se reconstruisant sous irradiation. L'interstitiel créé par l'I3D est piégé dans le nanotube, dont les parois agissent comme des barrières de migration, et peut se recombinaer dès qu'il rencontre une lacune. De plus, nous l'avons écrit sec. 4.1.3, p. 158, le diamètre des boucles sous-entend des rayons de courbure trop faibles pour ne contenir que des cycles hexagonaux. Cela pourrait aboutir à des liaisons plus fortes (comme par exemple  $sp^3$ ) au sein de la boucle. La confirmation de telles hypothèses nécessitent des techniques de caractérisation complémentaires que nous évoquerons dans les perspectives de la conclusion générale.

Un mécanisme de formation par gravure avec masque est appuyé par d'occasionnelles impuretés à l'apex des pyramides (Fig. 4.15). Un spectre EDS caractéristique des impuretés analysées au sommet du groupe de PHG donne leur composition (Si, Al, P, Mg, Ca, Ti, Cr et Fe). Nous rappelons que ces éléments sont majoritairement liés au processus de fabrication du GF. Mais, on ne peut cependant pas exclure le fait que certaines impuretés pourraient provenir de la gravure des composants du réacteur (porte-substrat ou tube en Pyrex), même si leur diffusion et dépôt sur le substrat est un événement supposé singulier. On a déjà remarqué qu'en hydrogène pur, des impuretés étaient aussi à l'origine d'un effet de masque aussi bien sur GF (Fig. 3.8, p. 125) que sur HOPG (Fig. 3.17, p. 135).

Une telle formation des PHG par effet de masque a été directement observée en suivant l'évolution temporelle d'une même zone sur un substrat unique de GF dans les CS. Sur la Fig. 4.16, une impureté (masque) et le bord d'une terrasse (marche) se distinguent du

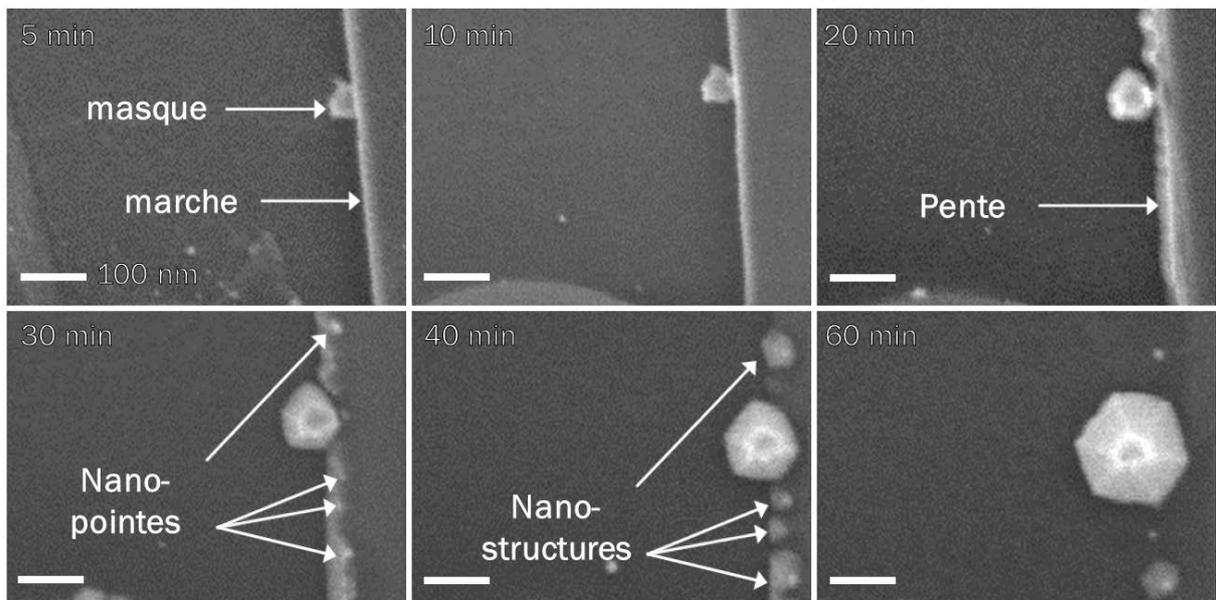


FIGURE 4.16 – Images MEB de la cinétique de gravure menant à la formation de PHG en CS sur GF. La zone contient deux défauts topographiques initiaux : une impureté qui joue le rôle de masque et une marche.

reste de la surface. Le masque semble bien résister à l'I3D tout au long du processus de formation de la PHG. Le reste du substrat subit, quant à lui, la gravure et des facettes angulaires se forment à la base du masque.

Même si cet effet de masque par des impuretés est certainement à l'origine de la formation de PHG, il n'est probablement pas le seul processus rencontré car la plupart des cristaux imagés en MET ne montre aucune preuve concrète d'une gravure par effet de masque. Cela signifierait que soit la majorité des masques ont été finalement gravés (hypothèse qui est contradictoire avec ce que nous observons), ou bien encore, que la plupart des PHG sont formées par une variation locale de la vitesse de gravure non-induite par une impureté.

### 4.2.3 Formation par gravure de défauts topographiques

#### Formation sur substrat de graphite flexible : marches et bords de plans

Comme nous l'avons constaté dans nos travaux du chapitre 3 (sec. 3.3.1, p. 130), l'I3D est plus efficace au niveau d'une marche ou en bordure de flake ( $\theta \simeq 90^\circ$ ). La position de l'impureté de la figure 4.16 peut être prise comme référence pour mettre en évidence la gravure anisotrope de la marche aboutissant à une pente ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ , 20 min). Avec le temps de traitement, l'angle  $\theta$  diminue et des nano-pointes sont visibles (30 min). La position des pointes correspond avec des celles des nanostructures (40 min) dont certaines ont résisté aux 20 min de traitement supplémentaires (image à 60 min). Nous suggérons que la gravure d'une marche peut enclencher la création de nano-arches (plus résistantes) et que, si leur densité est suffisante, ces dernières peuvent induire un effet qui s'apparente à celui d'un masque (impureté) qui initie la formation d'une PHG. Ce processus de création est illustré Fig. 4.17 et prend l'exemple d'une marche dans un échantillon non traité dont les plans sont majoritairement passivés par des liaisons OH ou COOH [186]. Après désorption de ces radicaux, l'I3D grave de façon anisotrope la marche, créant une pente ( $t_1$ ) avec une forte densité de boucles qui ralentissent localement l'érosion et mène à la formation des nano-pointes ( $t_2$ ) puis de PHG ( $t_3$ ). Ce processus, qui se produit au niveau des défauts topographiques, explique selon nous, comme dans le cas de l'hydrogène (sec. 3.3.1, p. 3.3.1), la forte densité de structures observée dans les zones riches en défauts topographiques, *i.e.* à forte densité de marches (Figs. 3.12 et 4.6, flake j).

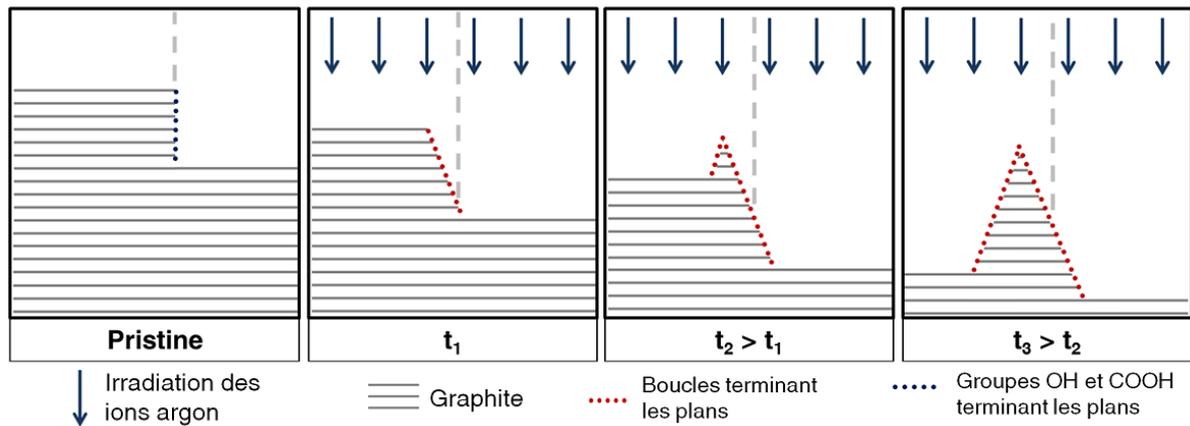


FIGURE 4.17 – Représentation schématique de la formation de PHG sur les défauts topographiques (bords de plans) liée à une vitesse de gravure anisotrope et à la création de boucles.

### Formation sur substrats de HOPG : joints de grain

Comme nous allons le voir, ce mécanisme de formation basé sur l'anisotropie de la vitesse de gravure est également prépondérant sur les substrats de HOPG. Sur ces derniers, la distribution en taille des PHG varie de 50 nm à plus d'un micron de diamètre. La vitesse de gravure en CS sur HOPG est de  $0.3 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ , soit environ 3 fois inférieure à celle obtenue sur GF. Cette différence s'explique par la densité plus élevée du HOPG ( $2.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  contre  $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  pour GF) mais aussi par la topographie du substrat. En effet, le HOPG a une très faible mosaïcité et une grande taille de domaine. Ce type de substrat a beaucoup moins de défauts et est donc plus difficile à graver. La figure 4.18

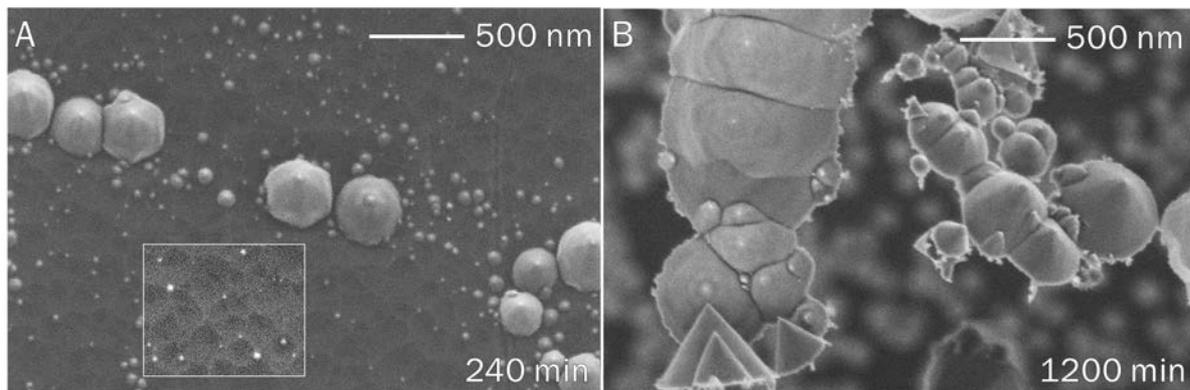


FIGURE 4.18 – Clichés MEB des PHG formées dans les CS sur HOPG selon deux orientations (A) proche de l'axe de zone [001] ( $t_{pl} = 4 \text{ h}$ ) et (B) différents axes de zone dont [010] ( $t_{pl} = 20 \text{ h}$ ). La rugosité du substrat est soulignée par l'encadré blanc de (A).

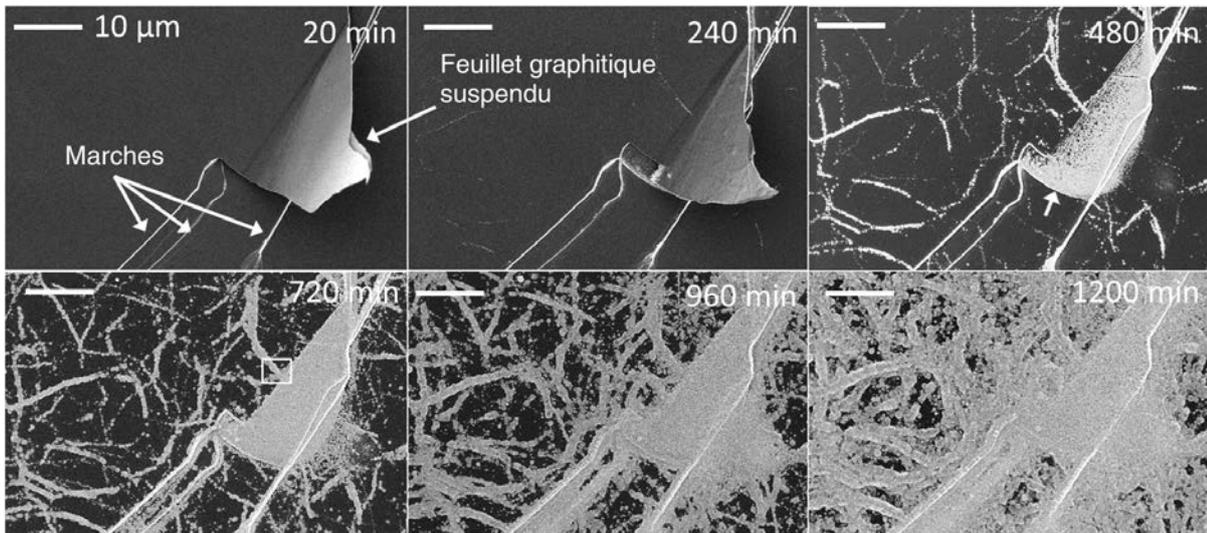


FIGURE 4.19 – Micrographies MEB de l'évolution d'une même zone d'un substrat de HOPG en fonction du temps de traitement dans les CS. L'encadré blanc est utilisé figure suivante. La flèche (480 min) indique une zone de forte densité de PHG issue de la gravure du feuillet suspendu.

présente l'aspect des PHG sur HOPG avec deux orientations<sup>27</sup>. On remarque que les structures ont une base hexagonale mal définie. D'après nos observations, il semblerait que ce phénomène soit dû à la rugosité, provoquée par l'I3D, mise en évidence en modifiant les paramètres de contraste et luminosité (encadré blanc, Fig. 4.18A, après 4 h). Nous avons vérifié que cette rugosité n'était pas visible sur les substrats pristine.

La figure 4.19 restituée par images MEB l'évolution d'une zone identique d'un substrat de HOPG en fonction du temps total d'exposition au plasma dans les CS. Cette zone comprend des marches et un feuillet graphitique suspendu ( $t_{pl} = 20$  min). Ces défauts sont les résultats du clivage pratiqué sur le HOPG (méthode du scotch) avant traitement. Après 240 min, des lignes de nanostructures apparaissent et 4 h de traitement supplémentaires ( $t_{pl} = 480$  min) montrent que ces structures alignées ont augmenté en taille. On aperçoit, en augmentant encore le temps de traitement, de nouvelles lignes de structures jusqu'à recouvrement presque total du substrat ( $t_{pl} = 1200$  min). De plus, le feuillet suspendu est érodé après plus de 240 min de plasma et une très haute densité de structures est atteinte à  $t_{pl} = 480$  min sur la partie du substrat qui lui était sous-jacente (flèche blanche). Afin de préciser l'origine de ces processus de formation, un grossissement  $\times 10$  de l'encadré blanc de la Fig. 4.19 à 720 min est donné Fig. 4.20A.

Ce cliché MEB montre une surface relativement rugueuse parcourue par une ligne de PHG. À gauche de cette ligne, les arêtes des cristaux ont une orientation (dans le plan

27. Les PHG présentées en (B) sont suspendues, c'est un cas particulier qui sera discuté plus loin dans ce chapitre.

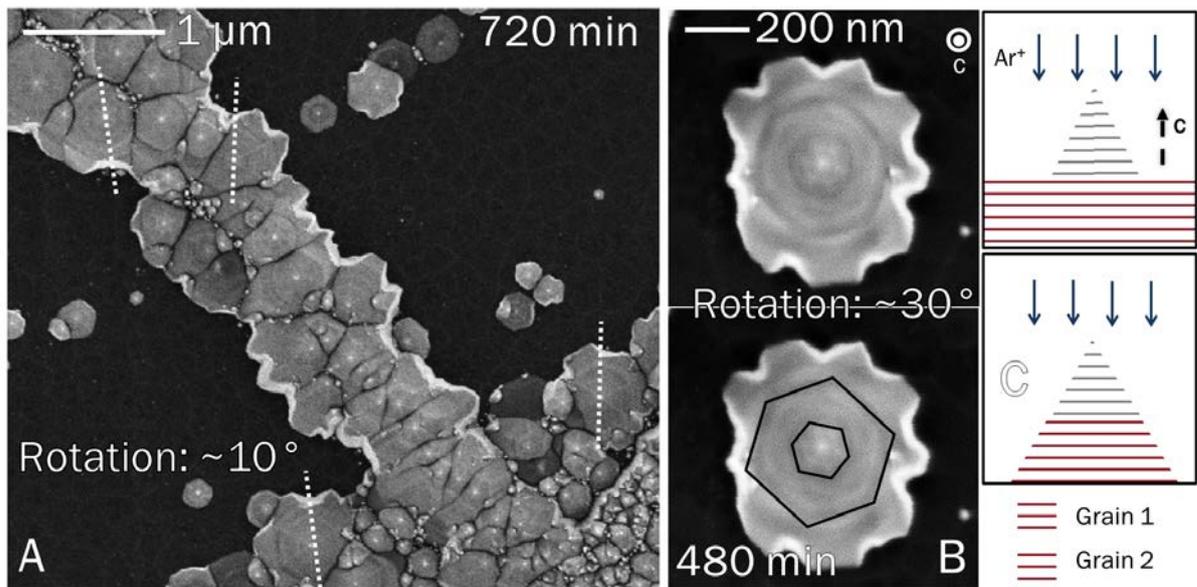


FIGURE 4.20 – (A) Cliché MEB de l’encadré de la Fig. 4.19 à plus fort grandissement ( $t_{pl} = 12$  h). Deux orientations de PHG dans les plans  $ab$  sont matérialisées par des pointillés. (B) Un cristal présentant une orientation double le long de son axe  $c$ , comme souligné par les hexagones, après  $t_{pl} = 8$  h. (C) Schéma explicitant le mécanisme de formation supposé de la PHG de (B).

$ab$ ) décalée d’un angle d’environ  $10^\circ$  par rapport à l’orientation des cristaux à sa droite. Jusqu’alors, tous les cristaux analysés sur un même cristal (flake sur GF) comportaient une orientation cohérente entre eux et avec le flake. C’est toujours le cas sur HOPG car cette orientation multiple dans  $ab$  est due à la fabrication du substrat. En effet, cette dernière génère différents domaines cristallins (ou grains) de diamètre  $< 10 \mu\text{m}$  (voir sec. 2.3.1, p. 93) ayant une orientation qui leur est propre et séparés par des joints de grain (JG). Rappelons qu’un domaine cristallin peut être considéré comme un monocristal parfait. Les JG sont généralement composés de cycles carbonés permettant de lier deux grains d’orientation différente, comme des chaînes pentagone-heptagone [197]. L’orientation multiple des PHG indique qu’elles se sont formées de part et d’autre du JG. Les lignes observées sur la Fig. 4.19 sont donc représentatives des JG. Sachant, de plus, que l’épaisseur des grains est de l’ordre du  $\mu\text{m}$ , chaque nouvelle ligne qui apparaît en fonction du temps correspondrait à un nouveau JG révélé par la gravure.

La micrographie MEB de la figure 4.20B a été obtenue sur le même échantillon après  $t_{pl} = 480$  min. Comme le souligne les deux hexagones noirs, le cristal a une double orientation le long de son axe  $c$  (rotation azimutale de  $30^\circ$  entre les deux hexagones). Ceci confirme qu’un phénomène de migration et arrangement d’adatomes ne peut pas être à l’origine de la croissance de ces structures (formation de la base vers le sommet) mais que c’est bien de la gravure (formation du sommet vers la base). Un mécanisme est donc

proposé sur le schéma de la figure 4.20C. Après avoir gravé sur toute son épaisseur le grain **1** et formé une structure, la gravure érode le grain inférieur **2** qui présente une autre orientation. Or, la PHG formée précédemment résiste à la gravure et protège le grain **2** par effet de masque. On obtient donc une PHG avec une double orientation selon l'axe  $c$ .

Sur HOPG, les JG, composés de défauts, ont une vitesse de gravure spécifique car le traitement par plasma les révèlent en formant des structures alignées. L'hypothèse que nous faisons est schématisée sur la figure 4.21 où 2 grains et un joint de grain (pointillés), sont représentés. Le plasma est allumé à  $t_0$ . Comme nous l'avons vu Fig. 4.20, les PHG se forment de part et d'autre du JG, nous avons donc supposé qu'il se grave initialement plus efficacement que les deux grains. Cela provoque l'apparition de pentes, de part et d'autre du JG ( $t_1$ ), dont les bords de plans peuvent se passiver en formant des boucles. On obtient alors une configuration équivalente à la gravure de la marche de la figure 4.17

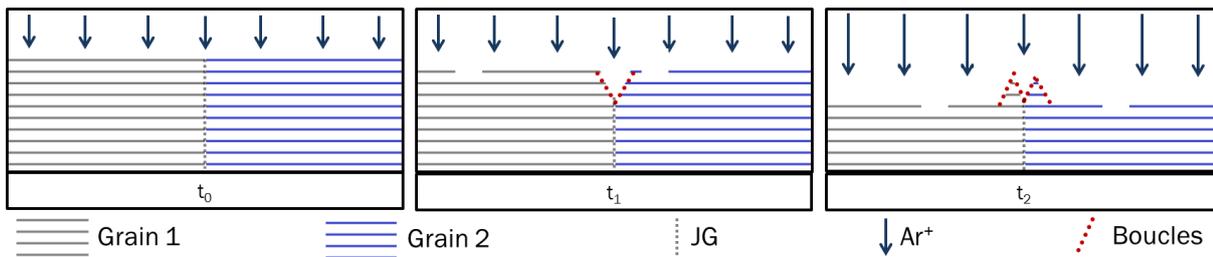


FIGURE 4.21 – Schéma du mécanisme de formation proposé des PHG au niveau des JG de substrat d'HOPG.

si ce n'est que dans ce cas précis, nous avons une marche par grain. Il en résulte qu'au JG, on forme souvent des doublets de structures, chacune ayant l'orientation du grain correspondant ( $t_2$ ). Nous avons également, dès cette figure (4.21) illustré les premiers instants de l'établissement de la rugosité de surface (matérialisée par les trous du plan  $ab$  supérieur) car nous l'utiliserons dans les schémas suivants.

Nous allons maintenant essayer d'expliquer la forte densité de structures obtenue après gravure du feuillet graphitique suspendu sur la figure 4.19. Pour cela, nous nous appuyons sur des clichés MEB. Tout d'abord, la figure 4.22 expose une plaquette de graphite suspendue (**A**) et inclinée car elle apparaît beaucoup plus lumineuse que le reste du substrat. Le grossissement (**B**) révèle que la plaquette comporte des lignes nettement plus gravées qui semblent correspondre aux JG dont nous avons remarqué le caractère linéaire auparavant (Fig. 4.19). De plus, sur toutes ces images, on peut remarquer que le graphite n'est pas gravé de manière homogène car des trous sont créés dans la plaquette suspendue. Ce phénomène peut s'expliquer par le trenching, déjà rencontré sur substrats de GF sur les

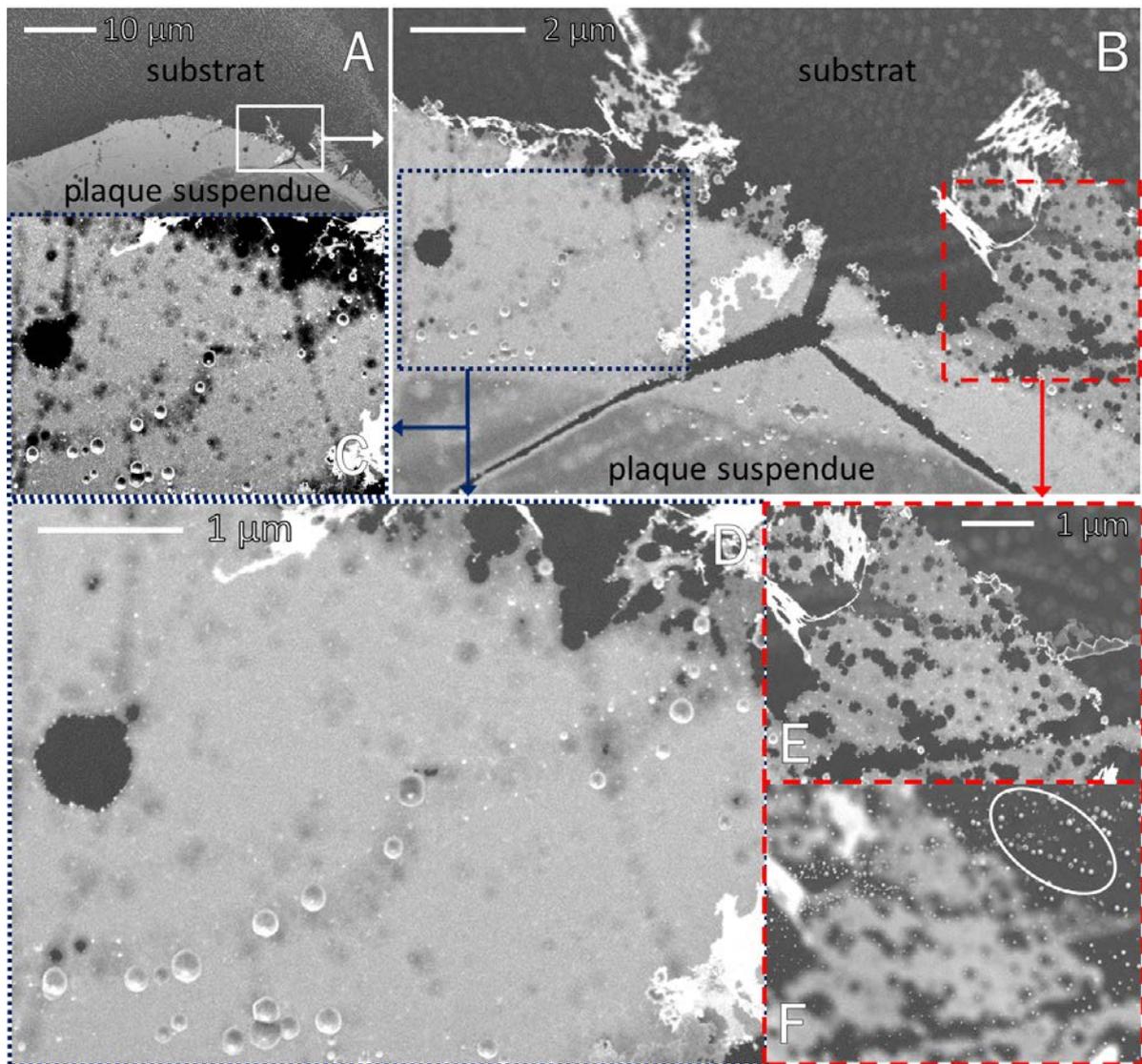


FIGURE 4.22 – Clichés MEB d’une plaquette de graphite suspendue partiellement érodée sur un substrat de HOPG en CS ( $t_{pl} = 4$  h). (C) Image hautement contrastée de (D) où les zones les plus gravées de la plaquette sont accentuées. (E, F) Image de la même zone focalisée sur la plaquette (E) et sur le substrat (F). Le cercle met l’accent sur la forte densité de structures sur le substrat.

CGH (p. 133) et les PHG (p. 152) et par la rugosité induite par l’I3D (Fig. 4.18A).

Nous avons donc poursuivi le schéma de la figure 4.21 avec celui de la figure 4.23 afin de proposer les mécanismes qui expliqueraient ces observations. Tout d’abord, les PHG créées aux JG ( $t_2$ ) localiseraient l’effet de trenching à la base des structures formées de part et d’autre du JG ( $t_3$ ). La vitesse de gravure en serait donc grandement augmentée ( $t_4$ ) jusqu’à graver préférentiellement la plaquette suspendue à la base des structures. Désolidarisées de la plaquette suspendue, les PHG sont alors libérées en phase gazeuse

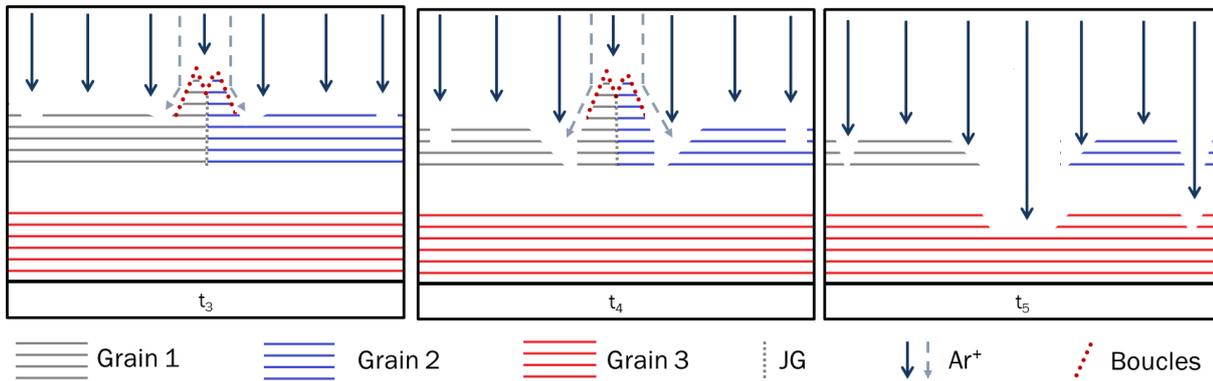


FIGURE 4.23 – Schéma détaillant la formation de lignes et trous préférentiellement gravés sur une plaquette suspendue de HOPG. Suite de la figure 4.21.

( $t_5$ ) et laissent place aux trous linéaires de la figure 4.22. De plus, lorsque le graphite est presque entièrement gravé, la rugosité de surface est accentuée et crée des trous ( $t_5$ ). Nous avons ajouté sur cette figure 4.23, le grain **3** qui représente le substrat sous la plaquette suspendue. Au temps  $t_5$ , la plaquette étant maintenant trouée, les ions peuvent atteindre le grain **3** et donc commencer à le graver.

Après avoir observé la gravure inhomogène d'une plaquette suspendue, intéressons-nous aux fortes densités de PHG qu'elle induit sur le substrat (Figs. 4.19, 480 min et 4.22). Le cliché MEB de la figure 4.24 a été pris dans la même zone que la figure précédente. La plaquette suspendue est parcourue par une bande préférentiellement érodée et la surface du substrat est nanostructurée : des zones de fortes densités sont séparées par des lignes

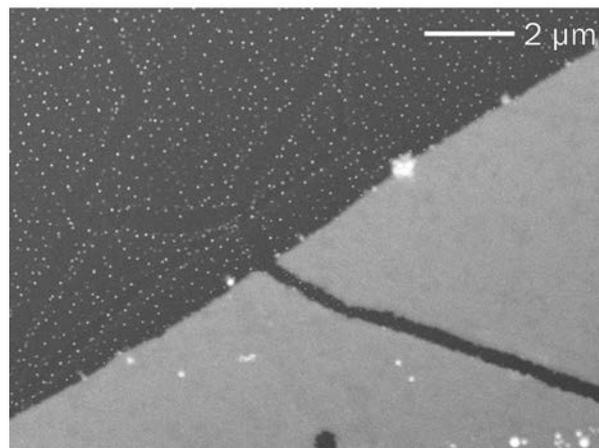


FIGURE 4.24 – Micrographie de la partie gauche (non visible) de la Fig. 4.22A. Nous observons une plaquette suspendue parcourue par une bande gravée préférentiellement ainsi que de fortes densités de structures en formation sur le substrat.

sans relief. Ce phénomène de nanostructuration de la surface du substrat a été observé

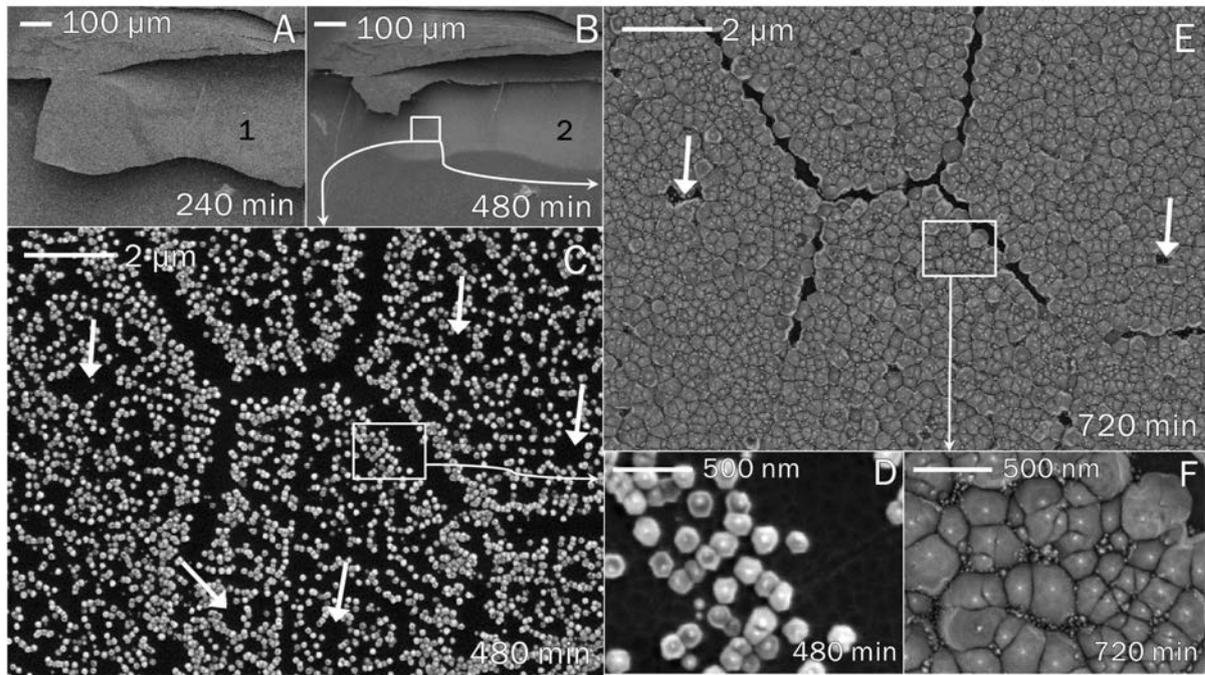


FIGURE 4.25 – Clichés MEB de l'évolution d'une plaquette suspendue **1** sur HOPG traité dans les CS. L'érosion de **1** induit une nanostructuration de la surface du substrat **2** en zones de haute densité de PHG divisées par de larges bandes vides de toute structure.

sur d'autres échantillons d'HOPG. La figure 4.25 propose de suivre l'évolution temporelle d'une telle formation. À  $t_{pt} = 240$  min, une plaquette **1** surplombe une partie du substrat d'HOPG (A). L'érosion de cette dernière induit de larges zones bien distinctes de forte densité de PHG sur le substrat **2** dont la distribution en taille est homogène (480 min, C et D). L'irradiation prolongée (720 min, E et F) montre que la densité évolue peu alors que la taille des structures augmente significativement et similairement pour toutes les pyramides. En revanche, les lignes sans structure (sombres) séparant ces zones sont toujours apparentes indiquant qu'aucune PHG n'a été créée, donc, qu'il n'y a apparemment pas eut de variations locales de la vitesse de gravure. En continuant nos schémas 4.21 et 4.23, nous suggérons une explication possible d'une telle nanostructuration de surface.

En  $t_6$ , à travers les trous mentionnés à  $t_5$ , l'irradiation du substrat continue alors que la plaquette n'est pas encore complètement gravée. Cette dernière joue donc le rôle de masque pour le substrat et la création de PHG avec boucles s'amorce ( $t_6$ ). La conséquence est que les PHG se forment sur les zones protégées du substrat. En d'autres termes, il n'y a pas formation de structures sous les trous de la plaquette suspendue, ce qui correspond aux zones sombres (sans relief) des figures 4.24, diagonale haut gauche, et 4.25. Le résultat est présenté à  $t_F$ , fin du traitement par plasma.

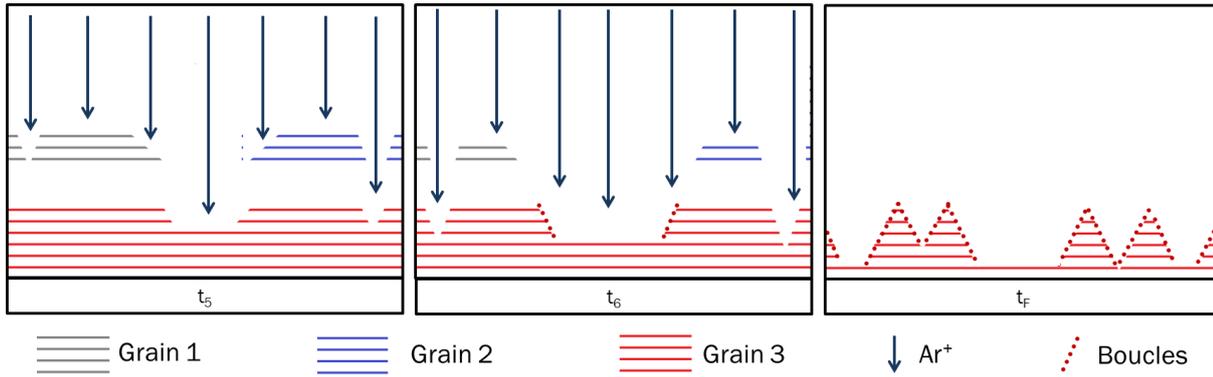


FIGURE 4.26 – Représentation schématique de la gravure inhomogène (JG, rugosité de surface) d'une plaquette suspendue sur HOPG menant à une structuration de la surface du substrat.

Grâce à de nombreuses études de la topographie de surface, nous avons détaillé un mécanisme de formation des PHG qui s'appuie sur des variations locales de vitesses de gravure induites par des défauts topographiques (masques, marches et bords de flake sur GF et JG sur HOPG). Cette dernière sous-section décrit la topographie très particulière résultante de la gravure de feuillets graphitiques suspendus aléatoirement au-dessus d'un substrat de HOPG qui peut engendrer une forte densité homogène de PHG. Afin de mieux contrôler la taille et la densité des structures formées par gravure, nous avons cherché une méthode plus appropriée.

## 4.3 Vers un contrôle de la taille des structures

### 4.3.1 Modes inductif et TG

#### Irradiation par ions de plus faible énergie

Les pyramides à base hexagonale de graphite présentées jusqu'alors sur substrats de GF ou HOPG ont été obtenues en mode hélicon+TG, *i.e.* sous irradiation par ions  $\text{Ar}^+$  à 25 eV. En mode inductif (IND) ou Trivelpiece-Gould (TG), la caractéristique courant-tension obtenue au chapitre 3 (sec. 3.2.2, p. 116 et 118) par sonde de Langmuir résulte en un  $(V_p - V_f)$  d'environ 12 V. En considérant l'équation 1.13 (p. 38), les ions transfèrent donc jusqu'à  $T_{trans} = 9$  eV aux atomes de la matrice graphitique. Cette valeur, bien qu'inférieure au seuil énergétique de déplacement  $T_d = 15 - 20$  eV du graphite, permet d'obtenir une vitesse de gravure, en mode TG ou IND, d'environ  $0.55 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  sur GF. Cela indiquerait qu'à une telle énergie ( $E_{ion} = 12$  eV), la différence de flux ionique entre les modes TG ( $3.0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) et IND ( $8.0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) n'a pas d'incidence sur

la vitesse de gravure. De plus, cette valeur n'est que 40% inférieure à celle obtenue en mode HEL+TG ( $0.9 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ). Comment expliquer une telle perte de matière si les ions incidents ont une énergie trop faible pour ne serait-ce que déplacer les atomes de la matrice graphitique? Ce type d'interactions a été peu étudié mais plusieurs suggestions peuvent être proposées. Tout d'abord, comme le détaillent, entre autres, Rousseau *et al.* [127], les valeurs seuils sont réduites en conditions plasma car, comparé à un faisceau d'ions, d'autres espèces énergétiques, comme les atomes métastables ( $\simeq 11 \text{ eV}$  pour  $\text{Ar}^m$ ), les photons et les électrons, atteignent eux aussi la surface. Leurs effets individuels ne sont néanmoins pas suffisants pour induire des dommages importants au substrat. Cependant, un mécanisme collectif, appelé effet synergique, est souvent évoqué, même si, à notre connaissance, encore mal compris. De plus, comme évoqué sec. 1.5.2 (p. 43), les atomes des bords de plans sont plus faiblement liés que ceux compris en surface et un apport énergétique inférieur à  $T_d$  est suffisant pour les éjecter.

### État des surfaces traitées

Dans les conditions standard sur GF, l'état des surfaces traitées est sensiblement similaire en mode IND ou TG (Fig. 4.27). Tout comme en mode HEL+TG, les structures sont situées sur les larges flakes du substrat (voir **A**) et non sur les zones de forte mosaïcité. Un agrandissement  $\times 10$  sur un des flakes montre une très grande densité de structures dont les plus grandes exposent une forme pyramidale (**B**). En mode IND, nous pouvons remarquer, sur le cliché MEB en orientation [001] (**C**), que les structures avec arêtes visibles sont des PHG, en tout point semblables à celles observées jusqu'alors sur substrats de GF en mode HEL+TG, aussi bien pour la distribution en taille (50–800 nm de diamètre) que pour l'angle d'apex  $\simeq 40^\circ$  (**D**). Cependant, la surface des flakes supportant les PHG est parcourue de nanocônes lui donnant un aspect très rugueux. Il semblerait qu'à plus faible énergie la surface subisse une gravure inhomogène des plans graphitiques à l'inverse d'un régime d'I3D en HEL+TG ( $T_{trans} > T_d$ ) où la surface est érodée de manière homogène. Un tel phénomène a déjà été observé par Peng *et al.* [198] sur des films de carbone amorphe formés par dépôt physique en phase vapeur, à basse pression (7.5 mTorr) et en argon pur, sur des substrats polarisés (70 V, faible rugosité) ou non (20 V, forte rugosité) sachant que le seuil énergétique moyen de déplacement des atomes de leurs films est d'environ 50 eV.

Afin de mieux comprendre la topographie résultante des traitements dans ces modes de couplage, un traitement de 40 min dans les CS HEL+TG a été effectué sur un substrat préalablement exposé à une irradiation de 4 h en mode IND. La figure 4.28A rend compte de l'état de surface après le pré-traitement en mode IND. La micrographie offre des similitudes avec la Fig. 4.20B (p. 169) car les plus gros cristaux ont deux orientations

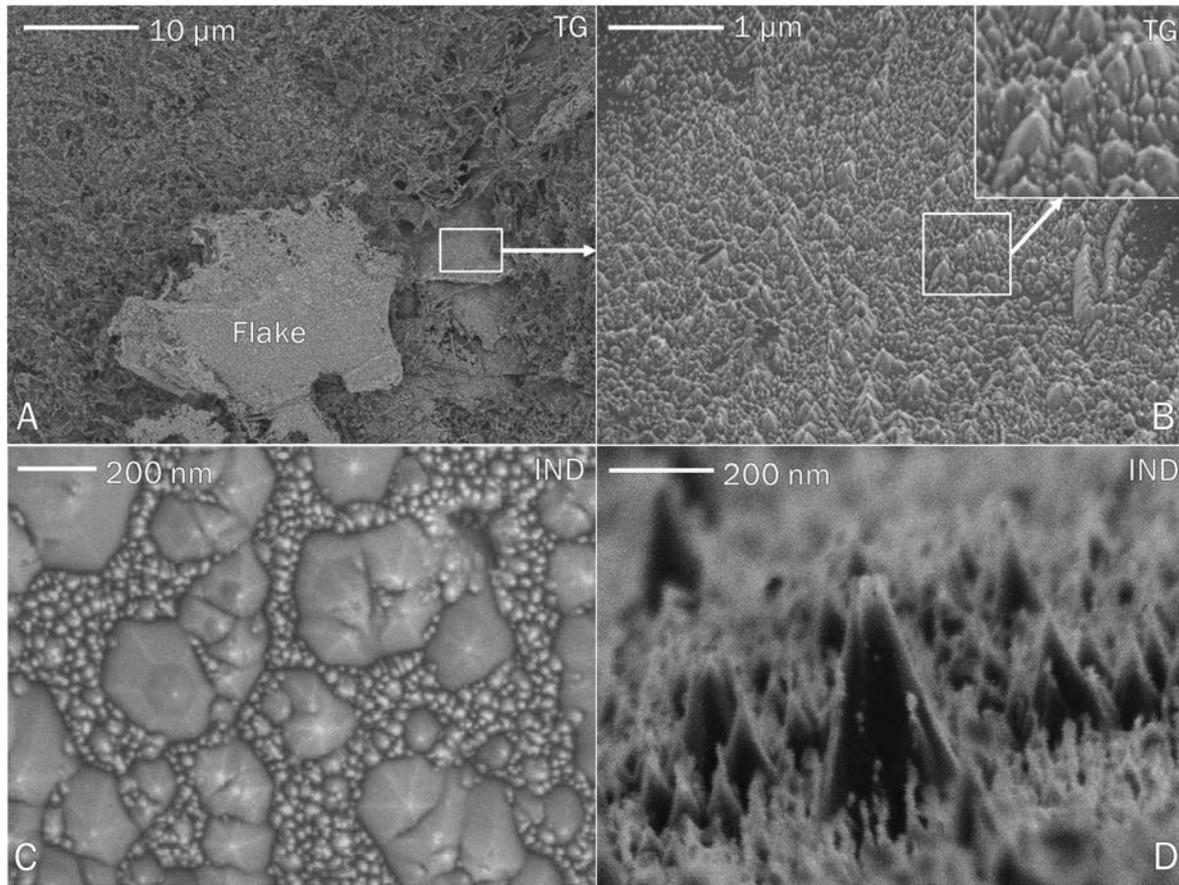


FIGURE 4.27 – Images MEB de substrats de GF traités en CS en modes TG et IND. Quel que soit le mode de couplage, les PHG se situent sur de larges flakes (A) et en de fortes densités (B, C, D). L’axe de zone est [001] sur (C) et [010] sur (D).

selon leur axe  $c$ , montrant le passage en profondeur d’un flake à un autre (comme avec les grains sur HOPG). La formation des PHG apparaît donc similaire à celle suggérée dans la section précédente.

Après traitement supplémentaire de 40 min dans les CS (Fig. 4.28B), donc à 25 eV, deux choses sont à mettre en évidence. Premièrement, nous constatons que les PHG sont faiblement gravées en CS. En effet, en observant les encadrés blancs de la figure 4.28 obtenus par modifications de contraste et luminosité, on note que l’orientation supérieure de la PHG se réduit avec l’exposition au plasma. En comparant les diamètres et en prenant un angle d’apex de  $40^\circ$ , on peut estimer la vitesse de gravure des PHG à environ  $v_{g,PHG} = 0.1 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ . Deuxièmement, les PHG et nanocônes créés sous irradiation ionique à 12 eV (IND) semblent bien résister à l’I3D à 25 eV (HEL+TG) car l’état de surface n’a que très peu varié, particulièrement pour les PHG (plus grosses structures). On distingue cependant un réarrangement des nanocônes de plus petites tailles (voir pointillés

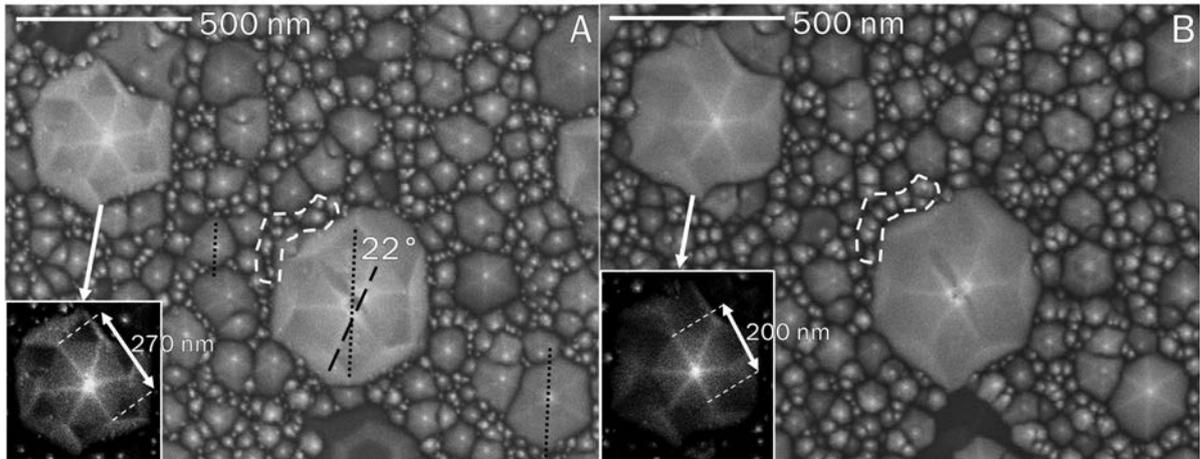


FIGURE 4.28 – Clichés MEB de PHG sur une même zone du substrat de GF après 4 h de prétraitement en CS IND (A) puis après 40 min de traitement supplémentaire dans les CS HEL+TG (B). Les plus grandes PHG ont deux orientations selon leur axe  $c$ . Les encadrés blancs mettent en évidence la gravure d'une de ces orientations.

blancs) avec une légère baisse de densité. Ce lien entre taille de structure et résistance à l'irradiation s'avère très important pour les pré-traitements en mode IND sur HOPG.

### 4.3.2 Traitement sur HOPG

Nous venons de montrer que le traitement par plasma IND sur GF induit sur les plaquettes de graphite une forte densité de PHG et nanocônes. L'idée est donc d'utiliser le même procédé sur un substrat beaucoup plus homogène comme HOPG afin d'obtenir une densité de structures de taille relativement constante. Le résultat est présenté Fig. 4.29 où l'on observe, en (A), l'état de la surface après 6 h de traitement en plasma inductif et, en (B), après 4 h supplémentaires en CS. Les apex des pyramides apparaissent toujours très clairs au MEB, augmenter le contraste permet de les mettre en évidence (encadrés blancs). Avec cette méthode, on peut considérer que chaque point représente une PHG et ainsi accéder à la densité et taille moyenne des structures grâce à la fonction *Analyze particles* du logiciel ImageJ qui compte chaque point isolé. Nous obtenons ainsi une densité environ 1.5 fois supérieure avant le traitement en CS. Les structures les moins résistantes (possiblement celles de plus petites tailles) ont été gravées préférentiellement permettant aux autres de grossir car, comme nous l'avons vu, la densité est un facteur limitant de la taille des structures (Figs. 4.6C, p. 153 et 4.14,  $t_3$ , p. 163). En considérant les bases des PHG comme des hexagones de même diamètre remplissant de façon homogène la surface du substrat, on peut approximer le diamètre moyen des structures à environ 55 nm après 6 h en IND et environ 70 nm après 4 h supplémentaires en HEL+TG. Notons que (A) et

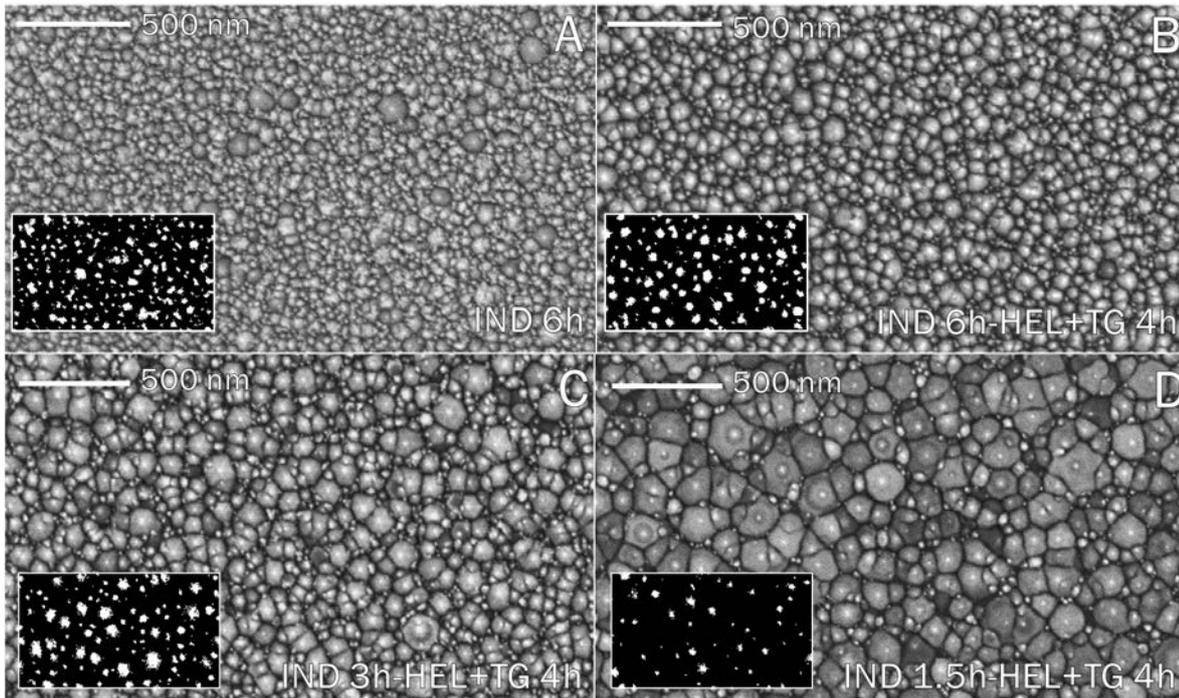


FIGURE 4.29 – Clichés MEB de substrats de HOPG ayant subi différents traitements par plasma dont la durée et le mode de couplage sont indiquées. Les zones encadrées sont fortement contrastées afin de mettre en valeur les apex des pyramides.

(B) imagent deux zones différentes d'un même échantillon.

Plusieurs autres traitements par plasma ont été effectués, alliant une irradiation préliminaire en mode IND à durée variable (40 min, 90 min Fig. 4.29D et 180 min Fig. 4.29C) suivie de 4 h de traitement dans les CS HEL+TG. Les résultats présentés dans le tableau 4.1 ont été obtenus en analysant les clichés avec le logiciel ImageJ en émettant la même hypothèse sur le remplissage de la surface que précédemment. Nous avons donc

Traitement initial IND (min)	0	40	<b>90</b>	<b>180</b>	<b>360</b>	<b>360</b>
Traitement secondaire CS (min)	240	240	240	240	240	<b>0</b>
Recouvrement de la surface	JG	JG	Total	Total	Total	Total
Diamètre moyen des structures (nm)	n/a	n/a	<b>70</b>	<b>85</b>	<b>120</b>	<b>55</b>
État de surface (Fig.)	<b>4.19</b>	Similaire à <b>4.19</b>	<b>4.29D</b>	<b>4.29C</b>	<b>4.29B</b>	<b>4.29A</b>

Tableau 4.1 – Résultats des diamètres moyens des PHG obtenus après différents traitements par plasma sur HOPG. n/a signifie non applicable.

obtenu un diamètre moyen minimum d'environ  $d_{moyen} = 55$  nm avec  $t_{pl} = 6$  h de prétraitement uniquement (Fig. 4.29A) et un maximum de 120 nm pour 90 min de prétraitement puis 4 h dans les CS HEL+TG (Fig. 4.29D). Il faut noter qu'un traitement

IND de 40 min (non représenté) n'est pas suffisant pour induire des nanocônes de taille suffisante; ils ne résistent donc pas au traitement dans les CS HEL+TG et la topographie finale du substrat ressemble à celle observée Fig. 4.19, 240 min, c'est-à-dire que les PHG se sont formées aux JG uniquement. Il est probable qu'en augmentant le temps de pré-traitement et donc la taille des structures, de plus en plus de nanocônes résistent à la gravure plus efficace du mode HEL+TG. Cela montre donc qu'un contrôle sur la taille moyenne des structures est possible et que lorsque le temps de pré-traitement en CS IND diminue, la taille moyenne des structures augmente (la densité de structures diminue).

En plus d'une influence possible sur la taille des PHG, l'autre intérêt du pré-traitement en CS IND est le recouvrement total du substrat en un temps relativement court. En seulement  $t_{pl} = 90 + 240 = 330$  min d'irradiation, la totalité de la surface est nanostructurée (Fig. 4.29D). Lors d'un traitement unique dans les CS HEL+TG, 1200 min ne permettent pas un tel remplissage car la formation des structures se fait en majorité au niveau des JG (Fig. 4.19, 1200 min).

Les substrats de GF où les structures sont réparties de façon aléatoire (larges flakes uniquement) ne permettent pas l'utilisation de diagnostics peu résolus spatialement (la surface sondée ne contiendra probablement qu'une faible proportion de PHG). De même, si la résolution spatiale est trop fine, il faut savoir si la zone sondée contient des pyramides, nécessitant donc de coupler la technique avec de la microscopie optique ou électronique. Les fortes densités de cristaux recouvrant de façon homogène les substrats d'HOPG sont donc un véritable avantage pour caractériser les propriétés des PHG.

## 4.4 Conclusion

Les pyramides hexagonales de graphite (PHG) sont des cristaux de graphite submicroniques formées par irradiation ionique de faible énergie ( $E_{ion} = 25$  eV) à basse pression (10 mTorr) et basse température (650°C) dans un plasma d'argon pur à partir de substrats de graphite flexible (GF) et HOPG. Dans ce chapitre, elles ont été finement caractérisées par des analyses de MEB et HRTEM.

Nous avons tout d'abord montré l'importance de la désorption des molécules ( $H_2O$ ,  $O_2$ ) contenant les espèces H et O adsorbées par le substrat à l'atmosphère et conduisant, lorsque libérées pendant le traitement par plasma, à des effets de gravure chimique.

Ensuite, sont détaillées les propriétés morphologiques et cristallographiques des cristaux par MEB et HRTEM. Les PHG ont un angle d'apex relativement constant (40°), une taille limitée par l'épaisseur des cristaux du substrat et une orientation cohérente avec le flake qui les supporte. Les analyses fines en HRTEM ont révélé la haute pureté

de ces cristaux. En surface cependant, les bords des plans sont terminés par des boucles simples (seulement deux plans basaux sont impliqués) dont beaucoup possèdent un diamètre proche de la distance interplanaire  $d_{002}$  du graphite indiquant la présence possible de défauts (cycles pentagones). Toutes les pyramides que nous avons observées possèdent des boucles, attestant donc de leur bonne résistance à l'irradiation. Aussi, nous avons caractérisé des PHG naturelles ayant des propriétés similaires, c'est-à-dire une haute pureté graphite et des boucles en surface. Il est cependant difficile de supposer une formation par des processus semblables car l'environnement à l'origine de ces cristaux naturels est très certainement différent de nos conditions.

Des études cinétiques par MEB ont été réalisées sur GF et HOPG et dans plusieurs conditions d'irradiation ioniques (mode IND avec  $E_{ion} = 12$  eV et  $v_g = 0.5 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ , ou mode HEL+TG avec  $E_{ion} = 25$  eV et  $v_g = 0.9 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ). Elles ont mené à la proposition d'un modèle de formation basé sur l'anisotropie de gravure des défauts topographiques (marches, bord de plaquettes de graphite sur le graphite flexible ou joints de grain sur l'HOPG) et l'inhomogénéité de gravure au niveau d'impuretés agissant comme masques. Ces différences locales de vitesse de gravure engendrent des bords de plans non terminés qui se lient entre eux pour minimiser leur énergie de surface, en créant des boucles qui résistent à l'irradiation. Le mécanisme continue ainsi pour former les PHG. Nous avons aussi été capables d'estimer les vitesses de formation et de gravure des pyramides à environ  $0.3 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  et  $0.1 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ , respectivement. Enfin, nous avons présenté une procédure de nanostructuration de la surface de HOPG. Un pré-traitement en mode IND permet de créer de très fortes densités de nanocônes/pyramides sur tout le substrat qui résistent ensuite au traitement en mode HEL+TG. En modifiant le temps de pré-traitement, il est possible de changer la densité et donc la taille finale des cristaux. Comparé aux substrats de GF où les cristaux sont répartis aléatoirement, un échantillon de HOPG recouvert entièrement et de façon homogène permettrait l'utilisation de diagnostics quelque soit leur résolution spatiale afin de caractériser les propriétés physiques des boucles et de ces nouveaux cristaux.

# Conclusion générale

Ces travaux de thèse concernent l'étude des interactions plasma-surface appliquées à la formation de cristaux graphitiques submicroniques par plasma radiofréquence basse pression (10 mTorr) dans le mélange Ar/H<sub>2</sub>. Les processus d'érosion identifiés ont été la gravure chimique assistée par irradiation ionique (ECAI) et les dommages induits par l'irradiation ionique (gravure physique, I3D en Ar pur). Ces régimes sont caractéristiques des conditions pour lesquelles l'énergie  $E_{ion}$  des ions, créés par le plasma et bombardant les échantillons, est relativement faible, c'est-à-dire dans le cas où les substrats ne sont pas polarisés ( $E_{ion} < E_{pulvérisation}$ ).

L'objectif de cette thèse était de proposer un modèle de formation des pyramides hexagonales de graphite afin d'en maîtriser la synthèse et la structuration de surface, ainsi que mieux comprendre les interactions plasma-graphite. Sa réalisation a nécessité l'utilisation de diagnostics plasma (sondes de Langmuir, spectroscopie d'absorption par diode laser et spectroscopie optique d'émission), pour caractériser les décharges dans différentes conditions, et l'analyse des échantillons par microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission haute résolution (HRTEM). Il est possible de classer les nouvelles structures carbonées obtenues en deux grandes familles (pyramides hexagonales de graphite et cônes graphitiques à hélices), dont des similarités peuvent être établies.

Tout d'abord, afin de bien contrôler la température de la surface des échantillons, qui peut être un paramètre fondamental dans les procédés de traitement par plasma, nous avons vérifié que celle mesurée par le thermocouple situé à 1 cm sous l'échantillon, et fixée à 650°C, était bien celle de l'extrême surface. Pour cela, nous avons déterminé la température du gaz par absorption laser et observé qu'elle était bien en équilibre avec celle du porte-échantillon.

Les différents régimes de gravure ont ensuite été identifiés, en fonction des conditions expérimentales, grâce aux résultats de sondes de Langmuir, de spectroscopie optique d'émission et de vitesses de gravure (estimées par perte de masse). Il a été montré qu'en

argon pur et sur des substrats de graphite flexible, le processus I3D est extrêmement sensible à l'énergie maximale transférable  $T_{trans}$  par les ions qui doit être supérieure au seuil de déplacement des atomes de carbone dans le graphite ( $15 < T_d < 20$  eV). Ainsi, en mode de couplage radiofréquence inductif (IND), où  $E_{ion} = 12$  eV ( $T_{trans} = 9$  eV), le rendement de gravure  $Y$  (nombre d'atomes gravés divisé par nombre d'ions incidents) est environ trois fois inférieur à celui obtenu en mode hélicon+Trivelpiece-Gould (HEL+TG), où  $E_{ion} = 25$  eV ( $T_{trans} = 18$  eV), qui est d'environ  $Y = 3 \cdot 10^{-6}$ . Avec l'injection d'hydrogène dans le mélange gazeux, la production des radicaux H dans le plasma augmente de manière significative le rendement de gravure qui, après un régime de transition (I3D+ECAI) pour les pourcentages relativement faibles d'H<sub>2</sub> (< 10% du mélange gazeux total Ar/H<sub>2</sub>), évolue vers un régime d'ECAI. L'évolution de la vitesse de gravure est alors comparanle avec celle de la raie d'émission optique de l'hydrogène atomique H.

Les études cinétiques par MEB ont permis de mettre en évidence l'érosion privilégiée des bords de plans du graphite, accessibles dans certains défauts topographiques (marches, pentes, bords de plaques graphitiques ou flakes, etc.), menant à une vitesse de gravure, non seulement perpendiculairement (dans l'épaisseur des flakes) mais aussi parallèlement à la surface des échantillons. Ces zones de gravure inhomogène sont à l'origine de la formation des nouvelles structures que nous avons synthétisées, aussi bien en Ar pur qu'en mélange Ar/H<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub> pur. Avec l'hydrogène, les cônes graphitiques à hélices (CGH) se révèlent être des cristaux submicroniques hautement ordonnés de graphite dont seule leur extrême surface, parcourue de sillons (hélices), est affectée par les flux radicalaires et ioniques (ECAI). En effet, une amorphisation de surface et des boucles liant les bords des plans basaux graphitiques ont été observées par HRTEM. La comparaison des densités, tailles et formes géométriques des structures obtenues en fonction du mélange gazeux souligne des corrélations avec la vitesse de gravure et une augmentation du nombre de sillons avec le pourcentage d'hydrogène (pas de sillons en Ar pur). Ces derniers sont donc clairement engendrés par la gravure chimique. Sans hydrogène, les CGH ne sont plus synthétisés et l'I3D donne alors de nouveaux cristaux submicroniques : les pyramides hexagonales de graphite (PHG).

Les processus de la gravure chimique assistée par irradiation ionique étant extrêmement complexes, et induisant une amorphisation de surface et des sillons, nous avons proposé un modèle de formation des PHG par gravure physique, la majorité des expériences ayant été effectuées en mode HEL+TG. Les PHG ont donc été finement caractérisées par MEB et HRMET, ce qui a démontré leur haute pureté graphitique. Les bords des plans forment là encore des boucles dont les diamètres peuvent être remarquablement aussi

faibles que la distance interplanaire  $d_{002}$  du graphite (0.3354 nm). Nous n'avons pas pu le constater mais ce phénomène de courbure importante implique certainement des défauts dans la matrice graphitique, comme par exemple des cycles pentagones.

Sur les PHG, aucune amorphisation de la surface et de boucles multiples en surface n'ont été observées. Nous avons donc, en accord avec les mesures de température du gaz, éliminé l'hypothèse d'agglomération d'adatoms comme processus majoritaire de formation de ces cristaux. De nombreuses études cinétiques par MEB ont finalement permis de proposer que la gravure anisotrope d'une marche (ou inhomogène autour d'un masque) semble être le phénomène principal responsable de la création des boucles (qui résistent à l'I3D) et, par conséquent, de la formation des PHG. L'utilisation de substrats de graphite hautement orienté (HOPG) a confirmé ce mécanisme de formation. Enfin, les conditions en énergies et en flux des ions ont été modifiées pour créer des nanopyramides en mode IND, ces dernières résistant ensuite mieux à la gravure en mode HEL+TG. Cette procédure a permis de structurer la surface de l'HOPG en recouvrant entièrement les substrats d'une forte densité de PHG dont la distribution en taille peut être contrôlée en ajustant le temps de pré-traitement en mode IND.

Les différences entre CGH et PHG, formées par des processus de gravure très différents, ne sont pas aussi importantes qu'on pourrait le croire à première vue. En effet, morphologiquement, l'hydrogène provoque un désordre en surface qui induit la forme géométrique des CGH. Au niveau du mécanisme de formation, au contraire des PHG, les CGH ne s'observent pas au niveau des joints de grain de l'HOPG. Elles sont également en plus faible densité sur les surfaces planes sans défaut (que nous appelons les terrasses). D'autres investigations sont bien entendu encore nécessaires pour mieux comprendre ces phénomènes, en particulier la synthèse des CGH. Néanmoins, les similarités sont nombreuses car les deux types de cristaux sont graphitiques, possèdent des boucles simples en surface et s'observent en densités plus importantes au niveau des défauts topographiques.

## Perspectives

La découverte des PHG et CGH, ainsi que les travaux réalisés, ouvrent la voie à de nombreuses perspectives. Nous en proposons quelques-unes ci-dessous.

Il nous semble important d'étudier plus précisément le lien entre vitesses de gravure anisotropes et synthèse des cristaux. Un modèle complet prenant en compte la formation des structures par les ions (argon et/ou hydrogène) et les atomes H, mais aussi la gravure des CGH et PHG par ces mêmes espèces qui leur donnent naissance serait le but ultime.

Pour cela, de nombreuses informations (processus de gravure du graphite et des boucles) manquent. Une comparaison avec d'autres gaz moléculaires (oxygène, azote...) apporterait peut-être des indices sur la création des sillons. En ce qui concerne l'I3D, la polarisation de l'échantillon permettrait d'étudier l'influence de l'énergie des ions plus précisément car nous n'avons pu utiliser que deux valeurs relativement éloignées (12 et 25 eV). De plus, en ayant la possibilité de fixer cette énergie grâce à la polarisation, on pourrait caractériser l'effet seul de la variation du flux d'ions (en variant par exemple la puissance rf dans les modes IND et/ou HEL+TG). Un autre gaz atomique pourrait également être utilisé afin de voir l'impact de la masse des ions incidents, cette dernière modifiant l'énergie transférée à la matrice graphitique ( $T_{trans}$ ). Les PHG, une fois formées en plasma d'Ar et caractérisées, pourraient être traitées avec d'autres plasmas (autres gaz, polarisation, flux d'ions, *etc.*) afin d'en étudier leur possible résistance aux différents processus de gravure.

La faisabilité de produire des substrats entièrement recouverts de structures peut permettre des analyses avec certains diagnostics de surface qui semblent difficilement réalisables sur des substrats inhomogènes. Par exemple, caractériser les boucles liant les plans graphitiques avec la spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (NEXAFS). Dans cette technique, les électrons de cœur du matériau absorbent les rayons X à différentes énergies en fonction des orbitales moléculaires qu'ils peuvent occuper et qui dépendent donc des liaisons de l'atome considéré avec ses proches voisins (p. ex. orientation et longueur des liaisons) [199]. Ce type de boucles se retrouve en bordure des graphène multifeuillets ; un contrôle de la formation ou le diamètre de celles-ci peut donc être d'intérêt pour la recherche sur le graphène [186, 200]. La spectroscopie Raman sonde les états vibratoires de la surface et pourrait aussi montrer une réponse caractéristique de ces boucles [84].

Enfin, les PHG ont un rapport d'aspect élevé (petit angle d'apex) et semblent présenter, notamment grâce aux boucles, une stabilité aussi bien thermique, mécanique que chimique. Ces structures pourraient donc être d'excellents candidats pour des applications d'émission de champ. De telles mesures sont par exemple développées par Malesevic *et al.* sur des multi-feuillets de graphène orientés verticalement [8] ou Salernitano *et al.* sur des nanofibres de carbone [201].

# Table des figures

1.1	Représentation schématique du modèle atomique de Bohr. L'électron orbite autour d'un noyau chargé. Les orbitales ont des énergies bien définies et la migration des électrons entre ces dernières requiert l'absorption ou l'émission de l'énergie de transition correspondant à la différence énergétique entre ces niveaux. . . . .	8
1.2	Cas de l'atome d'hélium ( $n = 1, l = 0$ ) [17]. ( <b>gauche</b> ) Graphique de la partie réelle de la fonction d'onde $\psi(x)$ et de la densité de probabilité $ \psi(x) ^2$ associée en fonction de la position, centrée sur le noyau atomique. La probabilité de présence sur l'axe $x$ est imagée par des cercles contrastés rouges. ( <b>droite</b> ) Représentation schématique de la densité de probabilité électronique autour du noyau d'hélium.	9
1.3	Réprésentation des fonctions d'onde associées aux cinq premières orbitales atomiques (atome de néon). Le diagramme représente l'ordre de remplissage des orbitales $l$ selon la règle de Klechkowski. [17] . . . . .	9
1.4	Réprésentation de la probabilité de densité électronique dans une liaison $\sigma$ entre deux atomes [17]. L'orbitale moléculaire contient l'axe passant par les deux noyaux atomiques. . . . .	10
1.5	Représentation des orbitales moléculaires hybridées $sp^1$ , $sp^2$ et $sp^3$ [17]. . . . .	11
1.6	Diagramme de phase ternaire des différents allotropes du carbone en fonction de leur hybridation [19]. P/H représente le rapport de cycles pentagonaux sur cycles hexagonaux. La liste des allotropes est non exhaustive. . . . .	14
1.7	( <b>A</b> ) Maille cristalline du diamant. Ce motif se répète dans les 3 dimensions de l'espace pour former les cristaux de diamant. Une seule maille est représentée, ce qui explique l'absence de liaison pour certains atomes. [17] ( <b>B</b> ) Cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) de pyramides de diamant verticalement alignées formées par CVD [20]. . . . .	14
1.8	Diagramme de phase ternaire et quelques propriétés des différents types de carbone amorphe hydrogéné [23]. . . . .	16

- 1.9 Maille **(i)** et réseau direct **(ii)** et réciproque **(iii)** du graphite [17]. Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  et les vecteurs de base  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  du réseau direct et  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  du réseau réciproque sont indiqués. Le losange en pointillés représente la maille dans le réseau direct. La configuration de bord des plans graphitiques, armchair ou zigzag, ainsi que deux distances interréticulaires  $d_{hkl}$  sont indiquées. . . . . 17
- 1.10 Exemples de plans cristallins repérés par leurs indices de Miller  $hkl$ . Les vecteurs  $\vec{x}$ ,  $\vec{y}$  et  $\vec{z}$  sont analogues aux vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  du réseau direct. [33] . . . . . 18
- 1.11 **(A)** Représentation schématique d'un fullerene  $C_{60}$  possédant 12 cycles carbonés pentagonaux et 20 cycles hexagonaux [17]. **(B)** Imagerie par MET haute résolution d'un  $C_{60}$  (flèche rouge) sur une monocouche de graphène [47]. **(C)** Photographie de cristaux de fullerène  $C_{60}$ . L'encadré présente l'arrangement cristallin. [17] 21
- 1.12 **(A)** Représentation schématique de nanotubes de carbone simple paroi. En fonction de la chiralité du tube, ce dernier possède des propriétés différentes. **(B)** Cliché de microscopie électronique en transmission haute résolution d'un nanotube simple paroi de 0.4 nm de diamètre inclus dans un nanotube multi-parois [57]. . 22
- 1.13 Schéma du graphène : plan infini en 2D de cycles hexagonaux carbonés. Il peut être considéré comme la base de tous les allotropes hybridés  $sp^2$  : enveloppé en fullerène 0D, roulé en nanotube 1D ou bien encore empilé en graphite 3D [66]. . 24
- 1.14 Représentations schématiques et/ou clichés MET des différentes configurations des nanofibres de carbone [87]. **(a)** SWCNT, **(b)** MWCNT, **(c)** en plaquettes (*platelet*), **(d)** à chevrons (*herringbone*), **(e)** tubulaire, **(f)** en cornets empilés (*stacked-cup*), **(g)** et en cône-hélice (*cone-helix*). . . . . 26
- 1.15 Représentation schématique de la croissance d'une nanofibre de carbone par CVD sur un catalyseur. **(1)** Diffusion en surface et **(2)** dans le catalyseur [88]. . 27
- 1.16 Images MET de CNF avant **(a)** et après traitement thermique à 1000 **(b)**, 1500 **(c)** et 2800°C **(d)** [90]. Le cliché de diffraction en **(a)** montre le caractère plus amorphe de la fibre avant le traitement thermique. . . . . 28
- 1.17 Cônes et cristaux polyédraux de graphite. **(A)** Cliché MEB d'un cristal polyédral de graphite de type tubulaire avec un nanotube en son centre [96]. **(B)** Imagerie MET d'un tel cristal avec des boucles (ou arches) le long de ses facettes [84]. **(C)** Cônes de graphite à l'état naturel, empilement de type cône-hélice [81]. **(D)** Cliché MET de l'apex d'un cône de type tubulaire. Les flèches indiquent des boucles simples liant les plans de graphène [80]. . . . . 29
- 1.18 Nanocônes de graphite formés par plasma à l'aide de deux processus différents : dépôt **(gauche)** [9] et gravure **(droite)** [11]. . . . . 30

1.19	Sections efficaces élastiques et inélastiques en plasma d'argon. La courbe grise représente une fonction de distribution en énergie des électrons de type Maxwellienne centrée sur 1 eV [102]. . . . .	32
1.20	Représentation du potentiel $\phi$ et des densités électronique $n_e$ et ionique $n_i$ à l'interface plasma-paroi illustrant la présence d'une gaine d'épaisseur $s$ [102]. $V_0$ est le potentiel à la paroi. . . . .	35
1.21	Quelques exemples d'interactions entre plasma et surface carbonée dans un plasma d'hydrogène. Les espèces du plasma autres que H et H <sup>+</sup> ne sont pas prises en compte [106]. . . . .	36
1.22	(A) Densités ioniques $n_i$ et électronique $n_e$ en fonction de la proportion d'Ar $f_{Ar}$ dans le mélange Ar/H <sub>2</sub> [107]. (B) Température électronique $T_e$ et masse effective des ions $M_{eff}$ en fonction de $f_{Ar}$ . $T_{e,\Delta V}$ (carrés vides) est la valeur d'intérêt pour notre étude car déterminée par sondes de Langmuir [108]. $p = 7.5$ mTorr, $P_{rf} = 600$ W. . . . .	37
1.23	Schéma du phénomène de pulvérisation [17]. Une cascade collisionnelle mène à l'éjection d'atomes de la proche surface dits "de collision secondaire" (cas de l'argon, $A = m_C/m_{Ar}$ faible). . . . .	40
1.24	Rendements de pulvérisation $Y$ du graphite par H <sup>+</sup> ( <b>gauche</b> ) et Ar <sup>+</sup> ( <b>droite</b> ) mesurés et simulés en fonction de l'énergie des ions incidents [116]. L'écart entre les résultats expérimentaux et théoriques pour H <sup>+</sup> s'explique par un phénomène de gravure supplémentaire de type chimique. . . . .	41
1.25	Représentation schématique de la fabrication de nanocônes alignés en utilisant des nanoparticules d'or comme masque de gravure (a) et images MEB de nanocônes dans les stades intermédiaire (b) et final (c) de la fabrication [11]. . . . .	42
1.26	(A) Schéma présentant les sites interstitiels du graphite. (B) Représentation schématique et cliché MET d'un agglomérat d'interstitiels entre les plans (002) du graphite. [122]. . . . .	43
1.27	La surface d'un substrat et ses défauts topographiques [17]. . . . .	44
1.28	Érosion chimique assistée par irradiation ionique : modèle de Horn <i>et al.</i> [129] amélioré par Roth et Garcia-Rosales [130]. Le schéma illustre le cas de deux atomes de carbone C <sub>1</sub> et C <sub>2</sub> (encadré). L'hybridation de C <sub>2</sub> est indiquée pour chaque étape. $Y_{surf}$ est lié à la désorption des groupes méthyle assistée par irradiation ionique. . . . .	46
2.1	Schéma et photographies du réacteur hélicon. La figure illustre aussi la vue depuis les hublots supérieur et latéral lors d'un traitement en plasma inductif d'argon (B, C) et sans plasma (A, D). . . . .	55

2.2	Schéma du circuit électrique de génération du plasma et photographie des éléments de la boîte d'accord. . . . .	57
2.3	Représentation 3D de l'antenne de type Boswell génératrice du plasma encerclant le tube en Pyrex [100] ainsi que schéma de l'ancienne et de la nouvelle configuration des bords de l'antenne. . . . .	58
2.4	Simulation du champ magnétique appliqué dans le réacteur pour les couples $I_{source}-I_{diff}$ suivants : (A) 5/0 A, (B) 2/3.5 A et (C) 0/5 A. Les correspondances entre courant et champ magnétique généré au centre de la chambre source et de diffusion sont représentés par les courbes (D) et (E), respectivement [106]. . . . .	59
2.5	Modèle électrique équivalent à la boucle rf pour le couplage capacitif [104]. . . . .	62
2.6	(A) Représentation schématique des champs magnétique axial $\vec{H}_{rf}$ et électrique azimutal $\vec{E}_{rf}$ créé par la circulation d'un courant oscillant $I_{rf}$ dans une boucle. (B) Représentation de l'épaisseur de peau plasma $\delta$ relative à l'absorption des champs $H_z$ et $E_\theta$ dans un plasma en mode inductif. [102] . . . . .	64
2.7	Modèle pour le couplage inductif [104]. . . . .	65
2.8	Graphique des puissances transmise et dissipée en fonction de la densité électronique pour différentes puissances rf injectées. L'égalité $P_{abs} = P_{dis}$ implique un saut en densité électronique lors du passage du mode capacitif au mode inductif [150]. Le point 3' illustre la densité obtenue à la puissance P4 en restant en mode capacitif. . . . .	66
2.9	Evolution de la densité électronique et configuration du plasma en mode inductif. (A) Profil axial de densité électronique en mode inductif ( $r = 0$ mm). Conditions : $P_{rf} = 900$ W, $p = 4$ mTorr et $B_s = 0$ G, Ar pur [106]. (B, D) Configuration du plasma en mode inductif vue depuis les hublots supérieur et latéral, respectivement. Conditions : $P_{rf} = 1800$ W, $p = 10$ mTorr, $B_s = 0$ G et $B_d = 100$ G, Ar pur. (C, E) Reprise de (B) et (D) avec un fort contraste (+100%) et une faible luminosité (-37 et -18%, respectivement). . . . .	67
2.10	Évolution du nombre d'onde axial $k_z$ en fonction du nombre d'onde radial $k_r = k_\perp$ montrant les deux solutions de la relation de dispersion 2.15 [100]. La courbe bleue est solution de la relation dans le cas $\omega_{ce} \gg \omega_{rf}$ et à gauche de la diagonale, la propagation des ondes est possible. . . . .	69
2.11	(A, C) Configuration du plasma en mode TG vue depuis les hublot supérieur et latéral, respectivement. Conditions : $P_{rf} = 1800$ W, $p = 10$ mTorr, $B_s = 0$ G et $B_d = 100$ G, Ar pur. (B, D) Reprise de (A) et (C) avec les mêmes paramètres de contraste et de luminosité que Figs. 2.9, C et E. . . . .	70

2.12	( <b>A, C</b> ) Géométrie du plasma en mode hélicon+TG vue depuis les hublots supérieur et latéral, respectivement. Conditions : $P_{rf} = 1800$ W, $p = 4$ mTorr, $B_s = 140$ G et $B_d = 100$ G, Ar pur. ( <b>B, D</b> ) Reprise de ( <b>A</b> ) et ( <b>C</b> ) avec les mêmes paramètres de contraste et de luminosité que Fig. 2.9, C et E. . . . .	72
2.13	( <b>A</b> ) Caractéristique $I-V$ standard obtenue avec la sonde de Langmuir utilisée au cours de ma thèse. En plus de la courbe $I-V$ ( $y1$ ), sont représentées les dérivées première ( $y2$ ) et seconde ( $y3$ ), les potentiels flottant ( $V_f$ ) et plasma ( $V_p$ ) ainsi que les courants de saturation électronique $I_{es}$ et ionique $I_{is}$ . ( <b>B</b> ) Fonction de distribution Maxwellienne en énergie des électrons d'un gaz moléculaire [103]. $\epsilon_{diss}$ et $\epsilon_{iz}$ sont les seuils énergétiques pour la dissociation et l'ionisation du gaz moléculaire. . . . .	74
2.14	Schéma de la sonde de Langmuir cylindrique [160]. . . . .	76
2.15	Représentation de l'excitation et de l'émission spontanée d'un photon par un atome lors des processus d'excitation (niveau $f$ vers niveau $j$ ) et de désexcitation. Il est à noter que le photon est émis sur un angle solide de $4\pi$ sr. . . . .	78
2.16	Spectre d'émission caractéristique pris lors d'un traitement par plasma en argon pur. Les raies $H_\alpha$ et $O_{777}$ sont particulièrement contrôlées lors des expériences car ces dernières mènent à des processus de gravure chimique non désirés en décharge d'argon pur. . . . .	79
2.17	Représentations schématiques ( <b>A</b> ) de l'empilement des diélectriques d'une diode laser [17], ( <b>B</b> ) de son intensité d'émission superposée aux modes de la cavité optique [163] et ( <b>C</b> ) de la cavité Littrow à la sortie de la diode. . . . .	83
2.18	Représentation schématique du dispositif utilisé, issue de [163]. . . . .	84
2.19	( <b>A</b> ) Signaux $I_0$ (sans milieu absorbant), $I_{t+p}$ (absorption et émission plasma) et $I_{fp}$ (Fabry-Pérot) observés à l'oscilloscope pendant les mesures d'absorption menant au profil d'absorption Doppler et à sa largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda_{FWHM}$ ( <b>B</b> ). . . . .	85
2.20	Représentations schématiques de l'interaction entre faisceau électronique (FE) incident et substrat en MEB. Plus précisément, ( <b>A</b> ) les émissions électroniques rétrodiffusées et secondaires (type I, II et III) [167] et ( <b>B</b> ) l'augmentation de l'émission secondaire de type I liée à la topographie. . . . .	88
2.21	Imagerie MEB SE de la surface d'un échantillon de graphite flexible après traitement par plasma d'hydrogène à basse pression dans un plasma couplé inductivement. Entre ( <b>A</b> , $V_{acc} = 5$ kV) et ( <b>B</b> , $V_{acc} = 25$ kV), on constate une diminution du contraste de surface et de la luminosité, ainsi que des contributions importantes du volume du substrat (flèches blanches). . . . .	89

2.22	Représentation schématique de l'émission de rayons X suite à l'éjection d'un électron de cœur d'un élément par irradiation électronique [17] et spectre EDS d'une impureté sur un substrat graphitique. Seules les raies des transitions de type $\alpha$ sont indiquées. La raie non labelisée à 7.05 keV est Fe $K\beta$ . . . . .	90
2.23	Poire d'interaction résultante de l'irradiation d'un substrat par un faisceau électronique d'énergie $E_0$ [167]. . . . .	92
2.24	Cliché MEB et spectre EDS typiques d'un substrat de graphite flexible. L'oxygène doit être en majorité due à l'adsorption en surface et n'est donc pas représentée dans le tableau quantitatif des espèces retrouvées par analyse chimique. L'axe $c$ du graphite est indiqué et est parallèle au faisceau électronique du MEB ( $\alpha \simeq 0$ ). Mode SE : $V_{acc} = 1$ kV, distance de travail 3 mm. Mode EDS : $V_{acc} = 30$ kV, distance de travail 5.2 mm . . . . .	93
2.25	Clichés MEB de la surface d'un substrat de HOPG. (A) Topographie typique de la surface. (B) Agrandissement de (A) au niveau d'un feuillet graphitique suspendu très contrasté. (C, $V_{acc} = 1$ kV) et (D, $V_{acc} = 15$ kV) correspondent à la même zone contenant une impureté de V-Ti retrouvée sur l'échantillon non traité. (E) Spectre EDS de l'impureté ( $V_{acc} = 30$ kV). . . . .	94
2.26	Clichés MET en contraste de diffraction des deux types de grilles Cu utilisées lors de nos travaux : (A) film de carbone amorphe après extraction de matière depuis un substrat traité en hydrogène, aperçu du maillage de la grille en cuivre (zone noire) et (B) film à trous de carbone amorphe. Un cristal de graphite hexagonal est suspendu au-dessus d'un trou. . . . .	96
2.27	Schéma du trajet des électrons dans un MET, de l'échantillon jusqu'à l'écran, en mode image et diffraction [169]. . . . .	96
2.28	Schéma introduisant les conditions de Bragg [171]. . . . .	98
2.29	Clichés de diffraction électronique d'un monocristal (a), d'un polycristal (b) et d'un matériau amorphe (c) [169]. . . . .	99
2.30	Exemple de figures de diffraction d'un monocristal de graphite selon les axes de zone [001] (gauche) et [010] (droite). Les réseaux direct et réciproque ainsi que deux distances interréticulaires sont indiqués. . . . .	100

- 2.31 Clichés MET en contraste de phase (**A**) et contraste de diffraction (**B**) de cristaux de graphite sur un film de carbone amorphe continu. (**A**) Image en franges de réseau (002) (axe de zone [010]) La position du diaphragme objectif, placé en mode diffraction, est représentée sur une figure de diffraction caractéristique de l'axe de zone. Les images ont été prises avec un MET conventionnel à 200 kV. Les cercles blancs soulignent des défauts dans les empilements des plans diffractants, possiblement provoqués par l'irradiation par électrons à 200 keV. (**B**) L'irradiation prolongée mène à l'amorphisation des cristaux. . . . . 102
- 2.32 Clichés HRMET à  $V_{acc} = 80$  kV en contraste de phase de cristaux de graphite suspendus sur un film à trous de carbone amorphe : (**A**) en frange de réseau (002) (axe de zone [010]) et en image de structure (**B**) (axe de zone [001]). La résolution permet d'imager la figure d'interférence des plans ( $hk0$ ), les cycles hexagonaux, comme le montrent les encadrés. . . . . 103
- 3.1 Clichés MEB de structures observées après des traitements par plasmas sur substrats de GF. Conditions :  $p = 10$  mTorr,  $T_{ps} = 650^\circ\text{C}$ ,  $P_{rf} = 900$  W, mode IND [106]. Gauche : Ar pur, droite :  $\text{H}_2$  pur.  $V_{acc} = 3$  kV. . . . . 109
- 3.2 (**A**) Évolution temporelle de la température du porte-substrat par thermocouple de type K et de la température du gaz par TDLAS en Ar pur. (**B**) Mesures de  $T_{gaz}$  en fonction de  $\text{H}_2\%$ . CS en mode IND sans chauffage additionnel du porte-substrat pour les deux courbes. . . . . 114
- 3.3 Évolutions de  $E_{ion} = V_p - V_f$ ,  $T_e$  et  $n_e$  mesurées par sonde de Langmuir cylindrique dans les CS en mode inductif : (**A**) en fonction de la position  $r$  en Ar pur et (**B**) en fonction de  $\text{H}_2\%$  en  $r = 0$  mm. Les étoiles indiquent les mesures effectuées avec le porte-substrat. . . . . 116
- 3.4 Évolutions de  $E_{ion}$ ,  $T_e$  et  $n_e$  mesurées par sonde de Langmuir cylindrique dans les CS en mode TG ( $B_s = 60$  G) en fonction de la position  $r$  en Ar pur. Les étoiles indiquent les mesures effectuées avec le porte-substrat. . . . . 118
- 3.5 Évolutions de  $E_{ion}$ ,  $T_e$  et  $n_e$  mesurées par sonde de Langmuir cylindrique dans les CS en mode HEL+TG ( $B_s$  donné tableau 3.1) en fonction de la position  $r$  et de  $\text{H}_2\%$  : (**A**) 0 (Ar pur) (**B**) 4 (**C**) 10 (**D**) 25 (**E**) 50 et (**F**) 75. Les étoiles indiquent les mesures effectuées avec le porte-substrat. Les pointillés délimitent le début de la colonne, centrée sur  $r = -30$  mm. . . . . 119
- 3.6 Vitesse de gravure estimée (**A**) et intensité de la raie  $\text{H}_\alpha = 656.3$  nm par SOE en fonction de  $\text{H}_2\%$  et du mode de couplage. CS avec  $B_s = 0$  G en IND et  $B_s$  variable en HEL+TG (voir tableau 3.1). . . . . 121
- 3.7 Représentation schématique de la topographie d'un flake de graphite introduisant l'angle  $\theta$ . L'axe  $c$  du graphite est indiqué. . . . . 125

- 3.8 Clichés MEB exposant les conséquences de la gravure sur un substrat de GF en fonction du temps de traitement total en CS IND  $H_2\% = 100$ . Les défauts topographiques (marches, bords de plaquettes) semblent se graver préférentiellement au contraire des impuretés, soulignées dans les encadrés blancs, dont la surface semble non altérée. . . . . 125
- 3.9 Clichés MEB présentant les conséquences de la gravure sur un substrat de GF en fonction du temps de traitement total en CS IND  $H_2\% = 100$ . Les flèches indiquent le sens de propagation des pentes observées sur la surface. Échelles identiques. . . . . 127
- 3.10 Clichés MEB présentant les conséquences de la gravure sur un substrat de GF en fonction du temps de traitement total en CS IND  $H_2\% = 100$ . Les échelles sont identiques. . . . . 128
- 3.11 Clichés MEB et EDS montrant des poussières sur un substrat de GF en CS IND  $H_2\% = 100$ . (**A,B,C**) Poussières initialement présentes dans l'échantillon. (**D,E**) Poussière retrouvée après 4 h de traitement et son spectre EDS associé pris à  $V_{acc} = 20$  kV. . . . . 129
- 3.12 Clichés MEB présentant les conséquences de la gravure sur un substrat de GF en fonction du temps de traitement total. Les défauts topographiques (marches, bords de plaquettes de graphite) semblent se graver préférentiellement au contraire de l'impureté, agrandie à droite, dont la surface semble non altérée. . . . . 130
- 3.13 Schéma de la transformation d'une marche de l'échantillon pristine ( $t_0$ ) en pente par I3D ( $T_d < T_{trans} < T_{puls}$ ). Son évolution est représentée aux temps de traitement par plasma  $t_1$ ,  $t_2$  et  $t_3$ . . . . . 132
- 3.14 Clichés MEB des structures obtenues en CS IND  $H_2$  pur. Observation avec le FE parallèle à l'axe  $c$  (gauche) et perpendiculaire à ce dernier (droite). Les cônes ont souvent une base hexagonale (flèche blanches, pointillés noirs).  $V_{acc} = 1.5$  kV. 133
- 3.15 Images MEB de la surface de substrats traités en CS IND  $H_2$  pur. (**A**) Fortes densités de cônes sur les marches et bords de plaquettes de graphite. (**B**) Distribution en taille caractéristique en bordure de flake, orientation perpendiculaire à  $c$ . (**C**) Phénomène de trenching observé à la base des cônes créant parfois des trous dans le substrat (encadré). Les pointillés soulignent la cohérence d'orientation entre les cônes sur une même plaquette de graphite. (**D**) Large zone de haute mosaïcité.  $V_{acc} = 3$  kV pour (**A**), (**C**) et (**D**).  $V_{acc} = 1.5$  kV pour (**B**) et l'encadré de (**C**). . . . . 134
- 3.16 Illustration du phénomène de trenching [188]. . . . . 134

- 3.17 Clichés MEB de l'état de surface d'un échantillon de HOPG après traitement dans les CS IND. **(A)** et **(B)** présentent des structures similaires aux cônes retrouvées exclusivement en périphérie des bords de plaquettes. Les pointillés marquent les bas et front de pente. **(C)** et **(D)** exposent l'évolution du substrat aux alentours d'une impureté macrométrique.  $V_{acc} = 1.5$  kV. . . . . 135
- 3.18 Analyse par microscopie en transmission des cônes de graphite à hélices. **(A)** Image en contraste de diffraction et diffraction électronique en aire sélectionnée (DEAS) en axe de zone [001]. L'encadré montre deux cônes selon l'axe de zone [010] où les flèches noires pointent vers des sillons.  $V_{acc} = 200$  kV. **(B)** Image HRMET en contraste de phase du flanc d'un cône en axe de zone  $[\bar{1}11]$  et sa transformée de Fourier rapide associée.  $V_{acc} = 80$  kV. . . . . 137
- 3.19 Imagerie HRMET en contraste de diffraction et de phase des CGH selon deux orientations différentes : **(A,B)** axe de zone [010] et **(C,D)** [001]. Les clichés HR sont accompagnés de leur FFT respective. Les flèches blanches pointent vers des boucles liant des plans de graphène consécutifs alors que les noires indiquent des plans simples. Les pointillés soulignent la différence d'agencement atomique entre le volume et la surface du cristal.  $V_{acc} = 80$  kV. . . . . 139
- 3.20 Micrographies des CGH sur substrats de GF après  $t_{pl} = 4$  h de traitement en CS en fonction du mode de couplage et du mélange gazeux. Les échelles sont identiques. L'axe  $c$  (non représenté) est parallèle au FE.  $V_{acc} = 1$  kV sauf pour HEL+TG  $H_2\% = 25$  où  $V_{acc} = 3$  kV. . . . . 141
- 3.21 Micrographies des cônes et pyramides sur substrats de GF après  $t_{pl} = 4$  h de traitement en CS en fonction du mode de couplage et du mélange gazeux. Les échelles sont identiques. L'axe  $c$  (non représenté) est parallèle au FE.  $V_{acc} = 1$  kV. 142
- 4.1 Comparaison des spectres d'émission obtenus en CS après  $t = 4$  min de traitement avec **(A)** et sans **(B)** chauffage additionnel du porte-échantillon. . . . . 149
- 4.2 Micrographies de l'état de surface d'un substrat de GF traité par plasma sans **(A, B, C)** et avec **(D, E, F)** chauffage additionnel. Le temps total de traitement est indiqué sachant que la durée standard d'exposition au plasma est de 5 min par traitement. . . . . 150
- 4.3 Clichés MEB des structures sur substrats de GF dans les CS sans **(A)** et avec **(B)** chauffage additionnel. . . . . 150
- 4.4 Micrographies des PHG obtenues dans les conditions standard (CS),  $t_{pl} = 4$  h, sur un échantillon de GF. **(B)** est l'observation d'une partie de **(A)** sous  $30^\circ$  d'inclinaison.  $V_{acc} = 3$  kV. . . . . 151

- 4.5 Clichés MEB de PHG en orientation FE parallèle à la surface du substrat. **(A)** Zone de forte densité avec un apex moyen d'environ  $40^\circ$ . **(B)** Cas particulier de cristaux présentant deux pentes le long de leur facette. . . . . 152
- 4.6 Images MEB de l'évolution temporelle d'un substrat de GF présentant la gravure complète d'un flake. La zone comprend une large terrasse (flake **i**) située quelques microns au-dessus du flake **j** avec une haute densité de défauts topographiques. Les cristaux se forment sur la terrasse **(B, 60 min, 200 nm de diamètre)** jusqu'à disparition du flake "support". La création de structures recommence sur le flake **j** sous-jacent **(D, 120 min, 75 nm)**. La zone riche en défauts résulte en une forte densité de structures **(C)**. . . . . 153
- 4.7 Comparaison par imagerie MEB et analyse EDS d'un échantillon pristine (gauche) et d'un substrat traité dans les CS (droite). Les lignes blanches soulignent l'orientation cohérente des PHG sur une même plaquette de graphite. . . . . 154
- 4.8 Figure de DEAS et imagerie MET de PHG observées selon deux axes de zones : **(A)(C)** [001] et **(B)(D)** [010]. Les indices de Miller sont annotés sur certaines taches de diffraction. On a :  $d_{100} = d_{010} = 0.213$  nm,  $d_{110} = 0.123$  nm et  $d_{002} = 0.336$  nm.  $V_{acc} = 200$  kV. . . . . 155
- 4.9 Image en franges de réseau 002, figure DEAS associée et profils d'intensité selon les directions  $\vec{a}^*$  et  $\vec{c}^*$  d'une PHG. . . . . 156
- 4.10 Imagerie MET et HRMET de PHG illustrant le clivage entre plans de graphène après transfert sur la grille MET. **(A)** Cliché en contraste de diffraction, axe de zone [001].  $V_{acc} = 200$  kV. **(B)(C)** Clichés en franges de réseau 002 (axe de zone [010]). Des boucles joignent les plans de graphène sur les facettes : boucle simple, entre deux plans consécutifs **(1)**, et plan non-terminé compris dans une boucle simple entre deux plans non consécutifs **(2)**. L'encadré de **(C)** souligne cette distinction à l'aide d'un fort contraste. . . . . 157
- 4.11 Image MEB de PHG naturelles du gisement de Moshi en Tanzanie. **(A, B)** Marches circulaires sur les plateaux des pyramides tronquées.  $V_{acc} = 5$  kV. **(C)** Voisinage d'une macro-marche sur un cristal naturel de graphite. L'encadré est un plus fort grossissement des facettes à base hexagonale de la marche.  $V_{acc} = 10$  kV. **(D)** Pyramide naturelle clivée.  $V_{acc} = 5$  kV. Clichés réalisés par J.A. Jaszczak [192]. . . . . 159

- 
- 4.12 Analyse par MEB ( $V_{acc} = 1$  kV) et HRMET ( $V_{acc} = 80$  kV) des PHG naturelles. **(A)** Cliché en contraste de diffraction et DEAS d'un cristal suspendu sur un film à trous de carbone. Similairement à ce qui est présenté sur l'image MEB **(B)**, un pli dans la structure permet d'évaluer la distance interplanaire  $d_{002}$  **(C)**. **(D)** Cliché HRMET de la frontière (pointillés) entre les FLG 1 et 2 de **(A)**. Le clivage provoque également un désalignement de  $5^\circ$  entre les FLG 1 et 2 comme en témoignent les différents hexagones de **(A)** et la figure de Moiré (flèches noires, bas gauche de **(D)**) ainsi que la FFT donnant des réflexions  $hk0$  doublées (encadré). Le contraste révèle la présence de boucles sur la frontière ( $\alpha$ ) et sur la nanostructure ( $\beta$ ). . . . . 160
- 4.13 Schéma illustrant la diffusion d'un atome de carbone ejecté du substrat. . . . . 162
- 4.14 Schéma du mécanisme de formation par gravure avec masque représenté à trois temps différents. . . . . 163
- 4.15 **(Gauche)** Image HRMET en franges de réseau 002 du bord d'une PHG avec les 2 types de boucles simples ainsi qu'une impureté majoritairement amorphe. **(Droite)** Image en contraste de diffusion d'un champ de cristaux et spectre EDS de la zone encadrée. Ce dernier est représentatif des impuretés retrouvées sur les apex des pyramides de ce champ. . . . . 164
- 4.16 Images MEB de la cinétique de gravure menant à la formation de PHG en CS sur GF. La zone contient deux défauts topographiques initiaux : une impureté qui joue le rôle de masque et une marche. . . . . 165
- 4.17 Représentation schématique de la formation de PHG sur les défauts topographiques (bords de plans) liée à une vitesse de gravure anisotrope et à la création de boucles. . . . . 167
- 4.18 Clichés MEB des PHG formées dans les CS sur HOPG selon deux orientations **(A)** proche de l'axe de zone [001] ( $t_{pl} = 4$  h) et **(B)** différents axes de zone dont [010] ( $t_{pl} = 20$  h). La rugosité du substrat est soulignée par l'encadré blanc de **(A)**. 167
- 4.19 Micrographies MEB de l'évolution d'une même zone d'un substrat de HOPG en fonction du temps de traitement dans les CS. L'encadré blanc est utilisé figure suivante. La flèche (480 min) indique une zone de forte densité de PHG issue de la gravure du feuillet suspendu. . . . . 168
- 4.20 **(A)** Cliché MEB de l'encadré de la Fig. 4.19 à plus fort grandissement ( $t_{pl} = 12$  h). Deux orientations de PHG dans le plans  $ab$  sont matérialisées par des pointillés. **(B)** Un cristal présentant une orientation double le long de son axe  $c$ , comme souligné par les hexagones, après  $t_{pl} = 8$  h. **(C)** Schéma explicitant le mécanisme de formation supposé de la PHG de **(B)**. . . . . 169

4.21	Schéma du mécanisme de formation proposé des PHG au niveau des JG de substrat d'HOPG. . . . .	170
4.22	Clichés MEB d'une plaquette de graphite suspendue partiellement érodée sur un substrat de HOPG en CS ( $t_{pl} = 4$ h). (C) Image hautement contrastée de (D) où les zones les plus gravées de la plaquette sont accentuées. (E, F) Image de la même zone focalisée sur la plaquette (E) et sur le substrat (F). Le cercle met l'accent sur la forte densité de structures sur le substrat. . . . .	171
4.23	Schéma détaillant la formation de lignes et trous préférentiellement gravés sur une plaquette suspendue de HOPG. Suite de la figure 4.21. . . . .	172
4.24	Micrographie de la partie gauche (non visible) de la Fig. 4.22A. Nous observons une plaquette suspendue parcourue par une bande gravée préférentiellement ainsi que de fortes densités de structures en formation sur le substrat. . . . .	172
4.25	Clichés MEB de l'évolution d'une plaquette suspendue <b>1</b> sur HOPG traité dans les CS. L'érosion de <b>1</b> induit une nanostructuration de la surface du substrat <b>2</b> en zones de haute densité de PHG divisées par de larges bandes vides de toute structure. . . . .	173
4.26	Représentation schématique de la gravure inhomogène (JG, rugosité de surface) d'une plaquette suspendue sur HOPG menant à une structuration de la surface du substrat. . . . .	174
4.27	Images MEB de substrats de GF traités en CS en modes TG et IND. Quel que soit le mode de couplage, les PHG se situent sur de larges flakes (A) et en de fortes densités (B, C, D). L'axe de zone est [001] sur (C) et [010] sur (D). . . .	176
4.28	Clichés MEB de PHG sur une même zone du substrat de GF après 4 h de prétraitement en CS IND (A) puis après 40 min de traitement supplémentaire dans les CS HEL+TG (B)). Les plus grandes PHG ont deux orientations selon leur axe <i>c</i> . Les encadrés blancs mettent en évidence la gravure d'une de ces orientations. . . . .	177
4.29	Clichés MEB de substrats de HOPG ayant subi différents traitements par plasma dont la durée et le mode de couplage sont indiquées. Les zones encadrées sont fortement contrastées afin de mettre en valeur les apex des pyramides. . . . .	178

# Liste des tableaux

3.1	Variation du champ magnétique source $B_s$ nécessaire à l'obtention de la colonne hélicon dans les CS. . . . .	112
4.1	Résultats des diamètres moyens des PHG obtenus après différents traitements par plasma sur HOPG. n/a signifie non applicable. . . . .	178



# Bibliographie

- [1] W. Henry and T. Henry. Experiments on carbonated hydrogenous gas ; with a view to determine whether carbon be a simple or a compound substance. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 87 :401–415, 1797.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley.  $C_{60}$  : buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042) :162–163, 1985.
- [3] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348) :56–58, 1991.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696) :666–669, 2004.
- [5] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y.-I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B.-H. Hong, and S. Iijima. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 5(8) :574–578, August 2010.
- [6] K. Jiang, J. Wang, Q. Li, L. Liu, C. Liu, and S. Fan. Superaligned carbon nanotube arrays, films, and yarns : A road to applications. *Advanced Materials*, 23(9) :1154–1161, March 2011.
- [7] J. J. Wang, M. Y. Zhu, R. A. Outlaw, X. Zhao, D. M. Manos, B. C. Holloway, and V. P. Mammana. Free-standing subnanometer graphite sheets. *Applied Physics Letters*, 85(7) :1265–1267, August 2004.
- [8] A. Malesevici, R. Kemps, A. Vanhulsel, M. P. Chowdhury, A. Volodin, and C. Van Haesendonck. Field emission from vertically aligned few-layer graphene. *Journal of Applied Physics*, 104(8) :084301, 2008.
- [9] I. Levchenko, K. Ostrikov, J.d. Long, and S. Xu. Plasma-assisted self-sharpening of platelet-structured single-crystalline carbon nanocones. *Applied Physics Letters*, 91(11) :113115–1–3, September 2007.
- [10] X. Lu, H. Huang, N. Nemchuk, and R. S. Ruoff. Patterning of highly oriented pyrolytic graphite by oxygen plasma etching. *Applied Physics Letters*, 75(2) :193–195, July 1999.

- 
- [11] S. Choi, H. Park, S. Lee, and K. H. Koh. Fabrication of graphite nanopillars and nanocones by reactive ion etching. *Thin Solid Films*, 513(1–2) :31–35, August 2006.
- [12] B. Wang and B. Zhang. Study on formation model of carbon nanotips by ion bombardment. *Diamond and Related Materials*, 16(11) :1982–1987, November 2007.
- [13] J. Muñoz-García, L. Vázquez, R. Cuerno, J. A. Sánchez-García, M. Castro, and R. Gago. Self-organized surface nanopatterning by ion beam sputtering. In *Toward Functional Nanomaterials*, pages 323–398. Springer, 2009.
- [14] G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*. D. Van Nostrand Company, INC, 2nd edition, 1950.
- [15] L. Pauling. *The nature of the chemical bond*. Cornell University Press, 3rd edition, 1960.
- [16] C. Cohen-Tannoudji, B. Dim, and F. Laloe. *Mécanique quantique*, volume I. Hermann, Paris, 1973.
- [17] Wikimedia Commons. Sous licence creative commons attribution-share alike 3.0 via wikimedia commons. version du 02 août 2014. <http://commons.wikimedia.org>.
- [18] Y. P. Kudryavtsev, S. Evsyukov, M. Guseva, V. Babaev, and V. Khvostov. Carbyne—a linear chainlike carbon allotrope. *Chemistry & Physics of Carbon*, 25 :1–69, 1997.
- [19] R. B. Heimann, S. E. Evsvukov, and Y. Koga. Carbon allotropes : a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. *Carbon*, 35(10–11) :1654–1658, 1997.
- [20] A. Qureshi, W. P. Kang, J. L. Davidson, and Y. Gurbuz. Review on carbon-derived, solid-state, micro and nano sensors for electrochemical sensing applications. *Diamond and Related Materials*, 18(12) :1401–1420, December 2009.
- [21] L. Wei, P. K. Kuo, R. L. Thomas, T. R. Anthony, and W. F. Banholzer. Thermal conductivity of isotopically modified single crystal diamond. *Physical Review Letters*, 70(24) :3764–3767, June 1993.
- [22] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, Inc, 8th edition, 2005.
- [23] J. Robertson. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 37(4) :129–281, 2002.
- [24] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka. Vapor deposition of diamond particles from methane. *Japanese Journal of Applied Physics*, 21(4A) :L183, April 1982.
- [25] S. Matsumoto. Chemical vapour deposition of diamond in RF glow discharge. *Journal of Materials Science Letters*, 4(5) :600–602, 1985.

- 
- [26] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, and N. Setaka. Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma. *Journal of Crystal Growth*, 62(3) :642–644, 1983.
- [27] L. De Poucques. *Caractérisation d'une décharge micro-onde pulsée dans le mélange  $CH_4-H_2$  en vue de son optimisation pour la synthèse de films de diamant*. PhD thesis, Université de Nancy, Nancy, France, 2000.
- [28] Y. Mitsuda, Y. Kojima, T. Yoshida, and K. Akashi. The growth of diamond in microwave plasma under low pressure. *Journal of Materials Science*, 22(5) :1557–1562, May 1987.
- [29] R. J. Hemley, H. K. Mao, Y. Meng, and C. Yan. Production of large, high purity single crystal CVD diamond, 2011. Patent WO2011146460 A1.
- [30] C. B. Collins, F. Davanloo, T. J. Lee, H. Park, and J. H. You. Noncrystalline films with the chemistry, bonding, and properties of diamond. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 11(5) :1936–1941, 1993.
- [31] K. Bewilogua and D. Hofmann. History of diamond-like carbon films — from first experiments to worldwide applications. *Surface and Coatings Technology*, 242 :214–225, March 2014.
- [32] J. Roth. Chemical erosion of carbon based materials in fusion devices. *Journal of Nuclear Materials*, 266 :51–57, 1999.
- [33] J. R. Hook and H. E. Hall. *Solid State Physics*. The Manchester Physics Series. Wiley & Sons, New York, 2nd edition, 2000.
- [34] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim. Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 91(6) :063124, August 2007.
- [35] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9) :622, 1947.
- [36] B. T. Kelly. *Physics of graphite*. Applied Science Publishers, London and New Jersey, 1981.
- [37] J. N. Rouzaud, A. Oberlin, and C. Beny-Bassez. Carbon films : Structure and microtexture (optical and electron microscopy, raman spectroscopy). *Thin Solid Films*, 105(1) :75–96, July 1983.
- [38] E. G. Acheson. Manufacture of graphite, 1896. Patent US 568,323.
- [39] A. W. Moore. Highly oriented pyrolytic graphite. *Chemistry and Physics of Carbon*, 11 :69–187, 1973.
- [40] SPM Tips. HOPG - highly ordered pyrolytic graphite. <http://www.spmtips.com/test-structures-HOPG.html>.

- [41] H. Badenhorst. Microstructure of natural graphite flakes revealed by oxidation : Limitations of XRD and raman techniques for crystallinity estimates. *Carbon*, 66 :674–690, January 2014.
- [42] E. Peled, C. Menachem, D. Bar-Tow, and A. Melman. Improved graphite anode for lithium-ion batteries chemically bonded solid electrolyte interface and nanochannel formation. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(1) :L4–L7, 1996.
- [43] D. Bar-Tow, E. Peled, and L. Burstein. A study of highly oriented pyrolytic graphite as a model for the graphite anode in li-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(3) :824–832, 1999.
- [44] S. Li, M. Xie, J. B. Liu, H. Wang, and H. Yan. Layer structured sulfur/expanded graphite composite as cathode for lithium battery. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14(7) :A105–A107, January 2011.
- [45] P. Cornuault. Modérateurs, graphite. *Techniques de l'ingénieur. Génie nucléaire*, 1981.
- [46] D. Dumas, C. Parisot, and A. Buscailhon. Carbones et graphite. *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites*, 1984.
- [47] A. Chuvilin, U. Kaiser, E. Bichoutskaia, N. A. Besley, and A. N. Khlobystov. Direct transformation of graphene to fullerene. *Nature Chemistry*, 2(6) :450–453, 2010.
- [48] C. S. Yannoni, P. P. Bernier, D. S. Bethune, G. Meijer, and J. R. Salem. NMR determination of the bond lengths in  $C_{60}$ . *Journal of the American Chemical Society*, 113(8) :3190–3192, 1991.
- [49] L. J. Terminello, D. K. Shuh, F. J. Himpsel, D. A. Lapiano-Smith, J. Stöhr, D. S. Bethune, and G. Meijer. Unfilled orbitals of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  from carbon K-shell X-ray absorption fine structure. *Chemical Physics Letters*, 182(5) :491–496, 1991.
- [50] D. Kondo, K. Sakamoto, H. Takeda, F. Matsui, K. Amemiya, T. Ohta, W. Uchida, and A. Kasuya. Unoccupied molecular orbitals of  $C_{60}$  molecules adsorbed on Si (001)-(2x1) and Si (111)-(7x7) surfaces studied by NEXAFS. *Surface Science*, 514(1) :337–342, 2002.
- [51] A. D. J. Haymet.  $C_{120}$  and  $C_{60}$  : Archimedean solids constructed from  $sp^2$  hybridized carbon atoms. *Chemical Physics Letters*, 122(5) :421–424, December 1985.
- [52] J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, and S. E. Malek. Detection of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  in a young planetary nebula. *Science*, 329(5996) :1180–1182, 2010.
- [53] R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, et al. Efficient production of  $C_{60}$  (buckminsterfullerene),  $C_{60}H_{36}$ , and the solvated buckide ion. *Journal of Physical Chemistry*, 94(24) :8634–8636, 1990.

- 
- [54] H. Takehara, M. Fujiwara, M. Arikawa, M. D. Diener, and J. M. Alford. Experimental study of industrial scale fullerene production by combustion synthesis. *Carbon*, 43(2) :311–319, 2005.
- [55] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan. Superconductivity at 18 K in potassium-doped  $C_{60}$ . *Nature*, 350(6319) :600–601, April 1991.
- [56] P. Anilkumar, F. Lu, L. Cao, P. G Luo, J.-H. Liu, S. Sahu, K. N Tackett II, Y. Wang, and Y.-P. Sun. Fullerenes for applications in biology and medicine. *Current medicinal chemistry*, 18(14) :2045–2059, 2011.
- [57] L.-C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando, and S. Iijima. Materials science : The smallest carbon nanotube. *Nature*, 408(6808) :50–50, 2000.
- [58] T. Hayashi, Y. A. Kim, T Matoba, M. Esaka, K. Nishimura, T. Tsukada, M. Endo, and M. S. Dresselhaus. Smallest freestanding single-walled carbon nanotube. *Nano Letters*, 3(7) :887–889, July 2003.
- [59] H. Peng, D Chen, J.-Y. Huang, S. B. Chikkannanavar, J. Hänisch, M. Jain, D. E. Peterson, S. K. Doorn, Y. Lu, Y. T. Zhu, and Q. X. Jia. Strong and ductile colossal carbon tubes with walls of rectangular macropores. *Physical Review Letters*, 101(14) :145501, 2008.
- [60] X. Wang, Q. Li, J. Xie, Z. Jin, J. Wang, Y. Li, K. Jiang, and S. Fan. Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates. *Nano Letters*, 9(9) :3137–3141, 2009.
- [61] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. John Hart. Carbon nanotubes : present and future commercial applications. *Science*, 339(6119) :535–539, 2013.
- [62] N. Hamada, S.-I. Sawada, and A. Oshiyama. New one-dimensional conductors : graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68(10) :1579, 1992.
- [63] T. Shah, M. Jones, M. Alberding, and M. Laszewski. Carbon nanostructures for electromagnetic shielding and lightning strike protection applications in aircraft. In *2012 Proceedings ESA Workshop on Aerospace EMC*, pages 1–5, May 2012.
- [64] M. Endo, T. Hayashi, and Y.-A. Kim. Large-scale production of carbon nanotubes and their applications. *Pure and Applied Chemistry*, 78(9) :1703–1713, 2009.
- [65] M. Zhu, J. Wang, R. A. Outlaw, K. Hou, D. M. Manos, and B. C. Holloway. Synthesis of carbon nanosheets and carbon nanotubes by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 16(2) :196–201, February 2007.

- [66] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3) :183–191, March 2007.
- [67] T. Enoki, Y. Kobayashi, and K.-I. Fukui. Electronic structures of graphene edges and nanographene. *International Reviews in Physical Chemistry*, 26(4) :609–645, October 2007.
- [68] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1) :109–162, January 2009.
- [69] A. K. Geim. Graphene : status and prospects. *Science*, 324(5934) :1530–1534, 2009.
- [70] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, and Y. S. Kang. Synthesis of graphene and its applications : a review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(1) :52–71, 2010.
- [71] B. Y. Zhang, T. Liu, B. Meng, X. Li, G Liang, X. Hu, and Q. J. Wang. Broadband high photoresponse from pure monolayer graphene photodetector. *Nature Communications*, 4 :1811, May 2013.
- [72] Q. Zhou and A. Zettl. Electrostatic graphene loudspeaker. *Applied Physics Letters*, 102(22) :223109, June 2013.
- [73] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun’Ko, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, 3(9) :563–568, 2008.
- [74] M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, et al. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 131(10) :3611–3620, 2009.
- [75] Y. Zhang, L. Zhang, and C. Zhou. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Accounts of Chemical Research*, 46(10) :2329–2339, 2013.
- [76] G. D. Yuan, W. J. Zhang, Y. Yang, Y. B. Tang, Y. Q. Li, J. X. Wang, X. M. Meng, Z. B. He, C. M. L. Wu, I. Bello, et al. Graphene sheets via microwave chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*, 467(4) :361–364, 2009.
- [77] C. Palache. Contributions to the mineralogy of sterling hill, new jersey : Morphology of graphite, arsenopyrite, pyrite, and arsenic. *American Mineralogist*, 26 :709–717, 1941.
- [78] J. A. Jaszczak and D. Trinchillo. Miracle at Merelani a remarkable occurrence of graphite, diopside, and associated minerals from the Karo mine, block D, Merelani hills, Arusha region, Tanzania. *Rocks & Minerals*, 88(2) :154–165, 2013.

- 
- [79] R. Bacon. Growth, structure, and properties of graphite whiskers. *Journal of Applied Physics*, 31(2) :283–290, 1960.
- [80] Y. Gogotsi, S. Dimovski, and J. A. Libera. Conical crystals of graphite. *Carbon*, 40(12) :2263–2267, 2002.
- [81] J. A. Jaszczak, G. W. Robinson, S. Dimovski, and Y. Gogotsi. Naturally occurring graphite cones. *Carbon*, 41(11) :2085–2092, 2003.
- [82] D. Ugarte. Onion-like graphitic particles. *Carbon*, 33(7) :989–993, 1995.
- [83] J. A. Jaszczak and G. W. Robinson. Spherical and triskelion graphite from goodeham, ontario, canada. *Rocks & Minerals*, 75 :172–173, 2000.
- [84] Y. Gogotsi, J. A. Libera, N. Kalashnikov, and M. Yoshimura. Graphite polyhedral crystals. *Science*, 290(5490) :317–320, 2000.
- [85] H. Okuno, A. Palnichenko, J.-F. Despres, J.-P. Issi, and J.-C. Charlier. Synthesis of graphite polyhedral crystals using a combustion flame method. *Carbon*, 43(4) :692–697, January 2005.
- [86] X. Song, Y. Liu, and J. Zhu. Synthesis of polyhedral graphite in a forced flow arc discharge. *Materials Letters*, 61(26) :4781–4783, 2007.
- [87] A. Ramos, I. Cameán, and A. B. García. Graphitization thermal treatment of carbon nanofibers. *Carbon*, 59 :2–32, August 2013.
- [88] K. P. De Jong and J. W. Geus. Carbon nanofibers : Catalytic synthesis and applications. *Catalysis Reviews*, 42(4) :481–510, 2000.
- [89] S.-H. Yoon, S. Lim, S.-H. Hong, W. Qiao, D. D. Whitehurst, I. Mochida, B. An, and Kiyoshi Yokogawa. A conceptual model for the structure of catalytically grown carbon nano-fibers. *Carbon*, 43(9) :1828–1838, August 2005.
- [90] H. Habazaki, M. Kiri, M. Hayashi, and H. Konno. Structure of the carbon nanofilaments formed by liquid phase carbonization in porous anodic alumina template. *Materials Chemistry and Physics*, 105(2–3) :367–372, October 2007.
- [91] M. Endo, B. J. Lee, Y. A. Kim, Y. J. Kim, H. Muramatsu, T. Yanagisawa, T. Hayashi, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus. Transitional behaviour in the transformation from active end planes to stable loops caused by annealing. *New Journal of Physics*, 5(1) :121, September 2003.
- [92] S. Rotkin and Y. Gogotsi. Analysis of non-planar graphitic structures : from arched edge planes of graphite crystals to nanotubes. *Material Research Innovations*, 5(5) :191–200, 2002.
- [93] T. G. Shumilova, Y. V. Danilova, M. V. Gorbunov, and S. I. Isaenko. Natural monocrystalline  $\alpha$ -carbyne. In *Doklady Earth Sciences*, volume 436, pages 152–154, 2011.

- 
- [94] Y. V. Danilova, T. G. Shumilova, and B. S. Danilov. Mineralogical and geochemical features of graphitized rocks in the Chernorudka-Barakchin tectonic zone. *Geology of Ore Deposits*, 49(8) :776–783, 2007.
- [95] G. Zhang. Tubular graphite cones. *Science*, 300(5618) :472–474, April 2003.
- [96] H. Okuno. *Synthesis and characterization of carbon-based materials*. PhD thesis, Université Catholique de Louvain, 2006.
- [97] K. Ostrikov. Colloquium : Reactive plasmas as a versatile nanofabrication tool. *Reviews of Modern Physics*, 77(2) :489–511, June 2005.
- [98] Z.L. Tsakadze, K. Ostrikov, and S. Xu. Low-temperature assembly of ordered carbon nanotip arrays in low-frequency, high-density inductively coupled plasmas. *Surface and Coatings Technology*, 191(1) :49–53, February 2005.
- [99] Z.L. Tsakadze, I. Levchenko, K. Ostrikov, and S. Xu. Plasma-assisted self-organized growth of uniform carbon nanocone arrays. *Carbon*, 45(10) :2022–2030, September 2007.
- [100] T. A. Laffleur. *Helicon Wave Propagation in Low Diverging Magnetic Fields*. PhD thesis, The Australian National University, 2011.
- [101] F. F. Chen. *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*. Volume 1 : Plasma Physics. Plenum Press, New York, 2nd edition, 1984.
- [102] P. Chabert and N. Braithwaite. *Physics of Radio-Frequency Plasmas*. Cambridge University Press, 2011.
- [103] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg. *Principles of plasma discharges and materials processing*. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., 2nd edition, 2005.
- [104] J.-C. Imbert. *Etude spatio-temporelle d'un procédé de pulvérisation cathodique magnétron à fort degré d'ionisation de la vapeur pulvérisée*. PhD thesis, Université Paris 11, 2006.
- [105] A. Manenschijn, G. C. A. M. Janssen, E. van der Drift, and S. Radelaar. Measurement of ion impact energy and ion flux at the rf electrode of a parallel plate reactive ion etcher. *Journal of Applied Physics*, 69(3) :1253–1262, February 1991.
- [106] T. Bieber. *Etude expérimentale d'une source plasma RF à configuration hélicon dans le mélange Ar/H<sub>2</sub> : Application à la gravure chimique de surfaces graphitiques dans le cadre des interactions plasma-paroi du divertor d'ITER*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2012.
- [107] M. Sode, T. Schwarz-Selinger, and W. Jacob. Ion chemistry in H<sub>2</sub>-Ar low temperature plasmas. *Journal of Applied Physics*, 114(6) :063302, August 2013.

- 
- [108] M. Sode, T. Schwarz-Selinger, and W. Jacob. Quantitative determination of mass-resolved ion densities in H<sub>2</sub>-Ar inductively coupled radio frequency plasmas. *Journal of Applied Physics*, 113(9) :093304, March 2013.
- [109] J.-S. Yoon, M.-Y. Song, J.-M. Han, S. H. Hwang, W.-S. Chang, B. J. Lee, and Y. Itikawa. Cross sections for electron collisions with hydrogen molecules. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 37(2) :913–931, March 2008.
- [110] A. Yanguas-Gil, J. Cotrino, and L. L. Alves. An update of argon inelastic cross sections for plasma discharges. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38(10) :1588, 2005.
- [111] C. Hopf, A. von Keudell, and W. Jacob. Chemical sputtering of hydrocarbon films by low-energy Ar<sup>+</sup> ion and h atom impact. *Nuclear Fusion*, 42(12) :L27, 2002.
- [112] A. Manhard, T. Schwarz-Selinger, and W. Jacob. Quantification of the deuterium ion fluxes from a plasma source. *Plasma Sources Science and Technology*, 20(1) :015010, February 2011.
- [113] T. A. R. Hansen, J. W. Weber, P. G. J. Colsters, D. M. H. G. Mestrom, M. C. M. van de Sanden, and R. Engeln. Synergistic etch rates during low-energetic plasma etching of hydrogenated amorphous carbon. *Journal of Applied Physics*, 112(1) :013302–013302–12, July 2012.
- [114] A. V. Krashennnikov and K. Nordlund. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials. *Journal of Applied Physics*, 107(7) :071301, 2010.
- [115] W. Eckstein, J. Roth, W. Nagel, and R. Dohmen. Sputtering mechanisms near the threshold energy. *Journal of Nuclear Materials*, 328(1) :55–61, June 2004.
- [116] W. Eckstein, J. A. Stephens, R. E. H. Clark, J. W. Davis, A. A. Haasz, E. Vietzke, and Y. Hirooka. Particle induced erosion of Be, C and W in fusion plasmas. part B : Physical sputtering and radiation-enhanced sublimation. *Atomic and plasma-material interaction data for fusion*, 7(B), 2001.
- [117] W. Eckstein, C. Garcia-Rosales, J. Roth, and J. László. Threshold energy for sputtering and its dependence on angle of incidence. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 83(1) :95–109, 1993.
- [118] L. Brewer, P. W. Gilles, and F. A. Jenkins. The vapor pressure and heat of sublimation of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 16(8) :797–807, August 1948.
- [119] X. Lu, M. Yu, H. Huang, and R. S. Ruoff. Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. *Nanotechnology*, 10(3) :269, 1999.

- 
- [120] J. Roth and W. Möller. Mechanism of enhanced sputtering of carbon at temperatures above 1200°C. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 7–8, Part 2 :788–792, March 1985.
- [121] C. Garcia-Rosales. Erosion processes in plasma-wall interactions. *Journal of Nuclear Materials*, 211(3) :202–214, 1994.
- [122] F. Banhart. Irradiation effects in carbon nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, 62(8) :1181–1221, 1999.
- [123] Ç. Ö. Girit, J. C. Meyer, R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, L. Yang, C.-H. Park, M. F. Crommie, M. L. Cohen, and S. G. Louie. Graphene at the edge : stability and dynamics. *Science*, 323(5922) :1705–1708, 2009.
- [124] H. Kang, K. H. Park, C. Kim, B. S. Shim, Seun Kim, and D. W. Moon. Point defect formation on graphite surface induced by ion impact at energies near penetration threshold. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 67(1) :312–315, 1992.
- [125] J. R. Hahn and H. Kang. Spatial distribution of defects generated by hyperthermal Ar<sup>+</sup> impact onto graphite. *Surface Science*, 446(1) :L77–L82, 2000.
- [126] F. Banhart, J. Kotakoski, and A. V. Krasheninnikov. Structural defects in graphene. *ACS Nano*, 5(1) :26–41, January 2011.
- [127] B. Rousseau, H. Estrade-Szwarckopf, A.-L. Thomann, and P. Brault. Stable C-atom displacements on HOPG surface under plasma low-energy argon-ion bombardment. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 77(3/4) :591, August 2003.
- [128] J. Roth. Status of knowledge of chemical erosion of carbon and critical issues for extrapolation to ITER. *Physica Scripta*, T124 :37–43, May 2006.
- [129] A. Horn, A. Schenk, J. Biener, B. Winter, C. Lutterloh, M. Wittmann, and J. Küppers. H atom impact induced chemical erosion reaction at C:H film surfaces. *Chemical physics letters*, 231(2) :193–198, 1994.
- [130] J. Roth and C. Garcia-Rosales. Analytic description of the chemical erosion of graphite by hydrogen ions. *Nuclear Fusion*, 36(12) :1647, 1996.
- [131] B. V. Mech, A. A. Haasz, and J. W. Davis. Model for the chemical erosion of graphite due to low-energy H<sup>+</sup> and D<sup>+</sup> impact. *Journal of Applied Physics*, 84(3) :1655, 1998.
- [132] E. Salonen, K. Nordlund, J. Keinonen, and C. H. Wu. Carbon erosion mechanisms in tokamak divertor materials : insight from molecular dynamics simulations. *Journal of Nuclear Materials*, 290–293 :144–147, March 2001.
- [133] A. von Keudell and W. Jacob. Elementary processes in plasma–surface interaction : H-atom and ion-induced chemisorption of methyl on hydrocarbon film surfaces. *Progress in Surface Science*, 76(1) :21–54, September 2004.

- 
- [134] M. Wittmann and J. Küppers. A model of hydrogen impact induced chemical erosion of carbon based on elementary reaction steps. *Journal of Nuclear Materials*, 227(3) :186–194, 1996.
- [135] E. Salonen, K. Nordlund, J. Keinonen, and C. H. Wu. Swift chemical sputtering of amorphous hydrogenated carbon. *Physical Review B*, 63(19) :195415, 2001.
- [136] Y. Takeguchi, M. Kyo, Y. Uesugi, Y. Tanaka, and S. Masuzaki. Erosion and dust formation of graphite materials under low-energy and high-flux atomic hydrogen irradiation. *Physica Scripta*, 2009(T138) :014056, December 2009.
- [137] K. Bystrov, T. W. Morgan, I. Tanyeli, G. De Temmerman, and M. C. M. van de Sanden. Chemical sputtering of graphite by low temperature nitrogen plasmas at various substrate temperatures and ion flux densities. *Journal of Applied Physics*, 114(13) :133301, October 2013.
- [138] K. Bystrov, L. van der Vegt, G. De Temmerman, C. Arnas, and L. Marot. Reorganization of graphite surfaces into carbon micro-and nanoparticles under high flux hydrogen plasma bombardment. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 31(1) :011303–011303, 2013.
- [139] Y. Takeguchi, M. Kyo, Y. Uesugi, Y. Tanaka, and S. Masuzaki. Study of carbon dust formation and their structure using inductively coupled plasmas under high atomic hydrogen irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 390-391 :188–191, June 2009.
- [140] N. Plihon, C. S. Corr, P. Chabert, and J.-L. Raimbault. Periodic formation and propagation of double layers in the expanding chamber of an inductive discharge operating in Ar/SF<sub>6</sub> mixtures. *Journal of Applied Physics*, 98(2) :023306, July 2005.
- [141] T. Lafleur, C. Charles, and R. W. Boswell. Detailed plasma potential measurements in a radio-frequency expanding plasma obtained from various electrostatic probes. *Physics of Plasmas (1994-present)*, 16(4) :044510, April 2009.
- [142] R. W. Boswell. Plasma production using a standing helicon wave. *Physics Letters A*, 33(7) :457–458, 1970.
- [143] K.-K. Chi, T. E. Sheridan, and R. W. Boswell. Resonant cavity modes of a bounded helicon discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 8(3) :421, 1999.
- [144] D. D. Blackwell, T. G. Madziwa, D. Arnush, and F. F. Chen. Evidence for Trivelpiece-Gould modes in a helicon discharge. *Physical Review Letters*, 88(14) :145002–145002, 2002.
- [145] F. F. Chen. Permanent magnet helicon source for ion propulsion. *Plasma Science, IEEE Transactions on*, 36(5) :2095–2110, 2008.

- 
- [146] R. W. Boswell and F. F. Chen. Helicons-the early years. *Plasma Science, IEEE Transactions on*, 25(6) :1229–1244, 1997.
- [147] F. F. Chen and J. P. Chang. *Lecture notes on principles of plasma processing*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003.
- [148] P. Belenguer and J. P. Boeuf. Transition between different regimes of rf glow discharges. *Physical Review A*, 41(8) :4447–4459, April 1990.
- [149] O. A. Popov and V. A. Godyak. Power dissipated in low-pressure radio-frequency discharge plasmas. *Journal of applied physics*, 57(1) :53–58, 1985.
- [150] K. Suzuki, K. Nakamura, H. Ohkubo, and H. Sugai. Power transfer efficiency and mode jump in an inductive RF discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 7(1) :13–20, February 1998.
- [151] G. Sato, W. Oohara, and R. Hatakeyama. Experimental characterization of a density peak at low magnetic fields in a helicon plasma source. *Plasma Sources Science and Technology*, 16(4) :734, November 2007.
- [152] S. M. Tysk, C. M. Denning, J. E. Scharer, and K. Akhtar. Optical, wave measurements, and modeling of helicon plasmas for a wide range of magnetic fields. *Physics of Plasmas (1994-present)*, 11(3) :878–887, 2004.
- [153] A. G. Lynn, M. Gilmore, C. Watts, J. Herrea, R. Kelly, S. Will, S. Xie, L. Yan, and Y. Zhang. The HelCat dual-source plasma device. *Review of Scientific Instruments*, 80(10) :103501, October 2009.
- [154] F. F. Chen and R. W. Boswell. Helicons-the past decade. *Plasma Science, IEEE Transactions on*, 25(6) :1245–1257, 1997.
- [155] D. Arnush. The role of trivelpiece–gould waves in antenna coupling to helicon waves. *Physics of Plasmas (1994-present)*, 7(7) :3042–3050, 2000.
- [156] N. Plihon. *Stabilité et structure électrique d’une décharge inductive en gaz électro-négatif*. PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2006.
- [157] I. D. Sudit and R. C. Woods. A study of the accuracy of various langmuir probe theories. *Journal of Applied Physics*, 76(8) :4488, October 1994.
- [158] Robert L. Merlino. Understanding langmuir probe current-voltage characteristics. *American Journal of Physics*, 75(12) :1078, 2007.
- [159] Francis F. Chen. Langmuir probe diagnostics, 2003. <http://www.ee.ucla.edu/~ffchen/Publs/Chen210R.pdf>.
- [160] Scientific Systems. SmartProbe user manual. <http://www.scisys.com/langmuir.cfm>.

- 
- [161] E. Passoth, P. Kudrna, C. Csambal, J. F. Behnke, M. Tichý, and V. Helbig. An experimental study of plasma density determination by a cylindrical langmuir probe at different pressures and magnetic fields in a cylindrical magnetron discharge in heavy rare gases. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 30(12) :1763, June 1997.
- [162] V. A. Godyak and V. I. Demidov. Probe measurements of electron-energy distributions in plasmas : what can we measure and how can we achieve reliable results? *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(23) :233001, June 2011.
- [163] C. Vitelaru. *Caractérisation du procédé plasma de pulvérisation cathodique magnétron à ionisation additionnelle pour la synthèse de couches minces*. PhD thesis, Université Paris 11, 2011.
- [164] Toptica Photonics. Toptica : Research grade diode lasers. [http://www.toptica.com/products/research\\_grade\\_diode\\_lasers.html](http://www.toptica.com/products/research_grade_diode_lasers.html).
- [165] H. Katori and F. Shimizu. Lifetime measurement of the  $1s^5$  metastable state of argon and krypton with a magneto-optical trap. *Physical Review Letters*, 70(23) :3545–3548, June 1993.
- [166] C. Vitelaru, D. Lundin, G. D. Stancu, N. Brenning, J. Bretagne, and T. Minea. Argon metastables in HiPIMS : time-resolved tunable diode-laser diagnostics. *Plasma Sources Science and Technology*, 21(2) :025010, April 2012.
- [167] H. Paqueton and J. Ruste. Microscopie électronique à balayage : Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, (P865v2), 2006.
- [168] H. Paqueton and J. Ruste. Microscopie électronique à balayage : images, applications et développements. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, (P866), 2006.
- [169] M. Karlik and B. Jouffrey. Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) : Microscope, échantillons et diffraction. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, (M4134), 2008.
- [170] P. Michel. Diffraction des électrons. *Techniques de l'ingénieur. Etudes de structure*, (P1085), 1990.
- [171] J. Ghanbaja. Microscopie électronique à transmission et ses techniques d'analyses, 2008. <http://www.scmem.uhp-nancy.fr/>.
- [172] I. Cameán, A. B. García, I. Suelves, J. L. Pinilla, M. J. Lázaro, R. Moliner, and J.-N. Rouzaud. Influence of the inherent metal species on the graphitization of methane-based carbon nanofibers. *Carbon*, 50(15) :5387–5394, 2012.
- [173] D. B. Williams and C. B. Carter. *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science*. Springer, New York ; London, 2009.

- 
- [174] R. W. G. Wyckoff. Crystal structures 1 (7–83). *American Mineralogist Crystal Structure Database*, 1963.
- [175] B. W. Smith and D. E. Luzzi. Electron irradiation effects in single wall carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 90(7) :3509–3515, 2001.
- [176] J. C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, and A. Zettl. Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes. *Nano Letters*, 8(11) :3582–3586, November 2008.
- [177] T. Evans and P. F. James. A study of the transformation of diamond to graphite. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 277(1369) :260–269, January 1964.
- [178] J. Campos-Delgado, Y.A. Kim, T. Hayashi, A. Morelos-Gómez, M. Hofmann, H. Muramatsu, M. Endo, H. Terrones, R.D. Shull, M.S. Dresselhaus, and M. Terrones. Thermal stability studies of CVD-grown graphene nanoribbons : Defect annealing and loop formation. *Chemical Physics Letters*, 469(1–3) :177–182, February 2009.
- [179] E. Vietzke. Surface effects on hydrogen release in the plasma edge. *Contributions to Plasma Physics*, 42(6-7) :590–595, November 2002.
- [180] C. O. Reinhold, P. S. Krstic, and S. J. Stuart. Hydrogen reflection in low-energy collisions with amorphous carbon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267(4) :691–694, February 2009.
- [181] E. Despiiau-Pujo, A. Davydova, G. Cunge, L. Delfour, L. Magaud, and D. B. Graves. Elementary processes of H<sub>2</sub> plasma-graphene interaction : A combined molecular dynamics and density functional theory study. *Journal of Applied Physics*, 113(11) :114302, March 2013.
- [182] N. Beverini, G. Genovesi, M. Licchelli, F. Maccarrone, P. Marsili, and F. Strumia. Diagnostic of argon discharges through diode lasers. *Laser Physics*, 8(3) :574–581, 1998.
- [183] T. Kimura and H. Kasugai. Properties of inductively coupled rf Ar/H<sub>2</sub> plasmas : Experiment and global model. *Journal of Applied Physics*, 107(8) :083308, 2010.
- [184] W. Wunderlich. Growth model for plasma-CVD growth of carbon nano-tubes on Ni-sheets. *Diamond and Related Materials*, 16(2) :369–378, 2007.
- [185] R. A. Langley, J. Bohdansky, W. Eckstein, P. Mioduszewski, J. Roth, E. Taglauer, E. W. Thomas, H. Verbeek, and K. L. Wilson. Data compendium for plasma-surface interactions. *Nuclear Fusion*, 24(S1) :S9, 1984.

- 
- [186] Z. Liu, K. Suenaga, P. J. F. Harris, and S. Iijima. Open and closed edges of graphene layers. *Physical Review Letters*, 102(1) :015501, 2009.
- [187] S. Combrié, S. Bansropun, M. Lecomte, O. Parillaud, S. Cassette, H. Benisty, and J. Nagle. Optimization of an inductively coupled plasma etching process of GaInP/GaAs based material for photonic band gap applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 23(4) :1521–1526, 2005.
- [188] M. M. Alkaisi and K. Mohamed. Three-dimensional patterning using ultraviolet nanoimprint lithography. In *Lithography*, pages 571–595. Wang M., INTECH (Croatia), 2010.
- [189] T. Tanabe. Radiation damage of graphite - degradation of material parameters and defect structures. *Physica Scripta*, 1996(T64) :7, January 1996.
- [190] J. Y. Huang, F. Ding, B. I. Yakobson, P. Lu, L. Qi, and J. Li. In situ observation of graphene sublimation and multi-layer edge reconstructions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(25) :10103–10108, June 2009.
- [191] S. Latil and L. Henrard. Charge carriers in few-layer graphene films. *Physical Review Letters*, 97(3) :036803, July 2006.
- [192] X. Glad, L. de Poucques, J. A. Jaszczak, M. Belmahi, J. Ghanbaja, and J. Bougdira. Plasma synthesis of hexagonal-pyramidal graphite hillocks. *Carbon*, 76 :330–340, September 2014.
- [193] A. V. Melechko, V. I. Merkulov, T. E. McKnight, M. A. Guillorn, K. L. Klein, D. H. Lowndes, and M. L. Simpson. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures : Controlled synthesis and directed assembly. *Journal of Applied Physics*, 97(4) :041301, February 2005.
- [194] H. F. Winters and J. W. Coburn. Surface science aspects of etching reactions. *Surface Science Reports*, 14(4–6) :162–269, 1992.
- [195] Y. H. Lee, S. G. Kim, and D. Tománek. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes : an ab initio study. *Physical review letters*, 78(12) :2393, 1997.
- [196] R. A. Serway and R. J. Beichner. *Physics for scientists & engineers, with modern physics*. Saunders College Pub, 1988.
- [197] P. Simonis, C. Goffaux, P. A. Thiry, L. P. Biro, Ph Lambin, and V. Meunier. STM study of a grain boundary in graphite. *Surface Science*, 511(1) :319–322, 2002.
- [198] X. L Peng, Z. H Barber, and T. W Clyne. Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques. *Surface and Coatings Technology*, 138(1) :23–32, April 2001.

- 
- [199] G. Hähner. Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids. *Chemical Society Reviews*, 35(12) :1244–1255, 2006.
- [200] E. Cruz-Silva, A. R. Botello-Méndez, Z. M. Barnett, X Jia, M. S. Dresselhaus, H. Terrones, M. Terrones, B. G. Sumpter, and V. Meunier. Controlling edge morphology in graphene layers using electron irradiation : from sharp atomic edges to coalesced layers forming loops. *Physical Review Letters*, 105(4) :045501, 2010.
- [201] E. Salernitano, T. D. Makris, R. Giorgi, N. Lisi, S. Gagliardi, M. F. De Riccardis, D. Carbone, E. Piscopiello, S. Carta, and G. Conte. Morphology control and field emission characteristics of carbon nanofibers grown by CVD. *Energia, Ambiente e Innovazione*, anno 2012(1) :85–92, 2012.



---

## Synthèse et étude de la formation de pyramides et cônes de graphite par gravure en plasma radiofréquence argon/hydrogène

---

Le carbone présente de nombreuses formes allotropiques, dont le graphite, qui possède une large variété de formes géométriques d'intérêt pour l'industrie. Ce travail de thèse a permis la synthèse d'une nouvelle de ces formes : les pyramides hexagonales. Ces cristaux submicroniques sont créés à partir de substrats de graphite par gravure en plasma radiofréquence (rf) Ar/H<sub>2</sub> basse pression.

Pour comprendre la formation de ces nouveaux cristaux, la caractérisation des plasmas a été effectuée par sondes de Langmuir et absorption résonante laser afin de vérifier la température de surface et d'estimer les flux et énergies des ions. L'évolution temporelle de la gravure a été directement observée en microscopie électronique à balayage (MEB). La gravure chimique (Ar/H<sub>2</sub>) a formé des cônes de graphite à hélices dont les paramètres cristallins et une amorphisation de surface, due à l'hydrogène, ont été révélés par microscopie électronique en transmission (MET). La vitesse de gravure et l'état de surface montrent, en fonction du mélange, une zone de transition caractérisée par l'absence de structures.

La gravure physique (Ar pur) conduit à la création des pyramides hexagonales de graphite. Un modèle de formation de ces cristaux a pu être proposé grâce à une bonne connaissance des différentes conditions plasma et des études poussées de microscopies électroniques sur plusieurs types de substrats. Les analyses MET haute résolution ont montré des boucles fermant les plans de bord du cristal et liées à sa formation. Nous avons également maîtrisé l'état de surface des substrats de graphite hautement orienté (HOPG) en créant une densité homogène de pyramides dont la taille peut être contrôlée.

**Mots clés :** pyramides à base hexagonale de graphite, gravure physique/chimique du carbone, microscopie électronique, interactions plasma-surface, diagnostics plasma, plasma radiofréquence Ar/H<sub>2</sub>.

---

## Study of the formation of graphite cones and hexagonal hillocks by argon/hydrogen radiofrequency plasma etching

---

Carbon occurs as many different allotropic forms. One in particular, graphite, exhibits a remarkable variety of geometrical configurations largely used in industrial applications. This work permitted the synthesis of a novel crystalline form : the hexagonal-pyramidal graphite hillocks. These submicronic structures are created from graphite substrates by low pressure Ar/H<sub>2</sub> radiofrequency (rf) plasma etching.

In order to understand the formation of these new crystals, plasma characterization has been carried out by Langmuir probes and laser absorption spectroscopy to check the surface temperature and estimate the ion fluxes and energies. Etching kinetics has been directly observed by scanning electron microscopy (SEM). Chemical etching processes in pure hydrogen resulted in the creation of helical graphite cones whose crystal parameters and surface amorphisation -due to chemical etching- have been revealed by transmission electron microscopy (TEM). The etching rate and surface topography show, in function of the gas mixture, a transition where no structures are created.

The physical etching in pure argon creates hexagonal-pyramidal graphite hillocks. A formation model of these crystals has been proposed owing to a good knowledge of the different plasma conditions and thorough electron microscopy studies on two kinds of substrates. High resolution MET analyses showed graphene loops closing the edges planes along the crystal facets and related to the structure's formation. We also showed the texturing of the surface of highly ordered graphite (HOPG) by creating a high and homogeneous density of crystals whose size may be controlled.

**Keywords :** Hexagonal-pyramidal graphite hillocks, physical/chemical carbon etching, electron microscopy, plasma-surface interactions, plasma diagnostics, radiofrequency Ar/H<sub>2</sub> plasmas.